



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
DOUTORADO EM FÍSICA

HUGO LEONARDO DE BRITO BUARQUE

**PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE GASOLINAS
A PARTIR DAS SUAS COMPOSIÇÕES**

FORTALEZA,CE
2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

HUGO LEONARDO DE BRITO BUARQUE

**PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE GASOLINAS
A PARTIR DAS SUAS COMPOSIÇÕES**

**Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação
em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito
parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.**

**Orientador: Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho.
Co-orientador: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior.**

**FORTALEZA, CE
2006**

Ficha catalográfica elaborada pelo Bibliotecário Hamilton R. Tabosa CRB-3/888

B931p Buarque, Hugo Leonardo de Brito

Predição de propriedades de gasolinas a partir das suas composições
/ Hugo Leonardo de Brito Buarque
206 f. il. color. enc.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.
Orientador: Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho
Co-orientador: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior
Área de concentração: Física da Matéria Condensada

1. Gasolinas 2. Contribuição de grupos moleculares 3. Redes neurais artificiais I. Costa Filho, Raimundo Nogueira da II. Universidade Federal do Ceará – Curso de Pós-graduação em Física III. Título

CDD 530
CDU 53:665.73

HUGO LEONARDO DE BRITO BUARQUE

**PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE GASOLINAS
A PARTIR DAS SUAS COMPOSIÇÕES**

Tese submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física.

APROVADA EM 10/ 04 / 2006.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Raimundo Nogueira da Costa Filho (Orientador)
Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE

Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior (Orientador)
Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE

Prof. Dr. Murilo Pereira de Almeida
Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE

Prof. Dr. Paulo Roberto Britto Guimarães
Universidade de Salvador, Salvador, BA

Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR

Dedico especialmente esta obra a meus pais, a minha amada esposa, e a meus filhos, que de forma direta ou indireta contribuíram para a elaboração deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, força soberana e criadora de todas as coisas que existem.

Agradeço a toda minha família, não só pela paciência e compreensão a mim dirigida, particularmente nos momentos em que este trabalho me fez ausente e distante, mas também pelo incentivo constante na busca por meus sonhos e ideais.

Agradeço a todos que contribuíram diretamente para que esta tese fosse concluída, dentre eles, os professores Raimundo Nogueira da Costa Filho e Célio Loureiro Cavalcante Júnior, que desde o início me apoiaram e que muitas vezes me motivaram a perseguir este ápice acadêmico, mesmo que algumas vezes com palavras muito duras, mas com certeza necessárias.

Agradeço ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo na UFC (PRH/ANP-31) pelo apoio financeiro e acadêmico prestado a mim durante este trabalho de doutoramento.

Agradeço a todos os amigos e colegas que de alguma forma colaboraram ou me incentivaram na busca pelo sucesso acadêmico e profissional, especialmente aqueles da Pós-Graduação em Física, do Grupo de Pesquisas em Separações por Adsorção e do Centro Federal de Educação Tecnológica do Ceará, e em particular à Mônica pelos valiosos conselhos nos momentos de estresse, aos bolsistas Francisco de Assis e Érika Tatiana na execução de diversos trabalhos experimentais.

Agradeço aos funcionários, alunos e colaboradores vinculados ao Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes da UFC pelas discussões e auxílios prestados na condução deste estudo.

Agradeço aos colegas professores e pesquisadores da Rede de Combustíveis e Lubrificantes (RECOL-N/NE) pelas inúmeras discussões e colaborações sobre o tema deste trabalho de doutoramento.

E, especialmente, eu agradeço à minha amada esposa, Neuma, que não somente alicerça minha vida, mas sempre torce e contribui para o meu sucesso.

*“Amai a Deus sobre todas as coisas e ao teu próximo como a ti mesmo.”
Jesus Cristo (0-33 d.C.)*

RESUMO

As gasolinas comerciais são normalmente produzidas a partir de combinações de frações oriundas da destilação do petróleo ou de outros processos petroquímicos e de refino e realizadas de modo a atender uma variedade de especificações legais e ambientais, com o mínimo de custo possível. A qualidade para o uso e comercialização de uma gasolina é avaliada através de certas características especificadas por leis e normas governamentais. Estas características são normalmente determinadas por diferentes metodologias e técnicas experimentais, haja vista que dependem dos seus constituintes e suas respectivas concentrações com uma complexidade bastante elevada, tornando a formulação da gasolina originada em refinarias e petroquímicas, um procedimento muitas vezes bastante laborioso. O intuito de se prever propriedades de derivados de petróleo a partir de dados de composição é antigo e vem crescendo em importância nos últimos anos. Métodos de contribuição de grupos têm sido utilizados ao longo das últimas décadas para prever propriedades de compostos orgânicos puros e alguns parâmetros de misturas (e.g., UNIFAC). Entretanto, a maior parte dos estudos mais recentes utiliza redes neurais artificiais como técnica para previsão de propriedades de combustíveis usando a composição de grupos de compostos ou mesmo de compostos-chave como informação de entrada. A principal vantagem de uma rede neural é sua capacidade de extrair informações gerais e desconhecidas para certa série de dados (treinamento), fornecendo modelos de previsão úteis e rápidos tanto para sistemas lineares como não-lineares. Porém, dada a complexidade e variabilidade dos constituintes das gasolinas, a utilização de redes neurais treinadas para modelar as propriedades destes combustíveis produzidos a partir de uma dada combinação de frações petrolíferas pode não se adequar na previsão das características de gasolinas obtidas a partir de uma outra origem. Neste estudo, métodos de regressão linear múltipla e redes neurais artificiais foram avaliados na correlação e previsão de propriedades de gasolinas a partir de informações de composição obtidas por cromatografia gasosa, como também foi desenvolvida uma metodologia de previsão de propriedades utilizando um método híbrido de redes neurais e contribuição de grupos. O modelo desenvolvido é avaliado e comparado aos demais, mostrando-se bastante promissor para previsão de propriedades de componentes puros e misturas mais complexas.

Palavras-chave: gasolinas, contribuição de grupos, redes neurais artificiais.

ABSTRACT

Commercial gasolines are normally produced by blending hydrocarbon fractions obtained from the distillation of crude oil or from other petrochemical or refining processes, and carried through in order to comply with a variety of legal and ambient specifications at minimum cost. The quality for the use and commercialization of gasolines is evaluated through certain characteristics specified by governmental regulation. Such characteristics are usually determined by different methodologies and experimental techniques, since those depend on their constituents and their respective concentrations with a high complexity. Thus, blending of gasolines in petrochemical and refining industries is sometimes a very laborious procedure. The prediction of fuel properties from composition data is growing in importance in the last few years. Methods of group contribution have been used in the last decades to predict properties of pure organic compounds and some mixture parameters (e.g., UNIFAC). However, most of the recent studies use artificial neural networks as a technique for prediction for fuel properties using the composition of classes of constituents or key-compounds as input data. The main advantage of a neural network is its capacity to extract general and unknown information for certain series of data (training), supplying useful and fast models for prediction. However, the use of neural networks trained to predict properties of fuels produced from one given combination of petroleum fractions can not be suitable in the prediction of the characteristics of other gasolines produced from other origins due to the complexity and variability of gasoline composition. In this study, methods of multiple linear regression and artificial neural networks have been evaluated in the correlation and prediction of gasoline properties from information of composition obtained by gas chromatography, as well as a methodology for prediction of properties using a hybrid method composed of neural networks and group contribution. The developed model is evaluated and compared to other methods, revealing to be sufficiently promising for prediction of properties of pure components and complex mixtures.

Keywords: gasolines, group contribution, artificial neural networks.

LISTA DE TABELAS

Capítulo II – A Gasolina e suas Características

Tabela II.1 – Maiores reservas provadas de petróleo e gás natural no mundo em 2004	13
Tabela II.2 – Processos de refino de petróleo	19
Tabela II.3 – Derivados de petróleo segundo frações de refino	20
Tabela II.4 – Principais produtos das refinarias brasileiras	21
Tabela II.5 – Principais processos de conversão para produção de gasolinas.....	27
Tabela II.6 – Aditivos usados para melhorar algumas propriedades das gasolinas	29
Tabela II.7 – Características e propriedades correspondentes de combustíveis.....	30
Tabela II.8 – Condições de operação para os métodos MON e RON.....	33
Tabela II.9 – Métodos ASTM para pressão de vapor de derivados de petróleo	34
Tabela II.10 – Detectores usados em cromatografia com fase gasosa.....	44
Tabela II.11 – Comparação de métodos analíticos na análise de combustíveis.....	45
Tabela II.12 – Principais métodos CG aprovados pela ASTM para gasolinas	47
Tabela II.13 – Parâmetros de qualidade das gasolinas comerciais brasileiras.....	49
Tabela II.14 – Características das frações que podem compor a gasolina.....	50

Capítulo IV - Metodologia Experimental

Tabela IV.1 – Número de pontos experimentais compilados	89
Tabela IV.2 – Reagentes utilizados na preparação das soluções.....	90
Tabela IV.3 – Dispersão dos resultados para as análises realizadas	102
Tabela IV.4 – Método cromatográfico desenvolvido para análise das gasolinas comerciais.....	105
Tabela IV.5 – Método Varian® DHA desenvolvido para análise das gasolinas	107
Tabela IV.6 – Tabela de picos de referência usada pelo Varian® DHA nos ensaios	108
Tabela IV.7 – Resultados dos testes de exatidão.....	110
Tabela IV.8 – Dispersão dos resultados para as análises cromatográficas realizadas	111

Capítulo V - Resultados e Discussões

Tabela V.1 – Relação usada neste estudo para determinar o máximo número de nós ocultos a partir do número de padrões de treinamento disponíveis.....	122
Tabela V.2 – Definições dos parâmetros estatísticos usados	123
Tabela V.3 – Parâmetros de avaliação do modelo CGM-RLM para índices de refração.....	126
Tabela V.4 – Parâmetros de avaliação do modelo CGM-RNA para índices de refração.....	126
Tabela V.5 – Coeficientes da regressão linear ao modelo CGM-RLM.....	126
Tabela V.6 – “ <i>Biases</i> ” da camada oculta e da camada de saída no modelo CGM-RNA para índice de refração de componentes puros.....	127

Tabela V.7 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo CGM-RNA para índice de refração de componentes puros.....	128
Tabela V.8 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo CGM-RNA para índice de refração de componentes puros.....	128
Tabela V.9 – Avaliação do modelo CGM-RLM para temperaturas de ebulição.....	130
Tabela V.10 – Avaliação do modelo CGM-RNA para temperaturas de ebulição.....	130
Tabela V.11 – Coeficientes da regressão linear ao modelo CGM-RLM para temperatura normal de ebulição.....	133
Tabela V.12 – “ <i>Biases</i> ” da camada oculta e da camada de saída no modelo CGM-RNA para temperatura normal de ebulição de componentes puros.....	133
Tabela V.13 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo CGM-RNA para temperatura normal de ebulição de componentes puros.....	133
Tabela V.14 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo CGM-RNA para temperatura normal de ebulição de componentes puros.....	133
Tabela V.15 – Comparação de diversos modelos na correlação de temperaturas de ebulição de compostos orgânicos.....	133
Tabela V.16 – Avaliação do modelo CGM-RLM para temperaturas de fusão.....	134
Tabela V.17 – Avaliação do modelo CGM-RNA para temperaturas de fusão.....	134
Tabela V.18 – Coeficientes da regressão linear ao modelo CGM-RLM para temperatura normal de fusão.....	136
Tabela V.19 – “ <i>Biases</i> ” da camada oculta e da camada de saída no modelo CGM-RNA para temperatura normal de fusão de componentes puros.....	136
Tabela V.20 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo CGM-RNA para temperatura normal de fusão de componentes puros.....	136
Tabela V.21 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo CGM-RNA para temperatura normal de fusão de componentes puros.....	137
Tabela V.22 – Comparação de diversos modelos na correlação de temperaturas de fusão de compostos orgânicos.....	137
Tabela V.23 – Avaliação do modelo CGM-RLM para densidade relativa a 20°C.....	138
Tabela V.24 – Avaliação do modelo CGM-RNA para densidade relativa a 20°C.....	138
Tabela V.25 – Coeficientes da regressão linear ao modelo CGM-RLM para densidades relativas a 20°C.....	140
Tabela V.26 – “ <i>Biases</i> ” da camada oculta e da camada de saída no modelo CGM-RNA para densidades relativas a 20°C de componentes puros.....	140
Tabela V.27 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo CGM-RNA para densidades relativas a 20°C de componentes puros.....	140
Tabela V.28 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo CGM-RNA para densidades relativas a 20°C de componentes puros.....	140
Tabela V.29 – Parâmetros de avaliação do modelo CGM-RLM para MON.....	141
Tabela V.30 – Parâmetros de avaliação do modelo CGM-RNA para MON.....	141
Tabela V.31 – Coeficientes da regressão linear ao modelo CGM-RLM para números de octano motor (MON).....	142
Tabela V.32 – “ <i>Biases</i> ” da camada oculta e da camada de saída no modelo CGM-RNA para números de octano motor (MON) de componentes puros.....	142
Tabela V.33 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo CGM-RNA para números de octano motor (MON).....	142

Tabela V.34 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo CGM-RNA para números de octano motor (MON) de componentes puros	142
Tabela V.35 – Avaliação do modelo PIANO-RLM para densidade relativa a 20°C de gasolinas comerciais brasileiras	145
Tabela V.36 – Avaliação do modelo PIANO-RNA para densidade relativa a 20°C de gasolinas comerciais brasileiras	145
Tabela V.37 – Coeficientes da regressão linear ao modelo PIANO-RLM para densidades relativas a 20°C de gasolinas comerciais	147
Tabela V.38 – “ <i>Biases</i> ” da camada oculta e da camada de saída no modelo PIANO-RNA para densidades relativas a 20°C de gasolinas comerciais	147
Tabela V.39 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo PIANO-RNA para densidades relativas a 20°C de componentes puros.....	147
Tabela V.40 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo PIANO-RNA para densidades relativas a 20°C de componentes puros.....	147
Tabela V.41 – Predição da densidade a 20°C de misturas a partir de dados de componentes puros usando o modelo CGM-RNA.....	148
Tabela V.42 – Correlação e predição da densidade a 20°C de misturas a partir de dados de componentes puros e misturas binárias e quaternárias usando CGM-RNA	150
Tabela V.43 – Avaliação do modelo CGM-RNA para densidade relativa a 20°C de hidrocarbonetos, álcoois e suas misturas	152
Tabela V.44 – Correlação e predição da densidade a 20°C de misturas a partir de dados de componentes puros e misturas multicomponentes usando o modelo CGM-RNA obtido no segundo ciclo de validação	153
Tabela V.45 – Correlação e predição da densidade a 20°C de misturas a partir de dados de componentes puros e misturas multicomponentes usando o modelo CGM-RNA obtido no primeiro ciclo de validação	153
Tabela V.46 – Correlação e predição da densidade a 20°C de misturas a partir de dados de componentes puros e misturas multicomponentes usando o modelo CGM-RNA obtido no terceiro ciclo de validação	154
Tabela V.47 – “ <i>Biases</i> ” da camada oculta e da camada de saída no modelo CGM-RNA para densidades relativas a 20°C de hidrocarbonetos, álcoois e suas misturas	154
Tabela V.48 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo CGM-RNA para densidades relativas a 20°C de hidrocarbonetos, álcoois e suas misturas.....	154
Tabela V.49 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo CGM-RNA para densidades relativas a 20°C de hidrocarbonetos, álcoois e suas misturas.....	155
Tabela V.50 – Avaliação do modelo PIANO-RLM para PVR de gasolinas comerciais	158
Tabela V.51 – Avaliação do modelo PIANO-RNA para PVR de gasolinas comerciais	158
Tabela V.52 – Coeficientes da regressão linear ao modelo PIANO-RLM para pressões de vapor de gasolinas comerciais	158
Tabela V.53 – “ <i>Biases</i> ” da camada oculta e da camada de saída no modelo PIANO-RNA para PVR de gasolinas comerciais	158
Tabela V.54 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo PIANO-RNA para PVR de gasolinas comerciais	159
Tabela V.55 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo PIANO-RNA para PVR de gasolinas de gasolinas comerciais	159
Tabela V.56 – Avaliação do modelo CGM-RNA para correlação e predição de PVR de hidrocarbonetos, álcoois e suas misturas	161

Tabela V.57 – “ <i>Biases</i> ” da camada oculta e da camada de saída no modelo CGM-RNA para PVR de hidrocarbonetos, álcoois e misturas.....	162
Tabela V.58 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo CGM-RNA para PVR de hidrocarbonetos, álcoois e misturas	162
Tabela V.59 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo PIANO-RNA para PVR de hidrocarbonetos, álcoois e misturas	162
Tabela V.60 – Valores mínimos e máximos para pontos da curva de destilação ASTM das gasolinas comerciais estudadas	164
Tabela V.61 – Avaliação do modelo PIANO-RLM para T10 de gasolinas comerciais	165
Tabela V.62 – Avaliação do modelo PIANO-RNA para T10 de gasolinas comerciais	165
Tabela V.63 – Avaliação do modelo PIANO-RLM para T50 de gasolinas comerciais	165
Tabela V.64 – Avaliação do modelo PIANO-RNA para T50 de gasolinas comerciais	165
Tabela V.65 – Avaliação do modelo PIANO-RLM para T90 de gasolinas comerciais	165
Tabela V.66 – Avaliação do modelo PIANO-RNA para T90 de gasolinas comerciais	166
Tabela V.67 – Avaliação do modelo PIANO-RLM para PFE de gasolinas comerciais	166
Tabela V.68 – Avaliação do modelo PIANO-RNA para PFE de gasolinas comerciais	166
Tabela V.69 – Coeficientes da regressão linear ao modelo PIANO-RLM para os pontos da curva de destilação ASTM avaliados	169
Tabela V.70 – “ <i>Biases</i> ” da camada oculta e da camada de saída no modelo PIANO-RNA para os pontos da curva de destilação ASTM avaliados	166
Tabela V.71 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo PIANO-RNA para PVR de gasolinas comerciais	170
Tabela V.72 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo PIANO-RNA para PVR de gasolinas de gasolinas comerciais	171
Tabela V.73 – Avaliação do modelo PIANO-RLM para MON de gasolinas comerciais	172
Tabela V.74 – Avaliação do modelo PIANO-RNA para MON de gasolinas comerciais	172
Tabela V.75 – Avaliação do modelo PIANO-RLM para RON de gasolinas comerciais	172
Tabela V.76 – Avaliação do modelo PIANO-RNA para RON de gasolinas comerciais	172
Tabela V.77 – Coeficientes da regressão linear ao modelo PIANO-RLM para a octanagem das gasolinas comerciais estudadas	174
Tabela V.78 – “ <i>Biases</i> ” da camada oculta e da camada de saída no modelo PIANO-RNA para MON e RON de gasolinas comerciais	174
Tabela V.79 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo PIANO-RNA para MON e RON de gasolinas comerciais	175
Tabela V.80 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo PIANO-RNA para MON e RON de gasolinas comerciais	175

Apêndices

Tabela A.1 – Composições mássicas e propriedades de misturas binárias de hidrocarbonetos e álcoois	199
Tabela A.2 – Composições mássicas e propriedades de misturas quaternárias de hidrocarbonetos e etanol.....	199
Tabela A.3 – Composições mássicas e propriedades de misturas quaternárias de hidrocarbonetos e etanol.....	200

LISTA DE FIGURAS

Capítulo II – A Gasolina e suas Características

Figura II.1 – Consumo mundial de energia de 1980 a 2003.....	8
Figura II.2 – Produção mundial de energia no ano de 2003.....	8
Figura II.3 – Consumo e Produção Brasileira de Energia no Ano de 2003.....	9
Figura II.4 – Acumulação de petróleo em uma formação rochosa sedimentar	12
Figura II.5 – Reservas provadas de petróleo no Brasil em 2004.....	13
Figura II.6 – Esquema dos processos iniciais do refino de petróleo	18
Figura II.7 – Localização geográfica das refinarias brasileiras	21
Figura II.8 – Participação das refinarias no refino de petróleo no Brasil no ano de 2004	22
Figura II.9 – Volume de óleo refinado e capacidade de refino, segundo refinarias, em 2004	22
Figura II.10 – Investimentos projetados pela Petrobras no refino brasileiro.....	23
Figura II.11 – Evolução da produção de derivados petrolíferos no Brasil, 1995-2004	25
Figura II.12 - Evolução da dependência externa de petróleo e derivados no Brasil, 1995-2004.....	25
Figura II.13 – Perfil brasileiro de produção de combustíveis, em 2004.....	26
Figura II.14 – Curva de destilação ilustrativa para uma gasolina comercial.....	35
Figura II.15 – Pressões de vapor de gasool obtidas por Pumphrey, Brand e Scheller (2000).....	38
Figura II.16 – Efeitos da adição de etanol sobre a curva de destilação ASTM de gasolinas.....	39
Figura II.17 – Diagrama esquemático de um sistema GC-DIC	42
Figura II.18 – Teor de AEAC na gasolina tipo C brasileira, no período de 1998 a 2006.....	50

Capítulo III – Modelos de Predição de Propriedades

Figura III.1 – Ilustração de um neurônio humano	62
Figura III.2 – Modelos de neurônio: (a) biológico; (b) artificial	63
Figura III.3 – gráfico de uma função sigmoïdal	65
Figura III.4 – gráfico de uma função de base radial.....	65
Figura III.5 – Rede neural totalmente conectada.....	66
Figura III.6 – Rede neural em camadas acíclica.....	67
Figura III.7 – Rede neural em camadas cíclica.....	67
Figura III.8 – Rede neural <i>feedforward</i>	68
Figura III.9 – Algoritmo de retropropagação de erros	73
Figura III.10 – Ilustração da validação cruzada através da técnica da parada antecipada.....	76
Figura III.11 – Grupos moleculares de contribuição utilizados neste estudo	86
Figura III.12 – Ilustração gráfica de uma forma possível do modelo CGM-RNA.....	87

Capítulo IV - Metodologia Experimental

Figura IV.1 – Divisão em Regiões dos Postos Revendedores no Estado do Ceará.....	92
Figura IV.2 – Engradado especial para transporte das amostras coletadas de combustíveis.....	94
Figura IV.3 – Determinação experimental do teor de AEAC em gasolinas comerciais.....	96
Figura IV.4 – Densímetro automático Anton Paar DMA 4500	96
Figura IV.5 – Destiladores de derivados do petróleo utilizados na destilação ASTM	98
Figura IV.6 – Aparelho para determinação da pressão de vapor Reid.....	99
Figura IV.7 – Analisador portátil GS1000 da PETROSPEC	100
Figura IV.8 – Motor CFR instalado no SENAI/CETIND	101
Figura IV.9 – GC-FID-MS utilizado para determinação composicional das gasolinas	104
Figura IV.10 – Cromatograma típico das gasolinas brasileiras do tipo C.....	106
Figura IV.11 – Comparação dos resultados de teor de etanol	113

Capítulo V - Resultados e Discussões

Figura V.1 – Distribuição média dos tipos de compostos presentes nas gasolinas analisadas, em percentuais mássicos, incluindo teor de compostos não-identificados (NI), para os meses de 03/2003 e 06/2004	115
Figura V.2 – Distribuição média dos tipos de hidrocarbonetos presentes nas gasolinas analisadas, em percentuais mássicos, excluindo o teor de compostos não-identificados	117
Figura V.3 – Distribuição média dos tipos de compostos presentes nas gasolinas estudadas, incluindo teor de compostos não-identificados	117
Figura V.4 – Distribuição mássica de hidrocarbonetos por tipo e número de carbonos para as gasolinas estudadas, incluindo teor de compostos não-identificados	118
Figura V.5 – Esquema ilustrativo da RNA obtida para a predição de índices de refração de hidrocarbonetos e álcoois	127
Figura V.6 – Índices de refração estimados pela CGM-RLM versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste	129
Figura V.7 – Índices de refração estimados pela CGM-RNA versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste	129
Figura V.8 – Pontos de ebulição estimados pela CGM-RLM versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste	132
Figura V.9 – Pontos de ebulição estimados pela CGM-RNA versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste	132
Figura V.10 – Pontos de fusão estimados pela CGM-RLM versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.....	135
Figura V.11 – Pontos de fusão estimados pela CGM-RNA versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.....	135
Figura V.12 – Densidades estimadas através da CGM-RLM versus observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste	139
Figura V.13 – Densidades estimadas através da GCM-RNA versus observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste	139
Figura V.14 – MON estimados pela CGM-RLM versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.....	143
Figura V.15 – MON estimados através da GCM-RNA versus observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.....	143

Figura V.16 – Esquema ilustrativo da RNA obtida para a predição de densidades de gasolinas comerciais a partir da composição PIANOx.....	145
Figura V.17 – Densidades estimadas através da PIANO-RLM versus observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.....	146
Figura V.18 – Densidades estimadas através da PIANO-RNA versus observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.....	146
Figura V.19 – Predição das densidades a 20°C de misturas binárias e quaternárias de hidrocarbonetos e álcoois a partir de dados de componentes puros usando CGM-RNA.....	148
Figura V.20 – Predição das densidades a 20°C de gasolinas comerciais brasileiras a partir de dados de componentes puros usando CGM-RNA.....	149
Figura V.21 – Correlação e predição das densidades a 20°C de hidrocarbonetos e álcoois a partir de dados dos componentes puros e misturas binárias usando CGM-RNA.....	151
Figura V.22 – Correlação e predição das densidades a 20°C de misturas de hidrocarbonetos e álcoois a partir de dados dos componentes puros e misturas binárias usando CGM-RNA.....	151
Figura V.23 – Correlação e predição das densidades a 20°C de gasolinas comerciais brasileiras a partir de dados dos componentes puros e misturas binárias usando CGM-RNA.....	152
Figura V.24 – densidades relativas a 20°C estimadas pela CGM-RNA a partir de dados de componentes puros e misturas versus densidades observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.....	155
Figura V.25 – Correlação e predição das densidades a 20°C de hidrocarbonetos e álcoois a partir de dados de componentes puros e misturas, inclusive gasolinas, usando CGM-RNA.....	156
Figura V.26 – Correlação e predição das densidades a 20°C de misturas de hidrocarbonetos e álcoois a partir de dados de componentes puros e misturas, inclusive gasolinas, usando CGM-RNA.....	156
Figura V.27 – Correlação e predição das densidades a 20°C de gasolinas comerciais brasileiras a partir de dados dos componentes puros e misturas, inclusive gasolinas, usando CGM-RNA.....	157
Figura V.28 – PVR estimadas através da PIANO-RLM versus observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.....	159
Figura V.29 – PVR estimadas através da PIANO-RNA versus observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.....	160
Figura V.30 – Esquema ilustrativo da RNA obtida para a predição de PVR de hidrocarbonetos, álcoois e gasolinas comerciais usando CGM-RNA.....	161
Figura V.31 – PVR estimadas através do CGM-RNA versus PVR observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.....	163
Figura V.32 – Correlação e predição das PVR de gasolinas comerciais brasileiras a partir de dados dos componentes puros e misturas, inclusive gasolinas, usando CGM-RNA.....	163
Figura V.33 – pontos da destilação ASTM estimados através do PIANO-RLM versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste ...	167
Figura V.34 – pontos da destilação ASTM estimados através do PIANO-RLM versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste ...	167
Figura V.35 – pontos da destilação ASTM estimados através do PIANO-RNA versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste ...	168
Figura V.36 – pontos da destilação ASTM estimados através do PIANO-RNA versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste ...	168
Figura V.37 – MON e RON estimados através da PIANO-RLM versus observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.....	173
Figura V.38 – MON e RON estimados através da PIANO-RNA versus observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.....	174

Apêndices

Figura B.1 – Código-fonte da rotina de treinamento e avaliação das RNA testadas203

SUMÁRIO

Capítulo I – Introdução	1
Capítulo II – A Gasolina e suas Características	6
II.1. O Petróleo	7
II.1.1. A Origem do Petróleo.....	9
II.1.2. Formação e Acúmulo de Petróleo	11
II.1.3. A Composição do Petróleo	14
II.2. O Refino do Petróleo.....	16
II.2.1. Os Principais Derivados Energéticos do Petróleo	24
II.2.2. Produção de Gasolinas Automotivas.....	26
II.3. Propriedades Físico-Químicas de Gasolinas.....	30
II.3.1. Octanagem.....	31
II.3.2. Pressão de Vapor	33
II.3.3. Destilação	35
II.3.4. Massa Específica e Densidade Relativa.....	36
II.3.5. Teor Alcoólico	37
II.4. Determinação da Composição de Gasolinas por CG/DIC.....	41
II.4.1. A Cromatografia Gasosa.....	41
II.4.2. O Detector por Ionização de Chama	43
II.4.3. Métodos Cromatográficos para Análise de Gasolinas.....	45
II.5. A Gasolina Brasileira.....	48
Capítulo III – Modelos de Predição de Propriedades.....	53
III.1. Modelagem de Propriedades de Combustíveis	54
III.1.1. Modelos Teóricos.....	55
III.1.2. Modelos Empíricos.....	57
III.2. Redes Neurais Artificiais	61
III.2.1. Considerações Iniciais	62
III.2.2. Modelos de Neurônios	63
III.2.3. Arquiteturas de Redes Neurais.....	66
III.2.4. Algoritmos de Treinamento	69
III.2.5. Treinamento por Retropropagação de Erros	71
III.2.6. Generalização de uma RNA	74
III.2.7. Validação Cruzada.....	75
III.2.8. RNA na Predição de Propriedades de Combustíveis.....	77
III.3. Contribuição de Grupos	79
III.3.1. Considerações Iniciais	79
III.3.2. Métodos de Contribuição de Grupos	80
III.4. Modelo Combinado de Contribuição de Grupos e Redes Neurais Artificiais	84

Capítulo IV - Metodologia Experimental	88
IV.1. Obtenção, Seleção e Tratamento dos Dados	89
IV.1.1. Propriedades de Componentes Puros	89
IV.1.2. Propriedades de Misturas Binárias e Quaternárias.....	89
IV.1.3. Propriedades de Gasolinas Comerciais	90
IV.2. Coleta e Preparação das Amostras de Gasolinas.....	91
IV.2.1. Procedimento de Coleta das Gasolinas Comerciais	91
IV.2.2. Transporte e Acondicionamento das Gasolinas Comerciais	94
IV.3. Análises Físico-Químicas	95
IV.3.1. Cor e Aspecto	95
IV.3.2. Teor de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC).....	95
IV.3.3. Massa Específica e Densidade Relativa a 20°C	96
IV.3.4. Destilação ASTM.....	97
IV.3.5. Pressão de Vapor – Método Mini Atmosférico	98
IV.3.6. Teor de Benzeno, Aromáticos e Olefínicos	100
IV.3.7. Octanagem – MON e IAD.....	101
IV.3.8. Calibração dos Equipamentos e Dispersão dos Resultados	102
IV.4. Análise de Composição	103
IV.4.1. Método Cromatográfico	103
IV.4.2. Análise Detalhada de Hidrocarbonetos	106
IV.4.3. Calibração do DHA.....	108
IV.4.4. Validação da Metodologia	110
Capítulo V - Resultados e Discussões	114
V.1. Perfil Composicional das Gasolinas Estudadas	115
V.2. Os Modelos e sua Validação	120
V.2.1. Método dos Mínimos Quadrados	120
V.2.2. Regressão Linear Múltipla.....	120
V.2.3. Rede Neural Artificial	121
V.2.4. Validação e Estatísticas de Avaliação dos Modelos	123
V.3. Predição das Propriedades de Componentes Puros	125
V.3.1. Índice de Refração.....	125
V.3.2. Temperatura de Ebulição	130
V.3.3. Temperatura de Fusão	134
V.3.4. Densidade Relativa.....	138
V.3.5. Número de Octano Motor (MON)	141
V.4. Predição das Propriedades de Misturas.....	144
V.4.1. Densidades	144
V.4.2. Pressão de Vapor Reid.....	157
V.4.3. Curva de Destilação ASTM	164
V.4.4. Octanagem	171
Capítulo VI - Conclusões	176
Capítulo VII - Referências Bibliográficas	180
Apêndices	198

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO.

O mercado brasileiro de combustíveis tem sofrido grandes modificações nos últimos anos com o fim do monopólio estatal da exploração, produção, refino e transporte do petróleo, seus derivados e gás natural, determinado pela “Lei do Petróleo” em 06 de agosto de 1997 (BRASIL, 1997; PRATES, HESTER, FRICKMANN, 2000; BARBEIRA, 2002; WIEDEMANN, D’ÁVILA, AZEVEDO, 2005).

Entre as mudanças, pode ser citada a criação da Agência Nacional do Petróleo (BRASIL, 1998), posteriormente denominada Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que passou a regular e fiscalizar a indústria de petróleo no Brasil, bem como a posterior criação do Plano Nacional de Ciência e Tecnologia de Petróleo e Gás Natural (fundo setorial CTPetro).

O fundo CTPetro veio satisfatoriamente estimular a cadeia produtiva do setor de petróleo e gás natural, com recursos provenientes dos “*royalties*” do petróleo, através de ações para inovação na cadeia, formação e qualificação de recursos humanos e o desenvolvimento de projetos executados pela parceria entre empresas, universidades, instituições de ensino superior e centros de pesquisa do País, visando o aumento da produção e da produtividade, a redução de custos e preços e a melhoria da qualidade dos produtos do setor.

Desde a sua criação, em 1999, diversos editais para financiamento de projetos de pesquisa e desenvolvimento foram lançados pelo CTPetro. Ainda naquele ano foram financiados projetos capazes de fornecer relevante suporte ao desenvolvimento tecnológico do setor. Em 2000, novos projetos foram contratados, entre eles a implantação de laboratórios de pesquisa e monitoramento da qualidade dos combustíveis comercializados no país.

Concomitantemente, as portarias da ANP abriram paulatinamente o mercado, com a permissão de produção de combustíveis pelas petroquímicas, sua importação direta e liberação dos preços nas refinarias. A regulação tornou mais exigente o cadastramento de distribuidoras, tornou obrigatória a compra de combustível na distribuidora que o posto revendedor representa e houve um controle dos solventes hidrocarbonetos comercializados. Além disso, desenvolveu-se um trabalho de monitoramento da qualidade de combustíveis no país (PONTES, 2006).

A qualidade para o uso e comercialização de um combustível tem impacto direto no mercado e é avaliada através de certas características (e.g., volatilidade).

Tais características dependem dos seus constituintes e suas respectivas concentrações com uma complexidade bastante elevada, tornando a formulação de um combustível originado em refinarias, conforme explica Espinosa et al. (1995), um procedimento bastante laborioso. Isto porque combustíveis derivados do petróleo são normalmente combinações de frações oriundas da destilação do petróleo ou de outros processos de refino realizados de modo a atender uma variedade de especificações legais e ambientais, visando o bom funcionamento do motor, a saúde dos que a manipulam e a preservação do meio ambiente, com o mínimo de custo possível (HOBSON, 1984; ESPINOSA et al., 1995; PERKINS, 2000).

Neste novo cenário nacional, a necessidade de atividades de pesquisa no país para o desenvolvimento do setor petróleo tornou-se indiscutível, particularmente pelo fato de que as atividades neste sentido eram realizadas, até então, quase que exclusivamente pelo Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES) e seus parceiros institucionais, algo agora incompatível com um mercado aberto e globalizado.

Verificou-se, após um levantamento bibliográfico e inúmeras discussões com a comunidade científica, que o desenvolvimento de métodos de predição de propriedades de gasolinas e de outros combustíveis comerciais é de grande interesse mundial, não somente pela possível otimização do processo de formulação com tais métodos, como também pela possibilidade de uma caracterização mais rápida e econômica deste combustível.

O intuito de predizer propriedades de derivados de petróleo a partir de dados de composição é antigo e vem crescendo em importância nos últimos anos (ANDRADE, SANCHEZ, SARABIA, 1999; COOKSON, ILIOPOULOS, SMITH, 1995; ESPINOSA et al., 1995; MEUSINGER, 1999; MEUSINGER, MOROS, 2001; MYERS, STOLLSTEIMER, WIMS, 1975; PERKINS, 2000; PUMPHREY, BRAND, SCHELLER, 2000; VAN LEEUWEN, JONKER, GILL, 1994). Muitos dos estudos realizados mais recentemente utilizam redes neurais artificiais (RNA) como técnica de predição de propriedades de combustíveis usando a composição de grupos de compostos ou mesmo de compostos-chave, espectros de infravermelho e ressonância magnética nuclear ou mesmo outras propriedades como dado de entrada (ALBAHRI, RIAZI, ALQATTAN, 2003; CÔCCO, YAMAMOTO, VON MEIEN, 2005; KORRES et al., 2002; YANG et al., 2002).

A principal vantagem de uma rede neural é sua capacidade de extrair informações gerais e desconhecidas para certa série de dados (treinamento), fornecendo modelos de predição úteis e rápidos tanto para sistemas lineares como não-lineares (MEUSINGER, MOROS, 2001; YANG et al., 2002). Porém, dada a complexidade e variabilidade dos constituintes dos combustíveis fósseis, a utilização de redes neurais treinadas para modelar as propriedades destes derivados de petróleo oriundos de certa combinação de frações petrolíferas pode não se adequar na predição das características de derivados obtidos a partir de uma outra origem, particularmente quando os dados de entrada pertencerem a um restrito domínio amostral.

Métodos de contribuição de grupos também têm sido propostos desde meados do século passado (AMBROSE, 1978, 1979; BENSON et al., 1969; CONSTANTINOU, GANI, 1994; CONSTANTINOU, PRICKETT, MAVROVOUNIOTIS, 1993; JOBACK, REID, 1987; KLINCEWICZ, REID, 1984; LYDERSEN, 1955; MARRERO-MOREJÓN, PARDILLO-FONTDEVILA, 1999; WEN, QIANG, 2002a, 2002b) para a predição de propriedades de compostos orgânicos puros ou mesmo na estimação de parâmetros de mistura (FREDENSLUND, JONES, PRAUSNITZ, 1975; KOJIMA, TOCHIGI, 1979).

Observou-se então que um método híbrido entre uma RNA e um modelo de contribuição de grupos poderia ser usado acurada e adequadamente na predição de propriedades de compostos puros e mesmo de misturas mais complexas como é o caso de gasolinas comerciais.

Assim, procurou-se neste trabalho de doutoramento avaliar modelos para correlação e predição de propriedades de componentes puros e misturas, inclusive de gasolinas comerciais, a partir de informações de constituição e composição destas espécies químicas, utilizando-se métodos de regressão linear múltipla e redes neurais artificiais. Um método de predição de propriedades utilizando um modelo de contribuição de grupos combinado com redes neurais artificiais foi ainda desenvolvido e comparado aos outros aqui examinados, mostrando-se bastante promissor para predição de propriedades de componentes puros e misturas mais complexas. Preliminarmente, uma metodologia cromatográfica também foi desenvolvida para obtenção das composições das gasolinas comerciais analisadas.

Logo, os objetivos específicos buscados no desenvolvimento deste trabalho podem ser sintetizados em:

1. desenvolver, implementar e validar uma metodologia cromatográfica para determinar acuradamente as composições de gasolinas comerciais.
2. obter, experimentalmente ou a partir da literatura, dados de composição e propriedades de compostos orgânicos puros, misturas multicomponentes de hidrocarbonetos e oxigenados, mas principalmente de combustíveis fósseis comerciais;
3. levantar na literatura modelos e métodos que relacionem propriedades fundamentais de compostos e misturas complexas (gasolinas comerciais) a partir de seus constituintes e composições;
4. desenvolver um método híbrido entre modelos de contribuição de grupos e redes neurais artificiais para a correlação e predição de propriedades de compostos orgânicos puros, como também para gasolinas comerciais (misturas complexas).
5. avaliar a capacidade correlativa e preditiva dos modelos selecionados a partir da literatura, como também do modelo híbrido desenvolvido.

Destaque-se que o tema desta tese foi ainda inserido num projeto da Rede Cooperativa de Pesquisa em Combustíveis e Lubrificantes do Norte-Nordeste (RECOL-N/NE), rede constituída por várias universidades das regiões Norte e Nordeste do país, dentre elas, a Universidade Federal do Ceará (UFC), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), Universidade Salvador (UNIFACS). O projeto foi submetido, aprovado e contratado no âmbito do Edital CTPetro/CNPq-FINEP 03/2001, o que, crê-se, veio corroborar a importância da matéria ora apresentada e discutida.

CAPÍTULO II

A GASOLINA E SUAS CARACTERÍSTICAS.

II.1. O PETRÓLEO

O petróleo pode ser entendido como uma mistura líquida complexa e variável, de ocorrência natural, formada no subsolo, no decurso de milhões de anos, pela ação de pressões e temperaturas elevadas ou mesmo de materiais radioativos. O óleo cru, como é comumente denominado o petróleo, é constituído predominantemente de hidrocarbonetos, mas também de outros compostos orgânicos em menor proporção, tais como sulfurados, nitrogenados e organometálicos (BAKER, 1980; LONG, SPEIGHT, 1998; PASCHOA, 1997).

O processo que origina o petróleo também origina o gás natural e outros compostos fósseis. Assim, é bastante comum encontrá-los associados com o óleo cru ou dissolvidos nele. De acordo com as características geológicas do local de onde é extraído, o petróleo bruto pode variar quanto à sua composição química e ao seu aspecto, o que torna o seu aproveitamento industrial uma tarefa de difícil generalização, devendo o óleo cru ser previamente especificado para um posterior processamento (BAKER, 1980; PETROBRAS, 2006).

Embora o petróleo venha sendo usado desde a Antigüidade para alguns propósitos rudimentares, tais como a calafetagem de navios, a cimentação de edificações, entre outros, a moderna indústria do petróleo só surgiu em meados do século XIX com a descoberta e subsequente comercialização de petróleo no estado americano da Pensilvânia (LONG, SPEIGHT, 1998; MARINHO JR., 1989).

Desde então, a importância do petróleo na economia mundial tem sido crescente, com o desenvolvimento, a partir do início do século passado, de tecnologias para o seu uso generalizado na produção de derivados combustíveis e petroquímicos, fazendo do óleo cru a maior fonte mundial de energia e de matéria-prima petroquímica. A Figura II.1 ilustra este fato, apresentando o consumo mundial de energia primária por tipo de energia, de 1980 a 2003.

No ano de 2003, o petróleo foi responsável por aproximadamente 46% da energia produzida mundialmente, com uma produção média anual de cerca de 80 milhões de barris por dia. A Figura II.2 apresenta a produção mundial de energia por tipo de origem. Ao final desse mesmo ano, as reservas mundiais provadas de petróleo foram estimadas em um trilhão de barris (USA, 2006).

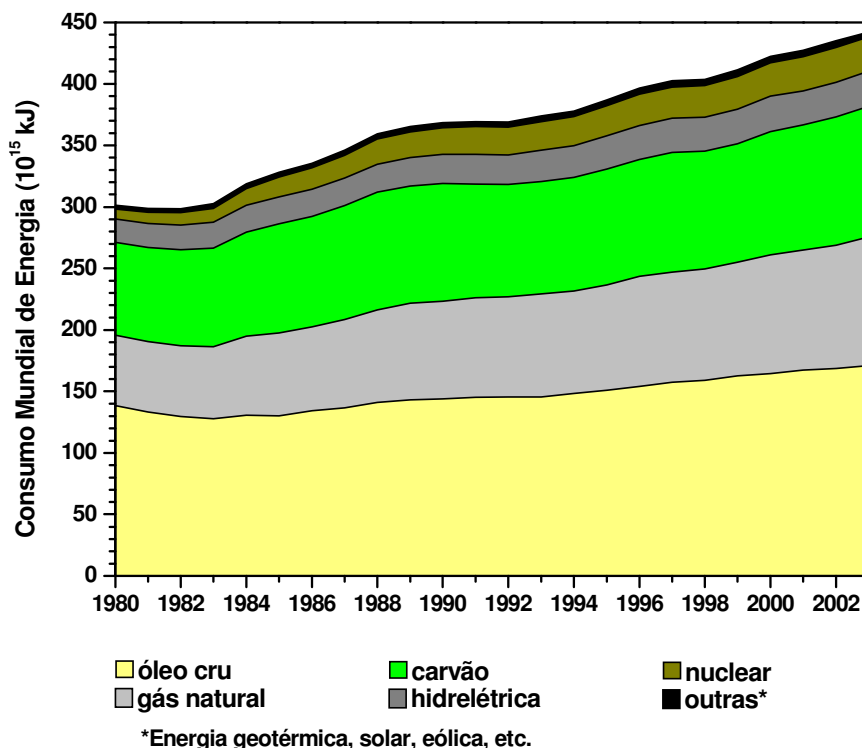


Figura II.1 – Consumo mundial de energia de 1980 a 2003 (USA, 2006).

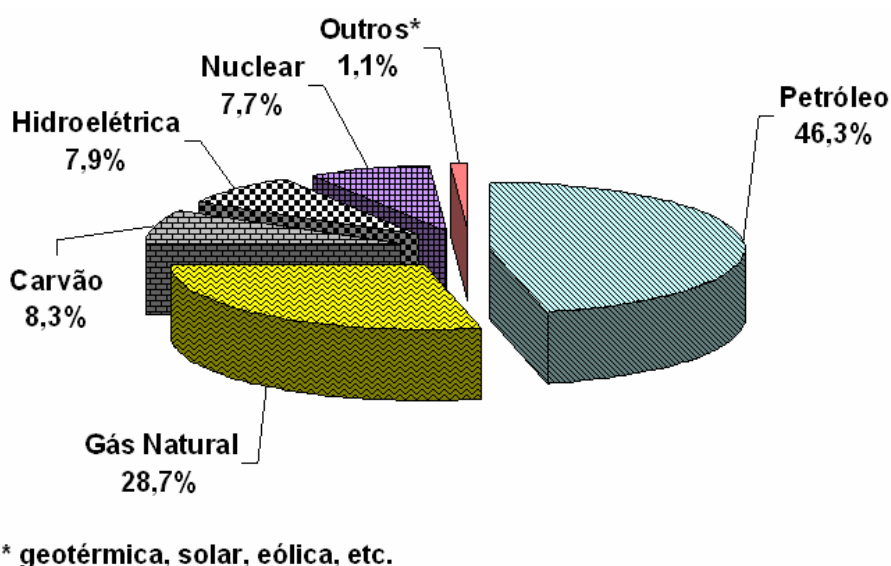


Figura II.2 – Produção mundial de energia no ano de 2003 (USA, 2006).

No Brasil, a primeira acumulação comercial de petróleo só foi descoberta em 1939, na cidade de Lobato, Bahia. Esta descoberta incentivou novas pesquisas na região do Recôncavo Baiano e, a partir de 1941, iniciou-se a produção de petróleo no Campo de Candeias. As descobertas prosseguiram e as atividades de exploração e produção se estenderam aos outros estados brasileiros (MANSOORI, MOHAMED, SCHIOZER, 2001; MARINHO JR., 1989; PETROBRAS, 2006; WILLIAMS, 2000).

Atualmente, o petróleo é responsável por cerca de 46% da energia brasileira produzida. O Brasil possui a segunda maior reserva provada de petróleo da América do Sul, cerca de 11 (onze) bilhões de barris, e uma média de produção, em 2003, superior a 1,8 milhões de barris por dia, contrapondo-se a uma demanda superior e também crescente por consumo de petróleo, com média, em 2003, de cerca de 2,1 milhões de barris por dia, o que explica a importação de 128 milhões barris de petróleo nesse mesmo ano. O país será auto-suficiente na produção de petróleo com a operação da mais nova plataforma da PETROBRAS (P-50) já a partir do primeiro semestre de 2006 (BRASIL, 2006a; PETROBRAS, 2006; USA, 2006). A Figura 3 apresenta o consumo e produção brasileira de energia em 2003, por tipo de energia.

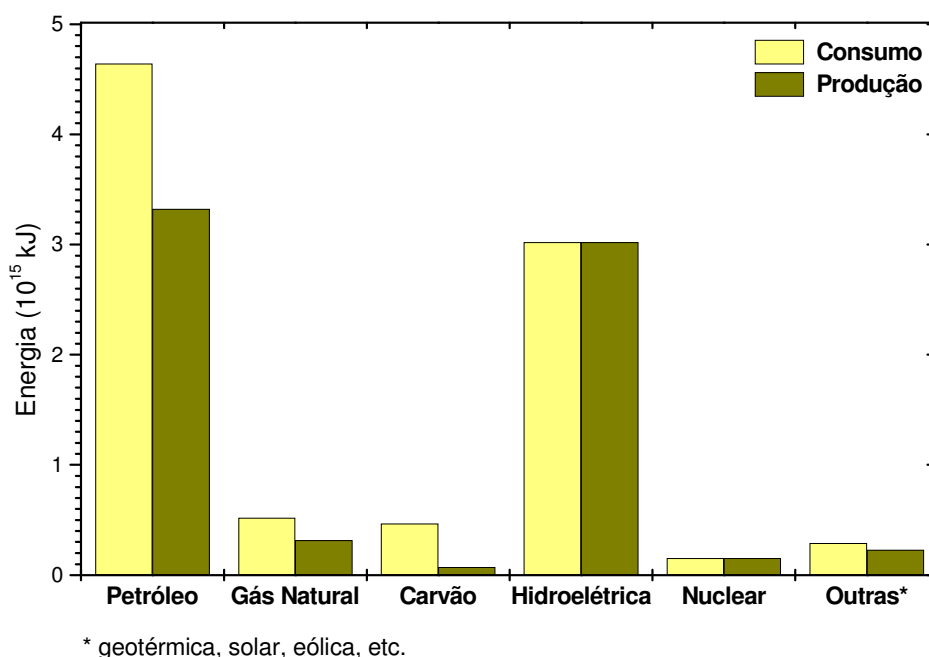


Figura II.3 – Consumo e Produção Brasileira de Energia no Ano de 2003 (USA, 2006).

II.1.1. A ORIGEM DO PETRÓLEO

Os processos combinados que originam o petróleo existente em rochas sedimentares podem ser agrupados em: geração propriamente dita do petróleo (que ocorre na rocha geradora); a migração do óleo cru da rocha geradora para rochas reservatórios; e a maturação e as alterações que modificam a composição do petróleo após seu acúmulo no reservatório (BAKER, 1980). Assim, ao estudar a origem do petróleo deve-se ter em mente o processo desde a geração até o acúmulo no reservatório rochoso.

Embora se saiba que o petróleo é formado nas camadas mais profundas da crosta terrestre, migrando em direção à superfície através de fissuras e camadas porosas até que estagna sob camadas rochosas não porosas, o processo de geração do petróleo tem levado a comunidade científica, desde longa data, a discussões controversas sobre a origem deste produto (BAKER, 1980; LONG, SPEIGHT, 1998). Assim, embora existam várias teorias sobre a origem do petróleo, os dois grupos mais conhecidos são: a teoria inorgânica e a teoria orgânica, esta última bem mais aceita atualmente (VAN DYKE, 1997).

Nos primeiros anos do século passado, era amplamente defendida uma origem inorgânica ou magmática para o petróleo (KRAUSKOPF, 1972; KRAUSKOPF, BIRD, 1995; SELLEY, 1998). Desenvolvida por volta do século XIX, nesta teoria considera-se que o petróleo surgiu juntamente com a formação do sistema solar ou que foi formado posteriormente nas profundezas da Terra. Conforme explicam Krauskopf (1972) e Selley (1998), o metano encontrado em algumas emanções vulcânicas e em inclusões fluidas de rochas ígneas era suposta como indicativa da contínua transpiração deste gás a partir do interior da terra durante os tempos geológicos; pensava-se, então, que o metano, na parte superior da crosta, sofria polimerização, por um processo nunca descrito precisamente, originando hidrocarbonetos de peso molecular mais elevado.

A teoria orgânica ou biogênica considera que o óleo cru e o gás são formados a partir de restos de plantas e animais marinhos soterrados com sedimentos que, durante milhões de anos, devido às elevadas pressões, ausência de ar e altas temperaturas, são convertidos em compostos orgânicos através de um decaimento anaeróbico (KRAUSKOPF, BIRD, 1995; VAN DYKE, 1997).

Diversas objeções sérias à teoria inorgânica, baseadas na Química e na Geologia, reduziram os proponentes desta hipótese a uma pequena minoria. A presença de compostos opticamente ativos em óleos crus, especialmente os alcanos policíclicos, fornecem forte fundamentação para a hipótese biogênica. Os óleos também contêm marcadores biológicos, tais como isoprenóides, porfirinas, esteranos, e muitos outros; e uma relativa abundância de membros de séries orgânicas homólogas, que são compostos com estruturas que podem ser relacionadas a estruturas de organismos vivos. Além disso, a associação íntima do

petróleo com rochas sedimentares formadas em um ambiente aquático, o que sugere uma origem a baixas temperaturas, bem como a ausência de um mecanismo plausível para a polimerização do metano em condições naturais tornam difícil fundamentar a teoria magmática, corroborando uma origem orgânica para o petróleo (BAKER, 1980; KRAUSKOPF, 1972; KRAUSKOPF, BIRD, 1995).

II.1.2. FORMAÇÃO E ACÚMULO DE PETRÓLEO

O entendimento dos eventos que ocorrem para a formação do petróleo pode ser extremamente importante para a compreensão da variação da composição e das propriedades do petróleo (LONG, SPEIGHT, 1998).

Considerando a teoria biogênica, o primeiro passo na formação do petróleo é a diagênese, que consiste na transformação dos materiais orgânicos sedimentares depositados em um material amorfo denominado querogênio, que é insolúvel em ácidos e bases não oxidantes e é constituído principalmente por hidrocarbonetos de cadeias longas e complexas. Com o aumento da pressão e temperatura, o querogênio se altera e a maior parte do óleo cru é formado num processo chamado de catagênese. Durante esta fase as moléculas maiores serão craqueadas, dividindo-se em moléculas menores e mais simples, com um aumento significativo na razão carbono-hidrogênio. No estágio final de formação do petróleo (metagênese), sob condições de elevadas temperaturas e pressões, produz-se gás natural, principalmente na forma de metano, e o carbono residual, na forma de grafite, é deixado na rocha geradora (SELLEY, 1998; TISSOT, 1977).

O petróleo formado é então expelido das rochas geradoras e migra para as rochas adjacentes devido às altas pressões e temperaturas existentes no seio da rocha-fonte. A partir da migração é que o petróleo terá chances de se acumular em um reservatório e formar reservas de interesse econômico. A migração ocorre em dois estágios: o primeiro se caracteriza pela movimentação dos hidrocarbonetos do interior das rochas geradoras e para fora destas; e o segundo se caracteriza pelo movimento do petróleo em direção e para o interior de rochas porosas, permeáveis e capeadas por rochas impermeáveis, denominadas rochas reservatórios.

Numa etapa posterior, denominada acumulação, o processo de migração é interrompido e os hidrocarbonetos vão se acumulando nas rochas reservatórios, devido, principalmente, às falhas estruturais do subsolo ou a variações nas propriedades físicas das rochas. Além disso, nesta configuração geológica ocorrem muitas vezes alterações químicas e físicas no petróleo armazenado (processo de maturação). Por tudo isso, o petróleo não é encontrado em qualquer lugar, mas apenas onde ocorreu essa acumulação de material orgânico, as chamadas bacias sedimentares. Mas, mesmo nessas bacias, as acumulações de petróleo só podem aparecer onde existir uma combinação apropriada de fatores e de rochas de características diferentes.

A Figura II.4 ilustra uma formação rochosa típica de acúmulo de petróleo e gás natural.

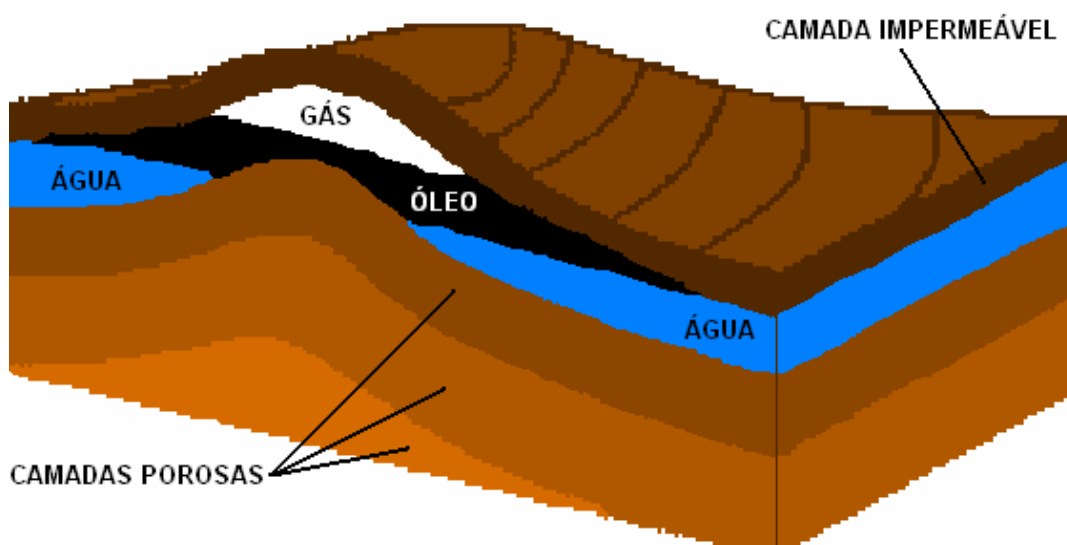


Figura II.4 – Acumulação de petróleo em uma formação rochosa sedimentar.

Condições geológicas tão especiais determinaram a distribuição do petróleo de maneira bastante irregular na superfície terrestre. Existem no mundo alguns pólos reservatórios de petróleo, ou seja, regiões que reuniram características excepcionais para seu aparecimento. O maior exemplo é o Oriente Médio, onde estão cerca de 65% das reservas mundiais de óleo e 40% das de gás natural. A Tabela II.1 mostra, os países que possuem as maiores reservas de óleo e gás natural, a partir de dados computados em dezembro de 2003 pelo Departamento de Energia dos Estados Unidos (USA, 2006).

Tabela II.1 – Maiores reservas provadas de petróleo e gás natural no mundo em 2004 (BRASIL, 2006a).

RESERVAS DE PETRÓLEO*		RESERVAS DE GÁS NATURAL**	
Arábia Saudita	262,7	Rússia	48,00
Irã	132,5	Irã	27,50
Iraque	115,0	Catar	25,78
Coveite	99,0	Arábia Saudita	6,75
Emirados Árabes	97,8	Emirados Árabes	6,06
Venezuela	77,2	Estados Unidos	5,29
Rússia	72,3	Nigéria	5,00
Cazaquistão	39,6	Argélia	4,55
Líbia	39,1	Venezuela	4,22
Nigéria	35,3	Iraque	3,17

* bilhões de barris.

** trilhões de metros cúbicos (m³).

No Brasil, grandes estados, como o Maranhão e o Pará, apesar de possuírem bacias sedimentares e de já terem passado por vários processos exploratórios, ainda têm pouca ou nenhuma reserva de petróleo. A maior parte de nossas reservas (cerca de 80%) está localizada no mar, na Bacia de Campos, em frente ao Estado do Rio de Janeiro, um dos menores do país. Ao final de 2004, as reservas provadas de petróleo alcançavam 11,2 bilhões de barris, com aumento de 6,05% sobre o ano anterior. A Figura II.5 dispõe graficamente as reservas provadas de petróleo, no final do ano de 2004, por localização (terra e mar) e segundo Unidades da Federação (BRASIL, 2006a).

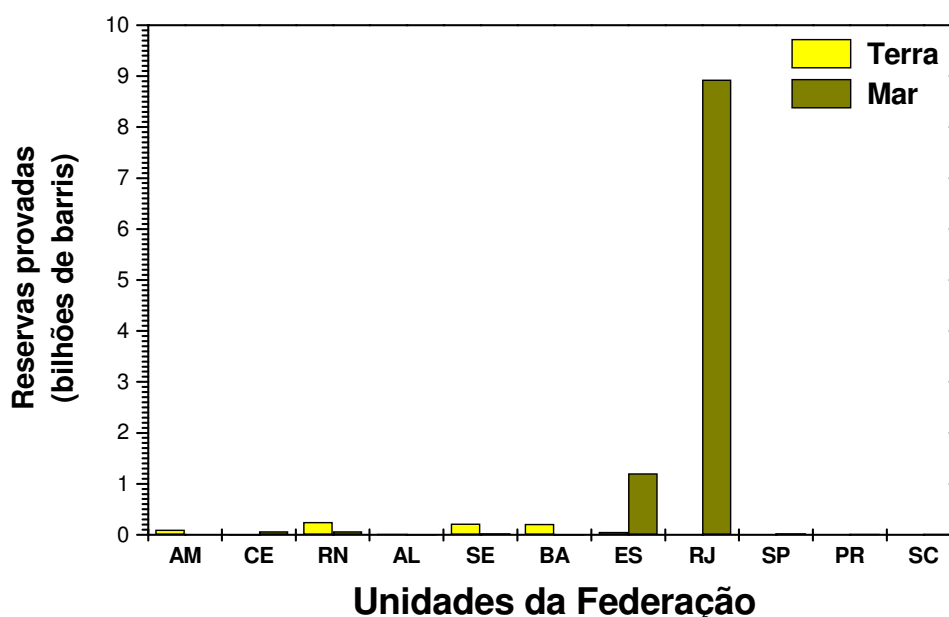


Figura II.5 – Reservas provadas de petróleo no Brasil em 2004.

II.1.3. A COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO

Como já discutido, o petróleo é normalmente aceito como formado pela ação de bactérias anaeróbias e de pressões e temperaturas relativamente altas sobre sedimentos marinhos soterrados (biomassa orgânica) por longos períodos de tempo. Deste modo, as diferenças existentes na composição do petróleo podem ser atribuídas não somente à natureza da biomassa que origina o óleo, mas também à relativa quantidade daqueles precursores e das condições de maturação na formação do petróleo.

Não deve causar surpresa, então, que o petróleo varie em composição de um campo de exploração a outro, de um poço a outro no mesmo campo, e mesmo de um nível a outro no mesmo poço. Assim, o petróleo, devido à sua ampla variedade de composições e propriedades, pode variar em aparência desde um líquido pouco denso e incolor a um óleo quase negro, espesso e viscoso. A sua gravidade específica, a cerca de 15°C, pode variar, correspondentemente, numa faixa de cerca de 750 a 1.000 kg/m³ (LONG, SPEIGHT, 1998).

O óleo cru é primariamente constituído de parafinas, cicloparafinas (naftênicos) e compostos aromáticos, em diferentes proporções, com alguns compostos sulfurados, uma pequena quantidade de nitrogenados e organometálicos, mas quantidades desprezíveis de oxigenados e olefinas (LONG, SPEIGHT, 1998). Por este motivo, os petróleos podem ser classificados em parafínicos, aromáticos, naftênicos ou mistos, segundo a predominância de um destes grupos de compostos (McCAIN JR., 1990). Ressalta-se que os petróleos brasileiros têm sido predominantemente de base parafínica (PETROBRAS, 2006).

Apesar de esta classificação ser usual, a mais comumente usada para o petróleo diz respeito ao seu rendimento e tipos de derivados produzidos por refino. Nesta, os óleos são classificados em leves, médios e pesados. Algumas propriedades físicas gerais são utilizadas para identificação dos petróleos, como densidade relativa e viscosidade. Na comercialização, o ponto predominante e altamente explorado é aquele que se refere ao teor de elementos leves, relacionado à produção de derivados mais rentáveis comercialmente.

O *American Petroleum Institute* (API) resolveu classificar os petróleos de uma maneira que não deixasse dúvidas quanto ao teor de elementos leves, e para tal adotou o grau API. Quanto maior o grau API do óleo cru, menor é a sua densidade relativa, o que equivale a dizer que o óleo é mais leve, portanto mais rico em voláteis (partes leves) e, assim, com maior valor comercial.

Algumas refinarias foram projetadas e instaladas para processarem petróleos leves a médios, enquanto outras, óleos médios a pesados. Assim, muitas vezes, uma acentuada variação de viscosidade ou um maior ou menor teor parafínico poderão acarretar distúrbios no funcionamento dessas unidades e mesmo posterior paralisação. Contudo, a quantidade de reservas de óleos crus mais leves tem diminuído continuamente ao longo das últimas décadas, levando muitas refinarias a adaptar estratégias de processamento, de modo a continuar produzindo derivados de elevada demanda e valor agregado (LONG, SPEIGHT, 1998; PETROBRAS, 2006).

Por isto tem-se tornado cada vez mais importante investigar a composição dos óleos crus, procurando relacioná-la às mais adequadas opções de refino, como também para prever com mais confiabilidade a qualidade dos produtos resultantes do processamento, visto que o tipo e características dos derivados do petróleo dependem do óleo cru e dos processos de refino utilizados (LONG, SPEIGHT, 1998).

II.2. O REFINO DO PETRÓLEO

O petróleo raramente é usado como obtido no poço de produção, sendo convertido, nas refinarias, em diversos produtos, tais como gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, óleo diesel, gasóleos, querosenes, óleo combustível, asfalto, lubrificantes, solventes e resíduos, bem como matérias-primas para a indústria petroquímica. O conjunto de processos destinados a transformar o petróleo em derivados é denominado refino ou refinação (BAKER, 1980; BRASIL, 1997).

O refino do petróleo envolve sujeitar o óleo cru a uma série de processos físicos e químicos resultando numa variedade de produtos gerados (BAKER, 1980; ELLIOTT, MELCHIOR, 1980; JAHNIG, 1980; SHELL, 1983). A maioria dos processos de refino pode ser agrupada em uma das seguintes três classes:

- Processos de separação: onde ocorre apenas a separação física dos constituintes da carga, através da diferença de suas propriedades físicas, tais como: volatilidade (destilação atmosférica e à vácuo), solubilidade (desaromatização, desasfaltação), etc.;
- Processos de conversão: onde ocorrem alterações de peso molecular e de ponto de ebulição das frações, e assim, os constituintes da carga são transformados em hidrocarbonetos de outros tipos, sofrendo uma posterior separação (e.g., isomerização catalítica, reforma e craqueamento catalítico);
- Processos secundários e de tratamento: onde ocorre a remoção, por processos físicos ou químicos, dos contaminantes e de características indesejáveis existentes no produto, de modo a conformá-lo com especificações de qualidade. São exemplos destes processos a lavagem cáustica, o hidrotreatamento, etc.

Como já discutido, as parcelas dos derivados produzidos em determinada refinaria variam de acordo com o tipo de petróleo processado. Petróleos mais leves dão maiores quantidades de GLP, gasolina e naftas, que são produtos leves. Já os petróleos pesados resultam em maiores volumes de óleos combustíveis e asfaltos. No meio da cadeia estão os derivados médios, tais como o óleo diesel e o querosene.

Assim, o passo preliminar às operações de uma refinaria consiste em conhecer a composição do petróleo a processar. Logo após, todo o óleo cru a ser beneficiado é lavado com água para remover sais e partículas suspensas (dessalgação). Em seguida, o petróleo é pré-aquecido e segue para uma unidade de destilação atmosférica (primária). Nessa etapa, são recolhidos como derivados da primeira destilação, principalmente, gás, gasolina, nafta e querosene. Essas frações, retiradas nas várias alturas da coluna de destilação, ainda necessitam de novos processamentos e tratamentos, para se transformarem em produtos ou servirem de carga para outros derivados mais nobres.

As frações mais pesadas do petróleo, que não foram separadas na primeira destilação, descem para o fundo da torre e vão constituir o resíduo ou a carga para uma segunda destilação, onde recebem mais calor, agora sob vácuo. O sistema é mais complexo, mas segue o mesmo processo dos pratos que recolhem as frações menos pesadas, praticamente o óleo diesel e o óleo combustível. Na parte de baixo, é recolhido novo resíduo, que será usado ou para produção de asfalto ou como óleo combustível pesado. A Figura II.6 esquematiza de maneira simplificada a destilação do óleo cru, as frações resultantes do processo e suas faixas de temperatura de ebulição.

Uma série de outras unidades de processo transforma frações pesadas do petróleo em produtos mais leves, melhoram a qualidade das frações ou as colocam nas especificações adequadas para consumo. A Tabela II.2 resume alguns dos principais processos de refino e suas finalidades.

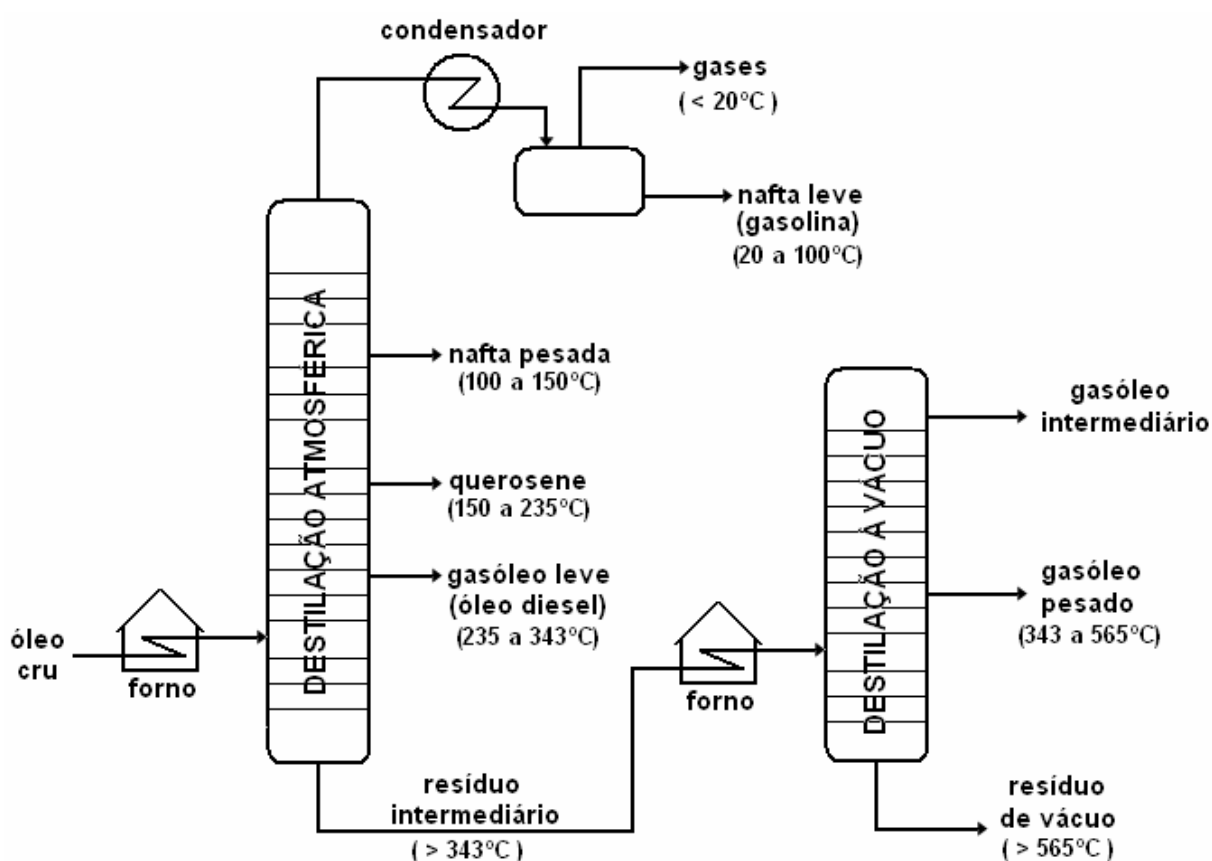


Figura II.6 – Esquema dos processos iniciais do refino de petróleo.

Estes processos também produzem frações que serão misturadas com outras de mesma faixa de aplicação para compor os derivados de petróleo desejados. Assim, os produtos derivados do óleo cru são constituídos pelas diversas frações do petróleo, obtidas dos diversos processos de refino, muitas vezes, de petróleos de diferentes origens. Assim, num mesmo produto podem estar misturadas frações de diferentes unidades de refino (WEI, SPIKES, 2000).

Denomina-se “*pool*” ao conjunto de frações que fazem parte de um produto de petróleo, frações estas que não necessariamente apresentam as mesmas propriedades, mas que devem produzir uma mistura com as características de qualidade desejadas no derivado petrolífero. Na Tabela II.3 estão relacionadas as frações básicas de uma refinaria aos principais produtos derivados do petróleo.

Tabela II.2 – Processos de refino de petróleo (JAHNIG, 1980).

PROCESSO	FINALIDADE
Dessalgação	Remover do óleo cru, sais, lamas e outros sólidos suspensos.
Destilação atmosférica	Separar o óleo cru em diversas frações, desde óleos combustíveis, destilados médios, naftas e, até mesmo, GLP.
Destilação à vácuo	Separar, a partir do resíduo da destilação atmosférica, o asfalto de destilados. Estes poderão ser usados para o craqueamento catalítico ou, ainda, processados para a fabricação de óleos combustíveis e lubrificantes.
Craqueamento térmico	Quebrar moléculas longas e pesadas de hidrocarbonetos, através de um tratamento a alta temperatura, transformando-as em moléculas menores e mais leves. Utiliza-se, principalmente, para produção de gasolina, obtendo-se também GLP.
Craqueamento catalítico	Quebrar moléculas longas e pesadas de hidrocarbonetos, através de um tratamento a temperaturas moderadas e com a presença de um catalisador. O processo mais difundido é o craqueamento catalítico fluidizado. A carga é obtida da destilação atmosférica ou a vácuo. Neste processo produzem-se gasolina craqueada, hidrocarbonetos gasosos e gasóleos craqueados, pesados e leves.
Visco-redução	Diminuir a viscosidade dos óleos combustíveis, bem como dar maior rendimento de gasóleo, para posterior craqueamento e produção de gasolina. A carga a ser visco-reduzida é constituída de óleos residuais pesados. A visco-redução se caracteriza por um tipo de craqueamento realizado a temperaturas mais baixas que os demais processos de quebra de moléculas.
Reforma catalítica	Converter nafta de baixo índice de octano numa de maior índice ou produzir hidrocarbonetos aromáticos. São obtidos também butano e outros gases mais leves que podem ser direcionados a uma corrente de GLP ou a um sistema de gás combustível da refinaria.
Hidrocraqueamento	Craquear cargas obtidas a partir da destilação atmosférica ou a vácuo, na presença de uma corrente de hidrogênio, produzindo frações de GLP, gasolina e óleo diesel.
Desasfaltação	Recuperar frações pesadas de óleos lubrificantes ou mesmo cargas para craqueamento ou produção de óleos combustíveis, a partir do resíduo das unidades de destilação a vácuo. O resíduo asfáltico produzido, se diluído, pode ser especificado como óleo combustível ou como matéria-prima para pavimentação de ruas.

Tabela II.3–Derivados de petróleo segundo frações de refino (SHELL, 1983).

FRAÇÕES BÁSICAS DE REFINO	DERIVADOS DO PETRÓLEO
Gás liquefeito de petróleo	Combustíveis domésticos e industriais Matéria-prima petroquímica
Naftas	Matéria-prima petroquímica Gasolina Solventes
Querosene	Querosene de aviação (QAV) Querosene de iluminação (QI) Óleo diesel
Gasóleo atmosférico	Óleo diesel
Gasóleos de vácuo	Matéria-prima para gasolina e GLP Lubrificantes
Resíduo de vácuo	Asfalto Lubrificantes, graxas, parafinas Óleo combustível

O parque de refino brasileiro constitui-se de 13 (treze) refinarias capazes de processar diversos tipos de óleos crus e produzir diferentes frações petrolíferas. Destas, 11 (onze) são refinarias da Petrobras, uma empresa pública de economia mista, e as outras duas, Ipiranga e Manguinhos, são refinarias de companhias privadas. A Figura II.7 mostra a localização geográfica das refinarias brasileiras, enquanto que a Tabela II.4 relaciona os principais produtos destas refinarias. Ainda, as Figuras II.8 e II.9 ilustram, respectivamente, a participação das distintas refinarias no parque de refino brasileiro, o volume de petróleo processado e a capacidade de refino, segundo estas refinarias, para o ano de 2004. (IPIRANGA, 2006; MANGUINHOS, 2006; PETROBRAS, 2006).

Pode ser percebido que há uma concentração de refinarias nas regiões sul e sudeste do país. Além disso, é relevante notar que praticamente todas as unidades de refino, com raras exceções produzem prioritariamente derivados combustíveis, principalmente GLP, gasolina e óleo diesel. Neste momento, cabe destacar que em 2004 foram refinados no mundo, mais de 25 bilhões de barris de petróleo. No Brasil, neste mesmo ano, cerca de 600 milhões de barris foram processados. Isto sugere que uma otimização na formulação destes combustíveis a partir da combinação adequada das frações refinadas poderia significar uma economia da ordem de milhões de dólares por ano para as refinarias.

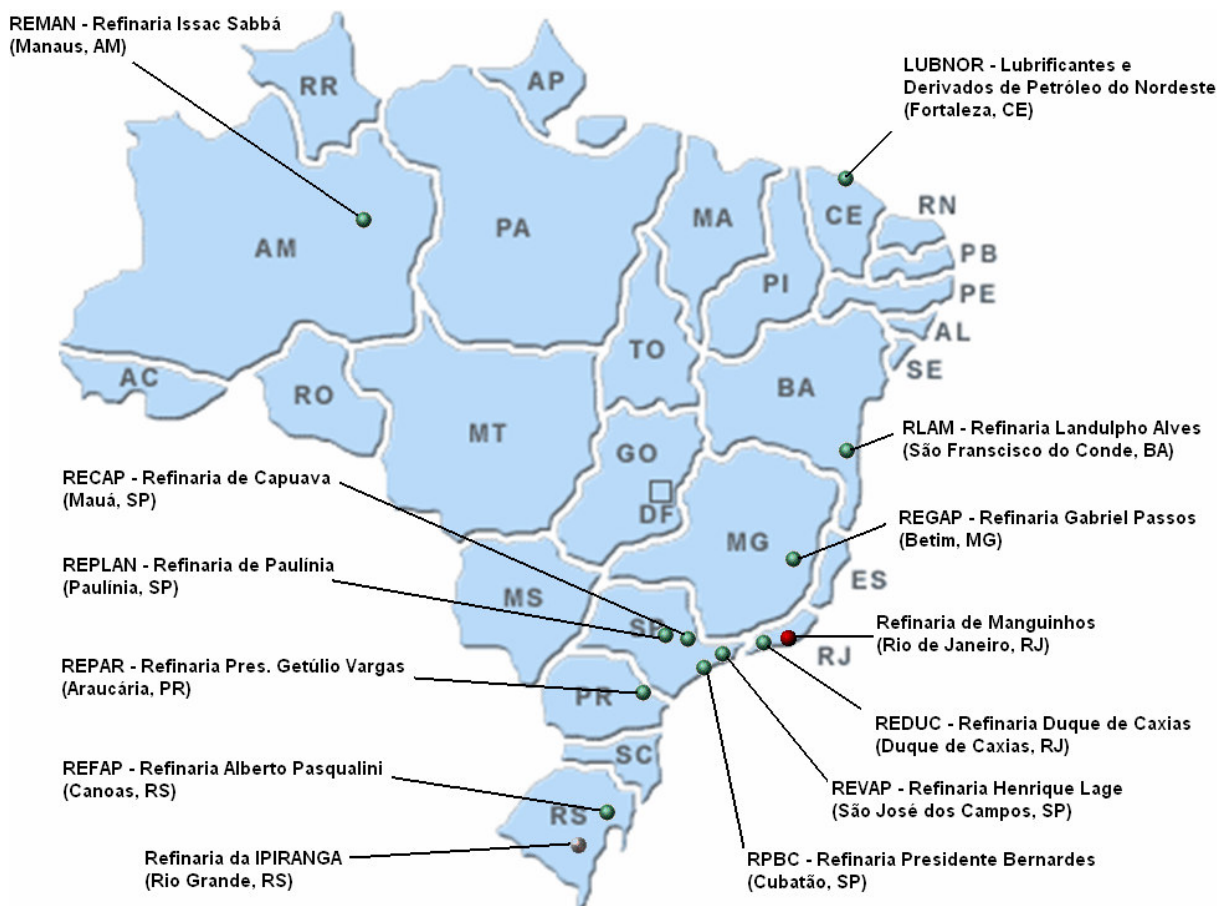
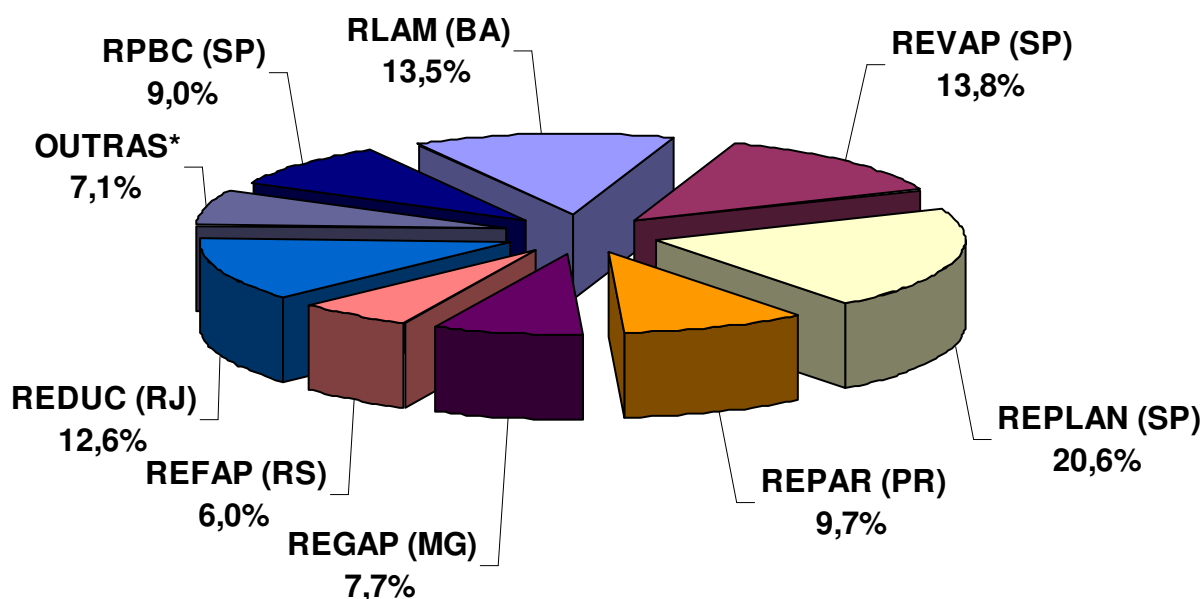


Figura II.7 – Localização geográfica das refinarias brasileiras.

Tabela II.4 – Principais produtos das refinarias brasileiras (BRASIL, 2006a).

REFINARIA	PRODUTOS DO REFINO
IPIRANGA	GLP, gasolina, óleo diesel, querosene, óleos combustíveis, solventes.
MANGUINHOS	Gasolina, óleo diesel, óleos combustíveis.
LUBNOR	Gás natural, GLP, Asfaltos, óleo combustível para navios, óleos lubrificantes e óleo amaciante de fibras.
RLAM	Propano, propeno, isobutano, GLP, gasolina, nafta petroquímica, querosene, QAV, parafinas, óleos combustíveis e asfaltos.
REGAP	GLP, gasolina, óleo diesel, querosene, QAV, aguarrás, asfalto, coque, enxofre.
REMAN	GLP, gasolina, nafta petroquímica, óleo diesel, QAV, asfaltos.
REDUC	GLP, gasolina, nafta petroquímica, óleo diesel, QAV, óleos lubrificantes.
REVAP	GLP, gasolina, óleo diesel, QAV, asfalto e enxofre.
RPBC	Gasolina, gasolina de aviação, diesel ecológico, coque.
RECAP	Propeno, GLP, gasolina, óleo diesel, solventes especiais.
REPLAN	GLP, gasolina, nafta, óleo diesel, querosene, aguarrás, asfalto e coque.
REPAR	GLP, gasolina, nafta, óleo diesel, QAV, óleos combustíveis, asfaltos.
REFAP	GLP, gasolina, nafta petroquímica, óleo diesel, QAV, querosene, solventes, óleos combustíveis, asfalto.



* OUTRAS: IPIRANGA (RS), LUBNOR (CE), MANGUINHOS (RJ), RECAP (SP) E REMAN (AM).
 ** volume total refinado: 1,7 milhões b/d.

Figura II.8 – Participação das refinarias no refino de petróleo no Brasil no ano de 2004 (BRASIL, 2006a).

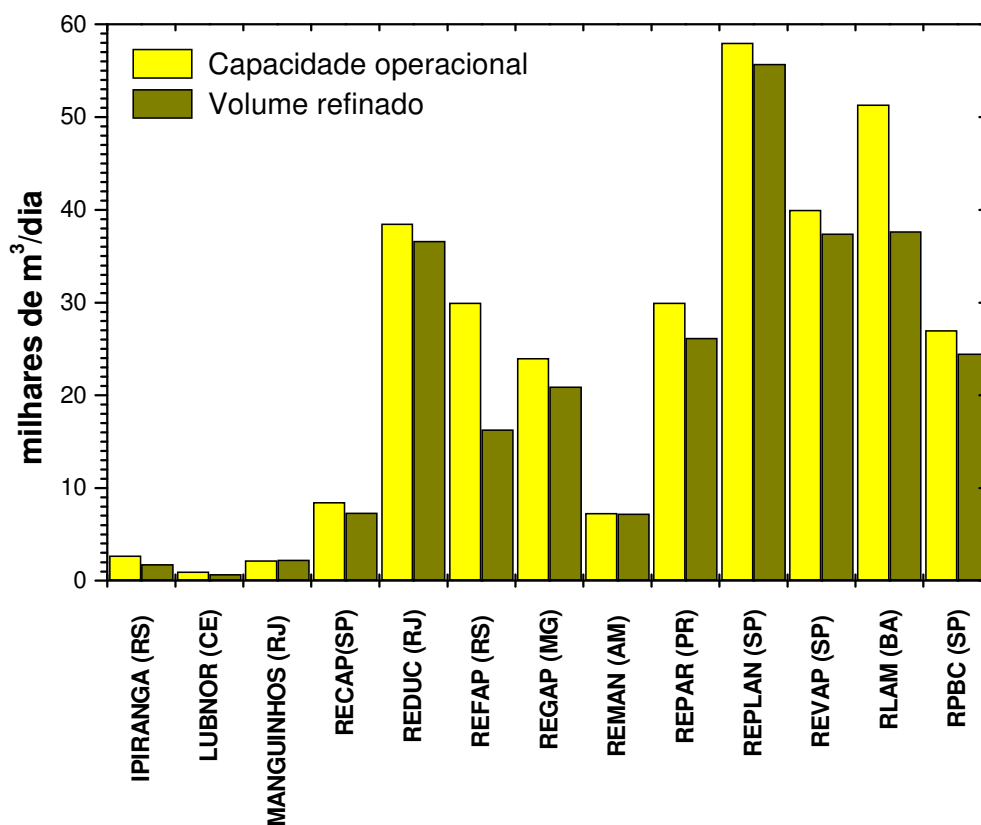


Figura II.9 – Volume de óleo refinado e capacidade de refino, segundo refinarias, em 2004 (BRASIL, 2006a).

É provavelmente por este motivo que a Petrobras pretende investir, no período de 2004 a 2010 cerca de US\$ 8,6 bilhões, em recursos próprios ou financiados, nos seus processos de refino. Deste valor, cerca de 3,26 bilhões devem ser investidos em ações para a melhoria da qualidade dos seus principais produtos: gasolina e óleo diesel (PALOMBO, 2004). A Figura II.10 traz a projeção da natureza dos investimentos a serem realizados neste período. Pode ser observado que quase 40% dos recursos priorizarão a otimização do refino para a melhoria da qualidade dos seus produtos.

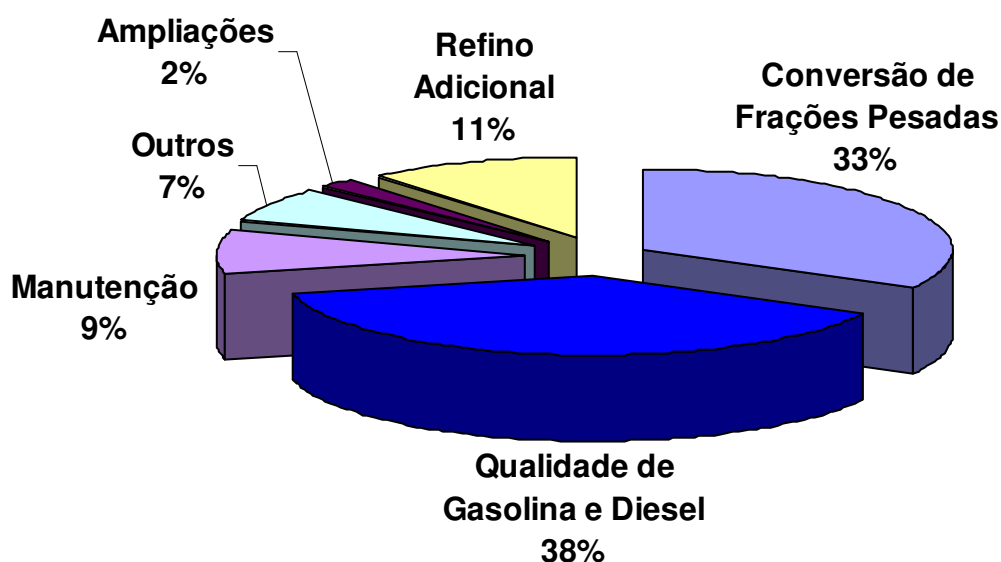


Figura II.10 – Investimentos projetados pela Petrobras no refino brasileiro (PALOMBO, 2004).

Tais investimentos permitiriam à Petrobras se antecipar no atendimento a futuras especificações de qualidade mais restritivas, além de reduzir a lacuna de qualidade ambiental entre os combustíveis brasileiros e aqueles comercializados na União Européia e nos Estados Unidos. Ademais, isto garantiria uma maior flexibilidade para a exportação dos seus produtos excedentes para estes e outros países.

II.2.1. OS PRINCIPAIS DERIVADOS ENERGÉTICOS DO PETRÓLEO

De maneira geral, os produtos petrolíferos são fontes convenientes de energia. As frações líquidas oriundas do petróleo são fáceis de manusear e armazenar, sendo assim especialmente apropriadas para uso como combustíveis (derivados energéticos), particularmente como combustíveis de transporte. Outros produtos de refino, denominados derivados não-energéticos, incluem lubrificantes, graxas, asfalto, solventes, especialidades químicas, entre outros (DREW, 1980). Destarte, os inúmeros derivados de petróleo podem ser agrupados nos seguintes tipos:

- combustíveis domésticos, automotivos, de aviação e industriais;
- lubrificantes e parafinas;
- asfaltos e coque;
- insumos para a indústria petroquímica;
- derivados especiais (e.g., solventes).

Combustíveis líquidos derivados do petróleo, tais como gasolinas, combustíveis de aviação e óleo diesel, são elementos cruciais na economia moderna, e consomem uma grande e crescente proporção do óleo cru. Mais de 80% do petróleo processado mundialmente são usados como combustível automotivo, de aviação ou mesmo para unidades de geração de energia elétrica (BRASIL, 2006a; SHELL, 1983).

Estes combustíveis são essencialmente misturas de hidrocarbonetos saturados, naftênicos, aromáticos e olefínicos, e em menor proporção, de compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados. A principal diferença entre eles baseia-se na distribuição de pesos moleculares, e conseqüentemente, pressões de vapor e faixas de ebulição (WEI, SPIKES, 2000).

As gasolinas tipicamente compreendem moléculas com 5 (cinco) a 12 (doze) átomos de carbono, têm mais altas pressões de vapor e ponto de ebulição na faixa de 30 a 225°C. Combustíveis de aviação têm mais alto peso molecular, tipicamente com 9 (nove) a 14 (catorze) átomos de carbono, e ponto de ebulição entre 150 e 300°C. O óleo diesel constitui-se de moléculas de 9 (nove) a 20 (vinte) átomos de carbono com ponto de ebulição na faixa de 170°C a 350°C (WEI, SPIKES, 2000; WIEDEMANN, D'ÁVILA, AZEVEDO, 2005).

A produção de derivados de petróleo no Brasil tem crescido continuamente nas últimas décadas, resultando na diminuição da dependência externa por estes produtos no mercado doméstico. Atualmente, a capacidade de refino instalada é capaz de fornecer cerca de 98% da demanda de derivados no país. Em termos de petróleo, até o ano de 2004, cerca de 90% de todo o petróleo processado vinha de campos de produção brasileiros (BRASIL, 2006a). As Figuras II.11 e II.12 apresentam a evolução da produção de derivados de petróleo e da dependência brasileira externa de petróleo e seus derivados, no período de 1995 a 2004.

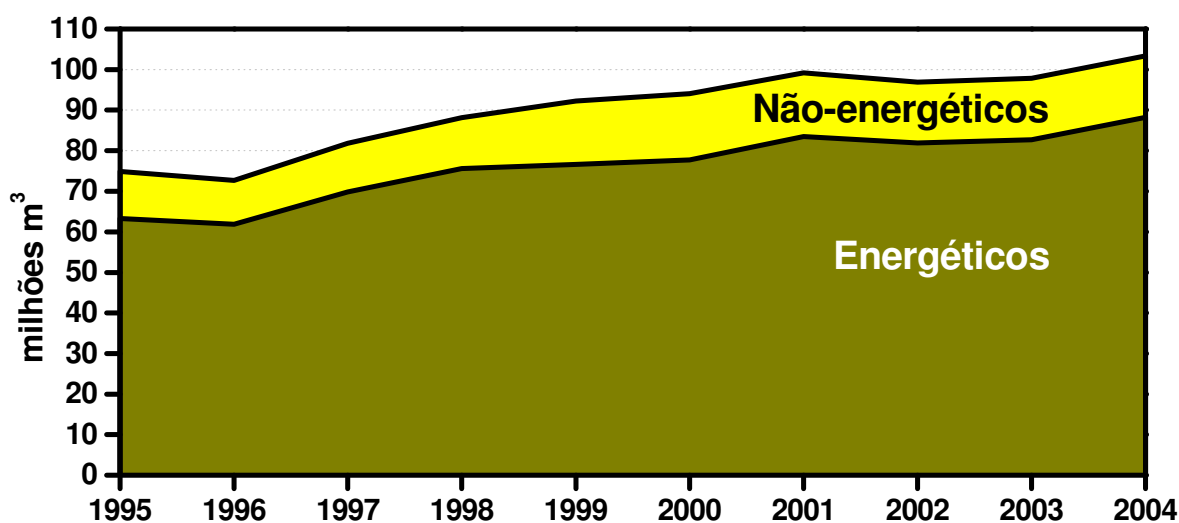


Figura II.11 – Evolução da produção de derivados petrolíferos no Brasil, 1995-2004 (BRASIL, 2006a).

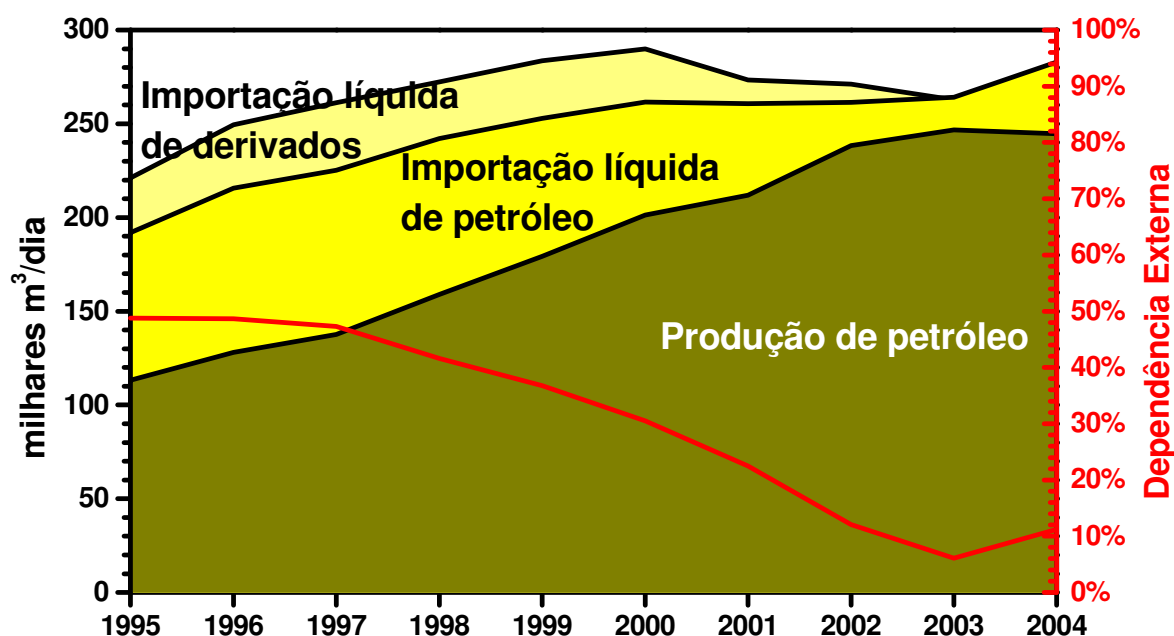
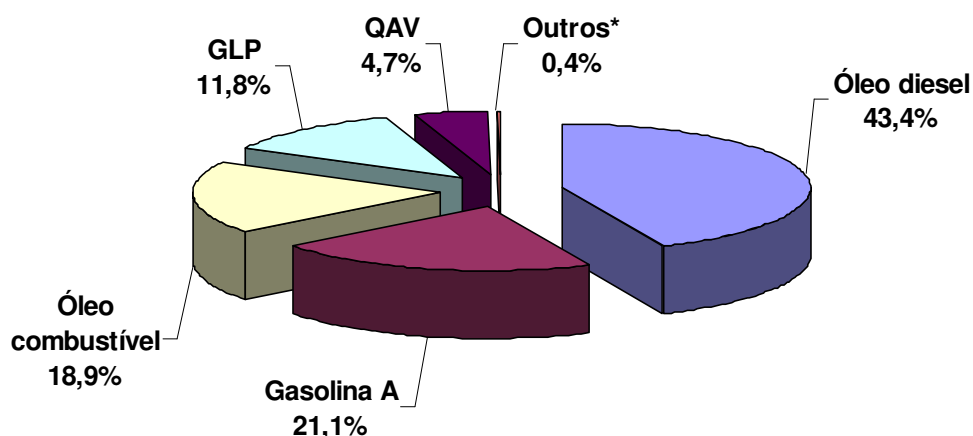


Figura II.12 - Evolução da dependência externa de petróleo e derivados no Brasil, 1995-2004 (BRASIL, 2006a).

No Brasil, as produções de gasolina e óleo diesel correspondem, respectivamente, a cerca de 42% e 22% da produção nacional de derivados energéticos do petróleo (BRASIL, 2006a). A Figura II.13 ilustra o perfil brasileiro de produção de combustíveis no ano de 2004. Destaca-se que o maior percentual para a produção de óleo diesel, em relação à produção de gasolina, contrariando uma tendência mundial (NARS, BADR, JOUN, 2003), deve-se ao fato da predominância do transporte terrestre de bens e mercadorias no território brasileiro. Estes percentuais reforçam a idéia que qualquer melhoria no processo de produção destes combustíveis, particularmente na otimização das suas formulações, poderia representar uma considerável diminuição nos custos da combinação de frações, além da intrínseca melhoria da qualidade final destes produtos.



*Outros: outros óleos combustíveis e querosene iluminante.

Figura II.13 – Perfil brasileiro de produção de combustíveis, em 2004 (BRASIL, 2006a).

II.2.2. PRODUÇÃO DE GASOLINAS AUTOMOTIVAS

As gasolinas automotivas são combustíveis utilizados nos motores de combustão interna com ignição por centelha. São constituídas por hidrocarbonetos derivados de petróleo e podem conter aditivos selecionados que conferem importantes características específicas ao produto originado nas refinarias e centrais petroquímicas. Os hidrocarbonetos componentes da gasolina são membros das séries parafínica, olefínica, naftênica e aromática, e suas proporções relativas dependem dos petróleos e processos de produção utilizados. Atualmente, as gasolinas que saem das refinarias dotadas de vários processos de refinação, são constituídas de misturas criteriosamente balanceadas desses hidrocarbonetos, visando atender aos requisitos de desempenho nos motores. Tais requisitos podem variar de um país para o outro, ou mesmo de um período a outro.

Numa gasolina obtida diretamente da destilação primária, as n-parafinas ocorrem ao longo de toda a faixa de ebulição deste produto, embora sua concentração relativa diminua com o aumento do ponto de ebulição. As parafinas ramificadas (isoparafinas) são encontradas em cadeias simples e curtas. Isômeros dupla e triplamente ramificados ocorrem em concentrações bem inferiores àquelas de cadeias monoramificadas. As monocicloparafinas encontradas são principalmente derivadas do ciclopentano e do ciclohexano, conquanto o cicloheptano possa também ser encontrado. Bícicloparafinas ocorrem em concentrações desprezíveis. Aromáticos mononucleados são predominantemente alquilbenzenos, apesar de pequenas quantidades de alquilindanos serem normalmente encontradas (KING, 1992).

Além do baixo volume de produção de gasolina a partir da destilação atmosférica do óleo cru, a baixa qualidade de desempenho deste produto para os motores automotivos mais modernos provocou o desenvolvimento de inúmeros processos de refino, aqui já discutidos, de modo a melhorar tanto a quantidade como a qualidade das gasolinas produzidas durante o processamento do petróleo (HOFFMAN, 1980; KING, 1992; MAPLES, 1993). Na Tabela II.5 são listados os principais processos de conversão de hidrocarbonetos para produção de gasolinas, bem como suas cargas de alimentação e produtos típicos.

Tabela II.5 – Principais processos de conversão para produção de gasolinas (KING, 1992).

PROCESSO	CARGA	PRODUTOS
Polimerização	Propilenos ou butilenos	Dímeros, trímeros e tetrâmeros olefínicos.
Alquilação	Butilenos e isobutano	Dimetilpentanos, trimetilpentanos, dimetilhexanos, trimetilhexanos, trimetilpentanos e outras isoparafinas.
Reforma catalítica	Naftas leves ou pesadas	Parafinas, cicloparafinas, olefinas e aromáticos.
Isomerização catalítica	Pentanos ou hexanos	2,2-dimetilbutano, 2,3-dimetilbutano, 2-metilpentano, 3-metilpentano, n-hexano e outros hidrocarbonetos.
Craqueamento catalítico	Gasóleos	Parafinas, cicloparafinas, olefinas e aromáticos.
Hidrocraqueamento	Gasóleos	Parafinas, cicloparafinas e aromáticos.

A polimerização de propilenos e butilenos, introduzida em 1935, resultou em dímeros, trímeros e tetrâmeros olefínicos ramificados. A alquilação, desenvolvida na década de 1940, reage isobutano e butilenos de modo a produzir parafinas ramificadas de bom desempenho automotivo na faixa de sete a nove átomos de carbonos. A reforma catalítica, comercializada em 1952, produz aromáticos pela desidrogenação de cicloparafinas. Isomerização, introduzida no processo de refino nesta mesma época, converte n-pentano e n-hexano em seus isômeros ramificados (KING, 1992).

O craqueamento catalítico, desenvolvido em 1939, e o hidrocraqueamento, introduzido na década de 1960, convertem frações mais pesadas do petróleo em hidrocarbonetos na faixa de ebulição da gasolina. O craqueamento catalítico produz quantidades consideráveis de olefinas (mono, poli e cíclicas) e aromáticos, enquanto que o hidrocraqueamento gera grandes quantidades de isoparafinas. No craqueamento também são produzidas quantidades significantes de estruturas aromático-olefínicas, tais como estirenos, indenos e dihidronaftalenos (HOFFMAN, 1980; KING, 1992).

Todas estas diferentes frações de distintas unidades de refino serão então misturadas para a produção da gasolina comercial. Vale destacar que outras combinações poderiam resultar num mesmo perfil composicional para a gasolina produzida, porém fornecendo um combustível com propriedades diferentes. Assim, na tentativa de predizer propriedades de misturas tão complexas quanto às gasolinas comerciais, pode ser indispensável o conhecimento mais detalhado do perfil composicional da mescla de compostos constituintes. Este detalhamento, além de normalmente ser de difícil consecução, pode ainda complicar de tal maneira o método de predição e conseqüente otimização do processo de produção de combustíveis, que aquele se torne de custosa implementação ou execução.

Além das frações provenientes destas diferentes unidades de refino, outros aditivos têm sido adicionados na formação do “pool” de uma gasolina comercial de modo a melhorar o desempenho deste combustível. A Tabela II.6 apresenta alguns aditivos típicos das gasolinas comerciais e sua função principal (KING, 1992, LANE, 1980).

Tabela II.6 – Aditivos usados para melhorar algumas propriedades das gasolinas.

ADITIVO	FUNÇÃO	TIPOS DE COMPOSTOS
Detergentes	Manter limpo o sistema de injeção de combustível.	Aminas, imidazolinas, succinamidas e amidas.
Agentes anti-corrosivos	Proteger o sistema de distribuição contra corrosão	Aminas de cadeia longa, sulfonatos e alquilcarboxilatos.
Agentes antioxidantes	Prevenir a oxidação do combustível e a conseqüente formação de gomas e peróxidos.	Fenóis, aminofenóis e diaminofenilenos
Agentes anti-congelantes	Prevenir o congelamento do combustível no carburador e linhas de distribuição.	Álcoois, amidas e aminas.
Desativadores metálicos	Melhorar a estabilidade do combustível.	N-N'-disalicilideno-1,2-diamonopropano.

De mais a mais, utilizou-se amplamente, durante muitos anos, compostos organometálicos solúveis de chumbo (tetrametil- ou tetraetilchumbo) com o intuito de melhorar as características de combustão da gasolina automotiva. Mais recentemente, o uso destes organometálicos foi abandonado, como conseqüência de restrições de cunho ambiental, resultando num uso mais extensivo de misturas de gasolinas com compostos oxigenados, tais como álcoois e éteres (FERNANDEZ, KELLER, 2000; MOTTA, FERREIRA, 1988; ROSILLO-CALLE, CORTEZ, 1998).

II.3. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE GASOLINAS

Cada produto individual de uma indústria de petróleo é requerido pelo consumidor para realizar uma função específica (e.g., combustível, lubrificante, isolante elétrico, etc.). Combustíveis devem atender uma ampla faixa de condições operacionais, tais como variações nos sistemas combustíveis, diferentes temperaturas do motor, entre outros. Também devem cobrir uma variedade de climas, altitudes e padrões de dirigibilidade. Assim, devem ter suas propriedades balanceadas para dar um desempenho satisfatório do motor sob uma ampla faixa de circunstâncias. É necessário, portanto, que o produto possua certas características que podem ser quantitativamente descritas através de um ou mais testes analíticos (RIGA, 2001; SHELL, 1983).

A qualidade de uma gasolina deve corresponder à sua funcionalidade e aspectos ambientais, podendo ser agrupada segundo as seguintes características: facilidade de vaporização (volatilidade), facilidade de queima (combustão), facilidade de transporte a baixas temperaturas (escoamento), facilidade de oxidação ou reação com outras substâncias com subsequente degradação (instabilidade química e térmica), emissões evaporativas, de particulados e danos materiais (poluição e corrosão). A Tabela II.7 dispõe de forma resumida estas características e as correspondentes propriedades físicas e químicas de gasolinas comerciais.

Tabela II.7 – Características e propriedades correspondentes de combustíveis.

CARACTERÍSTICAS	PROPRIEDADES
Volatilidade	Pressão de vapor Curvas de destilação Ponto de fulgor
Combustão	Poder calorífico Número de octano
Escoamento	Ponto de fluidez Viscosidades absoluta e cinemática
Estabilidade Química e Térmica	Teor de gomas Período de indução Teor de nitrogenados Asfaltenos
Poluição e Corrosão	Teor de enxofre Resíduo de carbono Corrosividade ao Cobre e à Prata

Muitas das pesquisas e esforços da indústria do petróleo têm sido empregadas, direta ou indiretamente, para aumentar o rendimento e qualidade das gasolinas (MAPLES, 1993). Algumas de suas propriedades são indispensáveis na avaliação de sua funcionalidade e adequação fiscal e ambiental. Algumas destas propriedades, tais como octanagem, curva de destilação, pressão de vapor e densidade, serão aqui discutidas. Além destas, o ensaio para a determinação do teor alcoólico também será descrito, haja vista que para gasolinas comerciais brasileiras é um parâmetro de fundamental importância, dada a adição obrigatória de elevados teores de etanol neste combustível (RIGA, 2001; BRASIL, 2006b).

II.3.1. OCTANAGEM

A detonação ou auto-ignição de um combustível, isto é, a explosão da mistura ar-combustível pelo efeito da compressão, nos motores de ignição por centelha, tem efeitos bastante nocivos ao conjunto do motor, visto que repetidas detonações irão provocar superaquecimento e perfuração da cabeça dos êmbolos (Shell, 1983). Assim, a resistência que um combustível apresenta à detonação (poder antidetonante) consiste numa característica extremamente importante das gasolinas automotivas.

A octanagem ou número de octano é, por este motivo, uma importante propriedade da gasolina. O número de octano é uma medida da resistência de combustíveis a “baterem o pino”, isto é, detonarem, em um motor de teste sob condições operacionais determinadas. A resistência à detonação depende de diversos fatores, dentre eles a temperatura e pressão e composição da mistura ar-combustível. Tais fatores dependem do projeto, manutenção e operação do motor. Assim, para que um ensaio de octanagem seja representativo, torna-se necessário realizá-lo em um motor e condições operacionais padronizadas.

De maneira geral, o número de octano (NO) de um combustível é definido igual ao percentual volumétrico de 2,2,4-trimetilpentano, comumente chamado de isooctano, em uma mistura com n-heptano que queima por detonação e com a mesma intensidade sonora que o combustível sendo testado. O número de octano igual a 100 foi arbitrariamente atribuído ao isooctano, enquanto que ao n-heptano foi atribuído o valor zero (MAPLES, 1993).

Assim, um combustível cuja tendência à detonação é equivalente àquela de uma mistura de 80% em volume de isooctano com n-heptano, tem número de octano igual a 80 (oitenta). O isooctano e o n-heptano são, por este motivo, conhecidos como referenciais primários de octanagem. Na determinação experimental do NO de um combustível, normalmente são usados referenciais secundários, cujos números de octano já foram determinados (MAPLES, 1993). As medidas de octanagem podem ser feitas usando um motor de referência chamado CFR (“*Cooperative Fuel Research*”). É um motor especial resistente a explosões, monocilíndrico de razão de compressão variável, equipado com a instrumentação necessária e montado numa base estacionária.

Há vários números de octano associados com uma dada gasolina. Os dois mais comumente utilizados são os números de octano de pesquisa (RON) e de octano motor (MON). As condições no ensaio do RON procuram simular um motor automotivo funcionando em baixa velocidade com aceleração freqüente (típicos de uma cidade), enquanto que no MON procura-se simular o funcionamento do motor numa auto-estrada, isto é, com carga total e altíssima rotação (MAPLES, 1993; RIGA, 2001).

O RON e o MON de combustíveis podem ser obtidos no mesmo motor padronizado, mas sob diferentes condições operacionais. As metodologias internacionais, da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), para a determinação do RON e MON de gasolinas são, respectivamente, a ASTM D 2699 e ASTM D 2700 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001a, 2001b). A norma brasileira da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), equivalente à ASTM D 2700, é a MB 457 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1972).

A Tabela II.8 resume as principais diferenças de condições operacionais na determinação destes números de octano. Como se observa, os métodos MON e RON diferem basicamente com relação às temperaturas de admissão e às velocidades de rotação do motor CFR.

Tabela II.8 – Condições de operação para os métodos MON e RON.

PARÂMETRO	MON	RON
Temperatura de admissão	150°C	52°C
Temperatura do cilindro	100°C	100°C
Velocidade	900 rpm	600 rpm
Umidade	0,0036	0,0036
Massa de combustível/massa de ar seco	0,0072	0,0072
Tempo de execução	60 minutos	60 minutos

Gasolinas são ainda comumente avaliadas quanto ao seu índice antidetonante (IAD), um outro parâmetro de medida da octanagem. O IAD é a média entre o MON e o RON. O desempenho ótimo e economia de um combustível são obtidos quando o seu IAD é adequado para o motor no qual é queimado.

Mais detalhadamente, no que diz respeito à octanagem necessária para o bom funcionamento dos motores, é importante destacar que para cada projeto básico de um motor existe uma característica de resistência mínima a detonação requerida. Os projetistas de motores levam em conta a octanagem do combustível utilizado para determinar a taxa de compressão, curvas de avanço de ignição e tempo de injeção.

Ressalte-se também que o uso de uma gasolina com octanagem superior àquela para o qual o motor foi projetado não trará a este nenhum ganho de desempenho. Já o uso de um combustível com octanagem menor do que aquela prevista no projeto causará perda de potência e aumento do consumo de combustível, podendo até mesmo causar danos ao motor (RIGA, 2001).

II.3.2. PRESSÃO DE VAPOR

A volatilidade de um combustível é a tendência que este apresenta para evaporar-se. Essa característica é de fundamental importância nos motores carburados, devido à sua influência na determinação da adequada razão ar-combustível (A/C) a ser admitida aos cilindros destes motores. Assim, a volatilidade de um combustível afeta diretamente o desempenho do motor através de sua influência sobre o grau de evaporação do combustível nos coletores de admissão e nos cilindros, antes e durante a combustão. A operação somente será satisfatória se os diversos cilindros receberem uma mistura com a mesma razão A/C e se praticamente todo o combustível se evaporar antes da ignição (RIGA, 2001).

Dentre os principais parâmetros para se avaliar a volatilidade de um combustível, pode se destacar a sua pressão de vapor. A pressão de vapor está ligada ao equilíbrio líquido-vapor (ELV) de uma substância e pode ser avaliada pelo que ocorre em um cilindro dito ideal. Tratando-se de uma mistura, é óbvio que a composição e constituição do vapor influirão no equilíbrio. As substâncias leves da mistura predominam na composição da fase vapor, entretanto, cada componente contribuirá com sua pressão de vapor em quantidade que depende do equilíbrio físico-químico do sistema.

As medições de pressão de vapor em gasolinas podem ser realizadas através de uma variedade de procedimentos laboratoriais e equipamentos automatizados. Num destes ensaios, denominado “Método Reid”, uma amostra de gasolina é colocada em uma câmara com volume apropriado e hermeticamente fechada. O sistema é levado à temperatura de 100°F (37,8°C), sob uma condição intermediária de vaporização, de modo a atingir uma relação líquido-vapor na câmara igual a 4 (quatro) para amostras de gasolina. Combustíveis mais voláteis vaporizarão mais facilmente, criando maior pressão no equipamento e, conseqüentemente, fornecendo maiores valores de pressão de vapor. Os valores de pressão de vapor determinados por este método são referidos como Pressão de Vapor Reid (PVR).

As principais metodologias internacionais para a determinação da pressão de vapor de derivados de petróleo estão listados na Tabela II.9. As normas brasileiras, da ABNT, já adaptadas para determinação de pressões de vapor são a NBR 14.149 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1998a) e a NBR 14.156 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2006).

Tabela II.9 – Métodos ASTM para pressão de vapor de derivados de petróleo.

MÉTODO	TÍTULO ORIGINAL DA NORMA
D 4953	Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline-oxygenate Blends (Dry Method)
D 5190	Vapor Pressure of Petroleum Products (Automatic Method)
D 5191	Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)
D 5482	Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method – Atmospheric)

O controle da pressão de vapor está ligado à segurança no transporte e armazenamento de combustíveis, além de limitar possíveis perdas por evaporação. Além disso, a pressão de vapor de um combustível fóssil normalmente está relacionada à presença de compostos leves. Tais componentes são bastante importantes na partida a frio do motor. A pressão de vapor também está diretamente relacionada com o problema de bloqueio evaporativo no motor, que é o crescimento de minúsculas bolhas na linha de abastecimento de combustível, comprometendo a eficiência da bomba, já que a mesma passa a puxa vapor ao invés de líquido (KAWAKAMI, SHIKADA, MIYAO, 2000; RIGA, 2001).

II.3.3. DESTILAÇÃO

O ensaio da curva de destilação é usado para determinar a relação entre a volatilidade do combustível e sua inteira faixa de ebulição. Combustíveis são constituídos por uma grande variedade de componentes que evaporam em diferentes temperaturas. Componentes mais voláteis evaporam em temperaturas menores, enquanto que componentes menos voláteis o fazem em temperaturas mais altas. O diagrama representativo destas temperaturas de evaporação é denominado curva de destilação. A Figura II.14 ilustra uma curva de destilação típica para um destilado médio do petróleo.

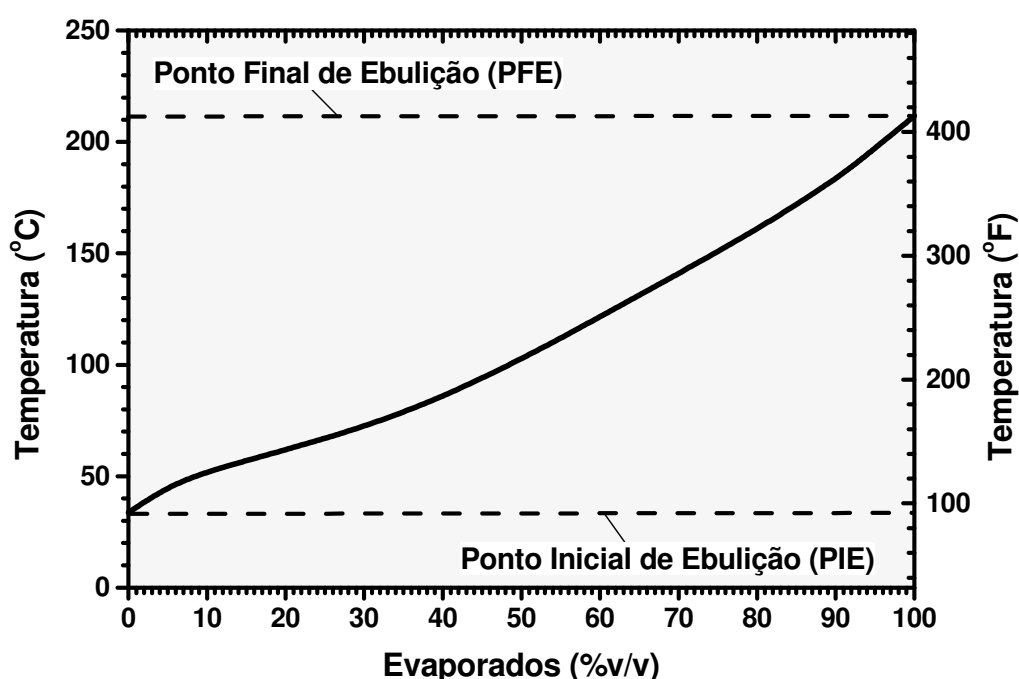


Figura II.14 – Curva de destilação ilustrativa para uma gasolina comercial.

As especificações da ANP determinam limites adequados para as temperaturas nas quais 10%, 50% e 90% do combustível serão evaporados, como também para a temperatura na qual todo o combustível terá evaporado, isto é, o ponto final de ebulição (PFE). Cada uma destas temperaturas afeta diferentes áreas do desempenho de um motor automotivo.

A temperatura de 10% de evaporados deve ser suficientemente baixa para fornecer uma fácil partida do motor a frio, mas alta o bastante para minimizar problemas de dirigibilidade e bloqueio evaporativo. A temperatura de 50% de evaporados deve ser necessariamente baixa, de modo a resultar num adequado aquecimento do motor (temperatura ótima de operação) e boa dirigibilidade em climas frios, mas também, ser alta o suficiente para evitar os mesmo problemas de dirigibilidade e bloqueio. A temperatura de 90% de evaporados e o ponto final de ebulição devem ser suficientemente baixos, de modo a minimizar depósitos na câmara de combustão e no cárter do motor, bem como a diluição do óleo do motor, problemas de combustão e mesmo, maior quantidade de emissões evaporativas (RIGA, 2001).

Ressalte-se que combustíveis com mesmas temperaturas de 10, 50 e 90% de evaporados podem variar em desempenho e economia, devido a diferenças nas temperaturas de evaporação em outros percentuais volumétricos.

Para a determinação da curva de destilação de gasolinas e outros combustíveis fósseis, podem ser citadas as normas equivalentes ASTM D 86 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001c) e NBR 9.619 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2005).

II.3.4. MASSA ESPECÍFICA E DENSIDADE RELATIVA

A massa específica de um fluido, também conhecida como densidade absoluta, é definida como a massa por unidade de volume desse fluido, enquanto que a densidade relativa de um fluido é a razão entre a massa específica deste fluido e a massa específica de outro fluido tomado como referência. A água, cuja massa específica é igual a 1.000 kg/m^3 à pressão normal e temperatura de 4°C , é bastante utilizada como fluido de referência para o cálculo das densidades relativas de líquidos.

Durante muito tempo, a densidade foi usada como principal especificação analítica para cargas e produtos de refino. Diversas outras propriedades podem ser correlacionadas à densidade absoluta ou relativa de um derivado do petróleo, entre as quais podem ser citadas a viscosidade, o resíduo de carbono, os teores de enxofre, nitrogênio e asfaltenos. Além disso, mais especificamente, para gasolinas, a determinação da densidade pode fornecer um indicativo da volatilidade e do conteúdo energético deste combustível, como também pode indicar a presença de contaminantes (MAPLES, 1993; SPEIGHT, 1998; RIGA, 2001).

Uma metodologia simplificada para determinação de densidades de gasolinas utiliza uma proveta graduada e um densímetro devidamente calibrado, NBR 7.148 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2001) e ASTM D 1298 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001d). Equipamentos automatizados também podem ser utilizados: NBR 14.065 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1998b) e ASTM D 4052 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001e).

II.3.5. TEOR ALCÓOLICO

Alguns álcoois, especialmente, metanol e etanol, tem sido amplamente usados em misturas com gasolinas e outros hidrocarbonetos como combustíveis de motores de combustão interna. A adição de etanol na gasolina tem sido utilizada desde o início do século passado em diversos países, adotando-se para tais misturas a denominação “gasool”. No Brasil, a adição compulsória de 5% de álcool etílico na gasolina é feita desde a década de 1930. Com a implantação do Programa Nacional do Álcool (PROALCOOL) a partir da década de 1970, os teores de adição de etanol à gasolina aumentaram gradativamente até percentuais de cerca de 20% nas décadas que se seguiram (KALFADELIS, SHAW, 1980; LANE, 1980; MOTA, FERREIRA, 1988).

Comparando-se as propriedades do etanol àquelas de um hidrocarboneto da faixa de destilação da gasolina podem ser percebidas algumas vantagens e desvantagens deste composto oxigenado. Primeiramente, numa base mássica, o etanol tem somente cerca de dois terços do poder calorífico da gasolina. Por este motivo, um motor com ignição por centelha, para uma mesma taxa de compressão, sempre terá potência menor se utilizar álcool ou gasool ao invés de gasolina.

Entretanto, sendo maior a octanagem equivalente do álcool em relação à gasolina comum, o motor como combustíveis oxigenados pode ter uma taxa de compressão mais alta, aumentando o rendimento termodinâmico e, por conseguinte, a potência do motor.

Com relação à pressão de vapor, a adição do álcool etílico, em geral, altera apenas levemente esta propriedade da gasolina. Dados compilados de Pumphrey, Brand e Scheller (2000) para a pressão de vapor de misturas de gasool com diferentes teores molares de etanol são graficamente representados na Figura II.15 e corroboram esta afirmação. Observa-se um incremento inferior a 10% na pressão de vapor para um teor de até 25% molar (cerca de 15% em volume) do oxigenado na mistura e, a partir de então, uma gradual redução na volatilidade da mistura, que se torna acentuada a partir de 70% molar até atingir um valor aproximado de 20 kPa, a pressão de vapor do etanol em condições ambientes. O principal efeito disto é a necessidade de se alterar a composição e conseqüente volatilidade das gasolinas produzidas nas refinarias ou se adequar os motores automotivos para essa nova característica do combustível, ou ainda, ambas as ações, como é o caso brasileiro.

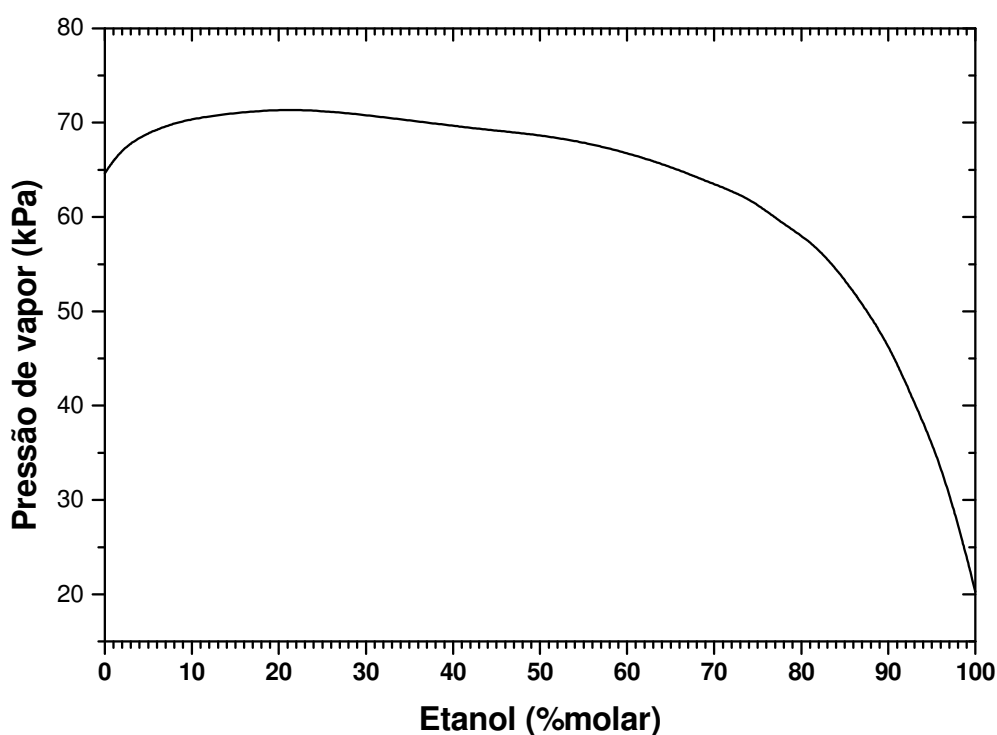


Figura II.15 – Pressões de vapor de gasool obtidas por Pumphrey, Brand e Scheller (2000).

A faixa de destilação da gasolina também tem sofrido modificação com a evolução da indústria petrolífera e dos motores de combustão interna. No Brasil, tipicamente, ela varia de 35 a 220°C. A adição de etanol nas proporções recentemente usadas na gasolina comercial brasileira altera significativamente as temperaturas de evaporação na região intermediária da curva de destilação ASTM. A Figura II.16 apresenta curvas de destilação obtidas neste estudo para diferentes misturas de gasolina-etanol, nos teores isento, 24% e 30% de álcool etílico.

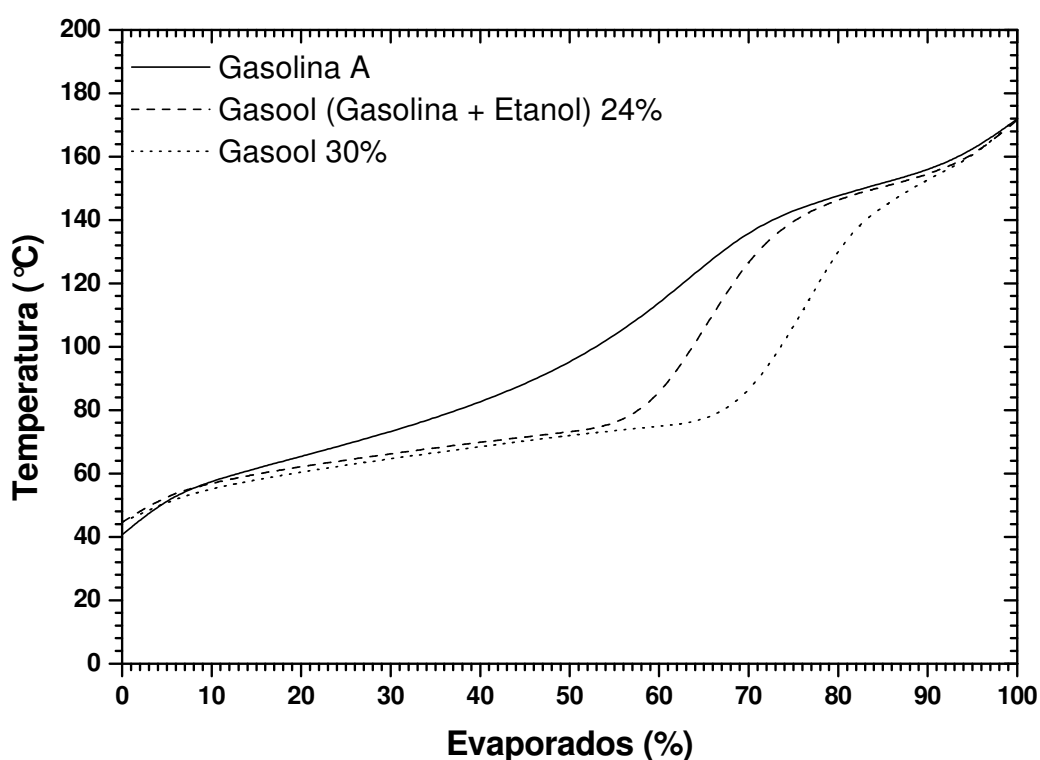


Figura II.16 – Efeitos da adição de etanol sobre a curva de destilação ASTM de gasolinas.

Percebe-se que uma acentuada diminuição das temperaturas de evaporação do gasool se dá na região entre 20 e 70% de volume evaporado. Portanto, motores que não sejam satisfatoriamente adaptados para uso com tais combustíveis podem apresentar sérios problemas de aquecimento e bloqueio do motor.

Ainda, diversos testes têm geralmente concluído que a adição de etanol não contribui significativamente para uma maior corrosão ou mesmo para a diminuição da estabilidade da mistura combustível, o que resultaria numa maior formação de gomas e depósitos (RIGA, 2001).

A presença de álcool na gasolina pode ser determinada pelo método da extração com água, normatizada pela ABNT com a NBR 13.992 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997). Neste método, aplicável para gasolinas automotivas do tipo C, 50 mL de uma amostra de gasolina comercial são dispostos numa proveta de 100 mL juntamente com mais 50 mL de uma solução aquosa de cloreto de sódio a 10%. Após agitada e, em seguida, deixada em repouso, o aumento no volume da fase aquosa relaciona-se diretamente com o teor de álcool na mistura combustível.

Embora este método identifique o nível de álcool presente com uma razoável precisão, ele não é capaz de identificar o tipo de álcool presente (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997). Assim, nesta metodologia, uma gasolina brasileira, com elevados teores de etanol, cerca de 20%, adulterada com metanol, por exemplo, poderia ser aprovada por este teste, caso o teor total de álcool permanecesse nos limites especificados para o etanol (RIGA, 2001; CAVALCANTE JR. et al., 2001).

II.4. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DE GASOLINAS POR GC/DIC

II.4.1. A CROMATOGRAFIA GASOSA

Na cromatografia com fase gasosa, separam-se os componentes de uma mistura fazendo-se mover um gás (de arraste) que carrega a amostra a ser analisada sobre uma fase estacionária (adsorvente). Esta fase estacionária pode ser líquida ou sólida. Atualmente, através da cromatografia gasosa é possível separar misturas de até 200 compostos muito semelhantes, usando partição ou adsorção, a partir de pequenas quantidades de amostras. Porém, esta técnica tem suas limitações. A amostra deve ser analisada em fase gasosa e, portanto, os analitos têm de ser voláteis, com pressões de vapor apreciáveis até cerca de 400°C. Os compostos apolares também são mais fáceis de tratar que os polares, enquanto que materiais iônicos não podem ser separados por cromatografia em fase gasosa (MENDHAM et al., 2002).

Os gases de arraste utilizados na cromatografia gasosa são normalmente hélio, nitrogênio, hidrogênio ou argônio. A escolha depende da disponibilidade, pureza, consumo e tipo de detector utilizado. A eficiência da cromatografia com fase gasosa depende muito da manutenção de um fluxo constante de gás de arraste (SKOOG et al., 2000; MENDHAM et al., 2002).

A introdução da amostra no leito cromatográfico é feita através de um dispositivo de injeção e derivatização (injetor), constituído de um bloco metálico aquecido que está conectado à entrada da coluna cromatográfica. A temperatura do bloco deve ser suficiente para que a amostra líquida se vaporize rapidamente sem decomposição ou fracionamento.

A separação dos componentes da amostra é realizada numa coluna cromatográfica disposta em um forno controlado termostaticamente. A natureza, tipo e quantidade da fase estacionária, bem como as dimensões da coluna e o método de empacotamento são fatores importantes para a resolução analítica desejada. A temperatura também é um fator de fundamental importância no desempenho da CG. A temperatura de operação pode variar desde temperaturas inferiores à ambiente (quando disponíveis sistemas de criogenia) até temperaturas acima de 400°C. Este parâmetro também pode ser mantido constante (MENDHAM et al., 2002).

Os componentes separados na coluna e carregados pelo fluxo de gás de arraste são alimentados a um detector apropriado situado na saída da coluna. O detector mensura as quantidades destes componentes gerando um sinal de saída que é disponibilizado a um dispositivo registrador (sistema de aquisição de dados) que produz um diagrama com os resultados da análise denominado cromatograma. Conforme informa Mendham et al. (2002), os detectores mais usados em CG são os de condutividade térmica (DCT ou TCD), por ionização de chama (DIC ou FID) e por captura de elétrons (DCE ou ECD).

A Figura II.18 ilustra esquematicamente as partes essenciais de um cromatógrafo gasoso acoplado a um detector de ionização de chama. Maiores detalhes sobre a cromatografia gasosa podem ser apreendidos a partir de literatura específica (MENDHAM et al., 2002; SKOOG et al., 2000).

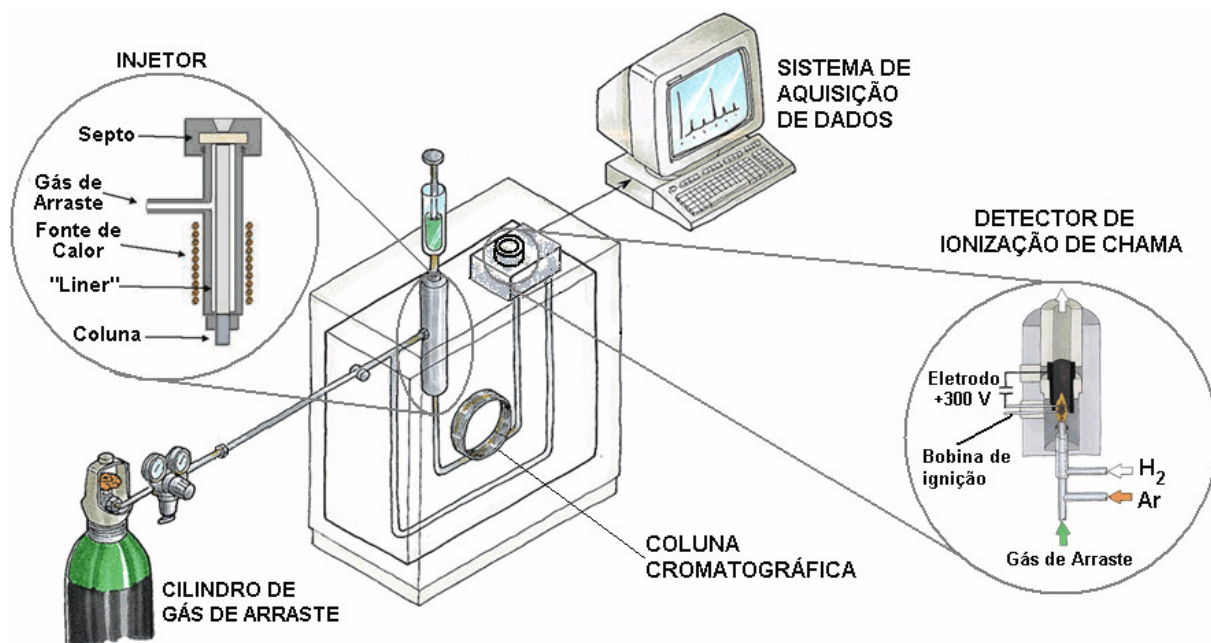


Figura II.17 – Diagrama esquemático de um sistema GC-DIC.

Esta técnica é sem dúvida a mais comumente empregada de todos os métodos de separação instrumental para propósitos analíticos. Ela fornece um meio relativamente rápido e fácil para determinar o número de componentes numa mistura, a presença de impurezas em uma substância e, em muitos casos, a primeira evidência da identidade de um composto. Assim, a cromatografia gasosa é uma ferramenta essencial para os analistas interessados na síntese e caracterização de compostos moleculares de pesos moleculares moderados (EWING, 1969).

II.4.2. O DETECTOR POR IONIZAÇÃO DE CHAMA

Em princípio, a medição de qualquer propriedade que tem diferentes valores para diferentes gases pode ser incorporada em um detector para cromatografia gasosa. Os detectores podem ser classificados naqueles que respondem à concentração (em fração molar) do soluto no gás de arraste e naqueles que respondem à vazão (moles por unidade de tempo) do soluto (EWING, 1969).

A escolha do detector depende de fatores como o nível de concentração e a natureza dos componentes da mistura analisada (MENDHAM et al., 2002). Outros parâmetros inerentes ao princípio de detecção também são importantes, tais como a sensibilidade, a linearidade, a estabilidade e a seletividade.

A resposta do detector (milivoltagem) por unidade de concentração do analito, denominada sensibilidade, está intimamente relacionada com o limite de detecção do dispositivo, porque uma alta sensibilidade corresponde freqüentemente a um baixo limite de detecção. A sensibilidade também determina a inclinação da curva de calibração e, portanto, influencia a precisão da análise.

A faixa linear de resposta de um detector diz respeito à faixa de concentrações na qual o sinal resposta deste aparelho é diretamente proporcional à quantidade (ou à concentração) do analito. Isto implica na linearidade da curva de calibração e numa maior precisão analítica. Para curvas convexas, por exemplo, a precisão é mais baixa na faixa de concentrações maiores, onde a inclinação da curva é menor.

Outra característica importante dos detectores cromatográficos é a sua estabilidade, isto é, a constância do sinal de saída com o tempo, supondo constante o potencial de entrada. A falta de estabilidade limita a sensibilidade do detector podendo ser observada através do ruído da linha de base, o que torna complicada a medição de pequenos picos (sinais) cromatográficos, ou através do arrasto da linha de base. O arrasto é uma lenta e sistemática variação do sinal de saída que produz uma linha de base inclinada. É muitas vezes devido a fatores independentes do detector, podendo ser controlado através de mudanças de temperatura, por exemplo.

Ademais, um detector pode ser seletivo a certos componentes de uma amostra, só fornecendo resposta para tais componentes. Caso contrário, o detector é dito universal e apresenta picos cromatográficos para cada constituinte da amostra. A seletividade de um detector muitas vezes é desejável, pois simplifica o cromatograma diminuindo possíveis interferências. A Tabela II.10, transcrita de Mendham et al. (2002), lista alguns dos detectores mais comumente utilizados na análise e identificação de misturas.

Tabela II.10 – Detectores usados em cromatografia com fase gasosa.

DETECTOR	LINEARIDADE	SENSIBILIDADE	APLICAÇÃO
Filamento aquecido	10^4 a 10^5	10^{-8} g.ml ⁻¹	Universal
Condutividade térmica	10^4 a 10^5	10^{-8} g.ml ⁻¹	Universal
Ionização de chama	10^7	2 pg.s ⁻¹	Compostos orgânicos
Captura de elétrons	10^2 a 10^3	0,01 pg.s ⁻¹	Eletrólitos (halogênios)
Fotometria de chama	10^3 a 10^4	1 a 10 pg.s ⁻¹	Enxofre, fósforo
Chama alcalina	10^4 a 10^5	0,05 pg.s ⁻¹	nitrogênio, fósforo
Fotoionização	10^7	1 pg	Compostos orgânicos
Emissão atômica	2×10^4	1 a 100 pg.s ⁻¹	Elementos
Espectrometria de massa	$>10^5$	1 a 100 pg.s ⁻¹	Estrutura
FTIR*	10^4	0,5 a 50 ng	Estrutura

* Infravermelho com transformadas de Fourier.

O DIC emprega hidrogênio como gás de combustão, o qual é misturado com o eluente da coluna (hélio, nitrogênio ou outro gás apropriado) e queimado em um pequeno jato situado dentro de um eletrodo cilíndrico. Um gás de composição (make-up) pode ser requerido para estabilizar o fluxo de gás quando se utilizam colunas capilares. A combustão produz energia suficiente para ionizar as moléculas de um soluto cujos potenciais de ionização são baixos, gerando também elétrons por emissão termiônica. Os íons e elétrons produzidos são coletados por eletrodos e a corrente iônica produzida é medida por meio de um amplificador eletrométrico.

A corrente de fundo (linha de base), proveniente somente de íons e elétrons da chama do gás de arraste e do hidrogênio, é bastante pequena e, conseqüentemente, o ruído é comensuravelmente pequeno.

O detector de ionização por chama é sensível à massa e não à concentração e, por isso, a resposta do detector não é afetada por alterações do fluxo de gás e a sensibilidade se mantém mesmo em fluxos muito pequenos, o que o torna bastante adequado para análises em colunas capilares.

A maioria dos compostos orgânicos é facilmente pirolizada quando introduzidas em uma chama de hidrogênio-oxigênio, produzindo íons no processo e resultando num sinal de resposta mensurável. Entretanto, compostos como os gases nobres, amônia, óxidos de carbono, dissulfeto de carbono, água, ácido metanóico, metanal, entre outros, não apresentam sinais mensuráveis quando atravessam o DIC. Também, observam-se baixos fatores de resposta para compostos oxigenados, como álcoois e compostos carbonilados, e para muitos compostos contendo halogênios ou nitrogênio (MENDHAM et al., 2002).

II.4.3. MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS PARA ANÁLISE DE GASOLINAS

Diferentes técnicas analíticas têm sido empregadas na determinação da composição química de combustíveis, tais como infravermelho (IV/IR), ultravioleta (UV), espectrometria de massas (EM/MS), ressonância magnética nuclear (RMN/NMR), cromatografia gasosa e cromatografia líquida de alta performance (CLAP/HPLC). As vantagens e desvantagens de cada um destes métodos analíticos são apresentados na Tabela II.11, reproduzida a partir de Cocco, Yamamoto e von Meien (2005).

Tabela II.11 – Comparação de métodos analíticos na análise de combustíveis.

TÉCNICA ANALÍTICA	VANTAGENS	DESVANTAGENS
Cromatografia gasosa	Análise detalhada	Elevado tempo de análise
HPLC	Análise detalhada	Elevado tempo de análise
Infravermelho	Curto tempo de análise	Espectro complexo
Espectrometria de massas	Análise detalhada	Elevado tempo de análise e Espectro complexo
NMR	Análise detalhada	Espectro complexo
Ultravioleta	Curto tempo de análise	Espectro complexo

A cromatografia gasosa tem sido extensivamente estudada na indústria do petróleo para caracterização de óleos crus e seus produtos de refino, desenvolvendo-se principalmente estratégias para uma melhor resolução dos picos cromatográficos, como também para a identificação automática dos componentes individuais. Contudo, muitas vezes, grupos químicos podem determinar propriedades químicas de combustíveis petrolíferos mais apropriadamente que a moléculas individuais (BARMAN, CEBOLLA, MEMBRADO, 2000; CÔCCO, YAMAMOTO, VON MEIEN, 2005).

Por este motivo, uma análise cromatográfica por tipos de hidrocarbonetos tem sido, até o presente momento, muito popular para a caracterização daqueles produtos. Com este tipo de análise pode-se determinar a qualidade de frações petrolíferas, avaliar variáveis para seus processos de conversão, elucidar mecanismos reacionais e cinéticos, e obter uma compreensão mais clara da processabilidade do petróleo ou da qualidade dos produtos finais (BARMAN, CEBOLLA, MEMBRADO, 2000; CÔCCO, YAMAMOTO, VON MEIEN, 2005).

A literatura está repleta de artigos sobre a análise cromatográfica de gasolinas e outros produtos petrolíferos relacionados. Entre os mais recentes podem ser citados os estudos de Singh et al. (2003), Soják et al. (2004), Diehl e Di Sanzo (2005), Micyus, McCurry e Seeley (2005) e Brudzewskia et al. (2006). Bancos de dados de índices de retenção e programas computacionais para análise detalhada de gasolinas também estão disponíveis comercialmente (VARIAN, 2000; VINCI TECHNOLOGIES, 2002; WIEDEMANN, D'ÁVILA, AZEVEDO, 2005). Sendo assim, a classificação por cromatografia gasosa de produtos petrolíferos é uma técnica bem-estabelecida (WIEDEMANN, D'ÁVILA, AZEVEDO, 2005). A Tabela V.12 relaciona alguns dos principais métodos de CG aprovados pela ASTM para análises de gasolinas.

Embora estes métodos possam usar equipamentos especiais, tais como cromatógrafos gasosos multidimensionais automáticos, e normalmente requererem longos tempos de análise ou uma extensiva preparação das amostras, tais métodos são computadorizados e amplamente aplicados na análise de grupos de hidrocarbonetos (parafínicos, isoparafínicos, aromáticos, naftênicos, olefínicos) ou na análise mais detalhada destes tipos de compostos. Assim, além de oferecerem caracterização detalhada de combustíveis leves por tipos de compostos e número de carbonos, os cromatogramas são mais fáceis de interpretar e compreender que os espectros gerados pelas outras técnicas já citadas (BRIKER et al., 2001; CÔCCO, YAMAMOTO, VON MEIEN, 2005). Para os propósitos deste estudo, a determinação do perfil composicional das gasolinas comerciais por CG é a metodologia mais satisfatória, haja vista que esta pode fornecer informação suficiente sobre a composição das gasolinas aqui estudadas. É necessário, no entanto, desenvolver um procedimento analítico mais apropriado para os fins deste trabalho.

Tabela II.12 – Principais métodos CG aprovados pela ASTM para gasolinas.

MÉTODO	DESCRIÇÃO
D 2427	Hidrocarbonetos C2 a C5 em gasolina.
D 3710	Destilação simulada da gasolina e frações da gasolina.
D 4420	Aromáticos em gasolinas comerciais.
D 4815	Oxigenados (éteres e álcoois) em gasolinas.
D 5443	Tipos de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos por CG multidimensional.
D 5580	Benzeno, tolueno, etilbenzeno, xilenos, C ₉ + aromáticos e aromáticos totais.
D 5599	Oxigenados em gasolina por CG acoplado a detector de ionização de chama seletivo para oxigênio (O-FID)
D 5623	Compostos sulfurados em frações líquidas leves de petróleo por CG acoplado a detector seletivo para enxofre.
D 5769	Benzeno, tolueno e aromáticos totais em gasolinas comerciais por CG-EM.
D 5986	Oxigenados, benzeno, tolueno, C ₈ a C ₁₂ aromáticos e aromáticos totais por CG e FTIR.

II.5. A GASOLINA BRASILEIRA

No Brasil, as gasolinas comerciais podem ser do tipo “A” ou “C”. As gasolinas “A” são as obtidas diretamente das refinarias e petroquímicas e as do tipo “C” são aquelas oriundas da adição de um determinado teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC) à gasolina tipo “A”. O percentual volumétrico (%v/v) de AEAC a ser adicionado é definido em legislação específica (BRASIL, 2001a; WIEDEMANN, D’ÁVILA, AZEVEDO, 2005).

A gasolina brasileira é especificada pela ANP para atender a padrões internacionais de qualidade, respeitando também os aspectos nacionais do seu uso e produção. A mais recente especificação de qualidade das gasolinas brasileiras é descrita no regulamento técnico anexado à Portaria ANP nº 309, de 27 de dezembro de 2001 (BRASIL, 2001b). Além disso, a Portaria ANP nº 231 de 13 de dezembro de 2002 (BRASIL, 2002) proibiu a presença de marcadores de solventes na gasolina. A Tabela II.13 resume os principais parâmetros de qualidade constantes daquela Portaria (BRASIL, 2001b).

De maneira geral não há especificações ou padrões para os componentes individuais existentes na gasolina. Uma notável e óbvia exceção é o teor de oxigenados. Só é permitida a adição de etanol nas gasolinas comerciais brasileiras na concentração definida por legislação (BRASIL, 2001a; BRASIL, 2001b; BRASIL, 2006b), salvo em raros períodos de escassez do produto quando a adição de pequenos teores de metanol é permitida. Benzeno também tem tido seu teor controlado nas gasolinas brasileiras. Mais recentemente, a ANP também especificou os limites de parafínicos e aromáticos nas gasolinas comercializadas no país.

Atualmente, a maior parte da gasolina comum consumida no Brasil é basicamente produzida a partir da nafta do craqueamento catalítico (nafta FCC) sem hidrotratamento e da nafta de destilação atmosférica (nafta DA). A participação destas frações na produção de gasolina “A” é de cerca de 70% e 30%v/v, respectivamente. As outras frações contribuem com parcelas variáveis e minoritárias, dependendo do esquema de refino (DAUZACKER, PALOMBO, 2003).

Tabela II.13 – Parâmetros de qualidade das gasolinas comerciais brasileiras.

CARACTERÍSTICA	ESPECIFICAÇÃO			
	COMUM		PREMIUM	
	TIPO A	TIPO C	TIPO A	TIPO C
Cor	(1)	(2)	(1)	(2)
Aspecto	(3)	(3)	(3)	(3)
Teor de AEAC, %v/v	1 (máx.)	25	1 (máx.)	25
Massa específica a 20°C, kg/m ³	anotar	anotar	anotar	anotar
Destilação,				
10% evaporado (máx.), °C	65	65	65	65
50% evaporado (máx.), °C	120	80	120	80
90% evaporado, °C	155 a 190	145 a 190	155 a 190	145 a 190
PFE (máx.), °C	220	220	220	220
Resíduo (máx.), mL	2,0	2,0	2,0	2,0
MON (mín.)	-	82,0	-	-
IAD (min.)	-	87	-	91
Pressão de vapor a 37,8°C, kPa	45,0 a 62,0	69,0 (máx.)	45,0 a 62,0	69,0 (máx.)
Goma atual lavada, mg/100 mL	5	5	5	5
Período de indução a 110°C, min.	anotar	360	anotar	360
Corrosividade ao cobre a 50°C e 3h	1 (máx.)	1 (máx.)	1 (máx.)	1 (máx.)
Teor de enxofre (máx.), %massa	0,12	0,10	0,12	0,10
Teor de benzeno (máx.), %v/v	1,2	1,0	1,9	1,5
Teor de chumbo (máx.), g/L	0,005	0,005	0,005	0,005
Aditivos	(4)	(4)	(4)	(4)
Hidrocarbonetos, %v/v				
Aromáticos (máx.)	57	45	57	45
Olefínicos (máx.)	38	30	38	30

(1) De incolor a amarelada e isenta de corantes

(2) De incolor a amarelada, com até 50 ppm de corante (não pode ser usado corante azul).

(3) LII – Límpido e isento de impurezas.

(4) Utilização permitida conforme legislação em vigor. Proibidos os aditivos a base de metais pesados.

A participação de nafta de coqueamento retardado é bem restrita e recebe tratamento antes de ser incorporada no “pool”. A produção brasileira atual de reformado, alquilado e isomerizado ainda é bastante pequena se comparada à produção de gasolina, não permitindo que essas frações possam ser consideradas como componentes disponíveis para a formulação global da gasolina comum, mas em alguns casos específicos há a participação de pequena proporção de nafta de reforma catalítica e de alquilação (DAUZACKER, PALOMBO, 2003).

As frações ou componentes normalmente usados na formulação da gasolina estão apresentadas na Tabela II.11 trasladada de Dauzacker e Palombo (2003). Cada fração possui compostos químicos típicos, cujas características podem ser desejáveis, indesejáveis ou indiferentes às propriedades do combustível, conforme representado nesta tabela. O efeito de cada fração nas propriedades da gasolina dependerá da sua participação na formulação da mesma.

Tabela II.14 – Características das frações que podem compor a gasolina.

FRAÇÕES	PROPRIEDADES				
	OCTANAGEM	ENXOFRE	AROMÁTICOS	BENZENO	OLEFINA
Nafta DA	Baixa	Médio	Baixo	Baixo	Nulo
Nafta FCC	Elevada	Elevado	Médio	Médio	Elevado
Reformado	Elevada	Nulo	Elevado	Elevado	Nulo
Alquilado	Elevada	Baixo	Nulo	Nulo	Nulo
Isomerizado	Média	Baixo	Nulo	Nulo	Nulo
AEAC	Elevada	Nulo	Nulo	Nulo	Nulo

- Influencia bastante a propriedade favoravelmente.
- Influencia bastante a propriedade desfavoravelmente.
- Tem baixa influência na propriedade.

Outro importante componente da gasolina comercial brasileira é o AEAC, cuja participação na formulação tem variado com considerável freqüência ao longo dos últimos anos, na faixa de 20% a 25%v/v. A Figura II.19 denota a variação do teor de AEAC na gasolina brasileira nos últimos anos. Esta amudada variação é uma função direta da produção do setor sucroalcooleiro, que depende da sazonalidade da produção da cana-de-açúcar (matéria-prima do álcool etílico) e, principalmente, do preço internacional do açúcar no mercado externo.

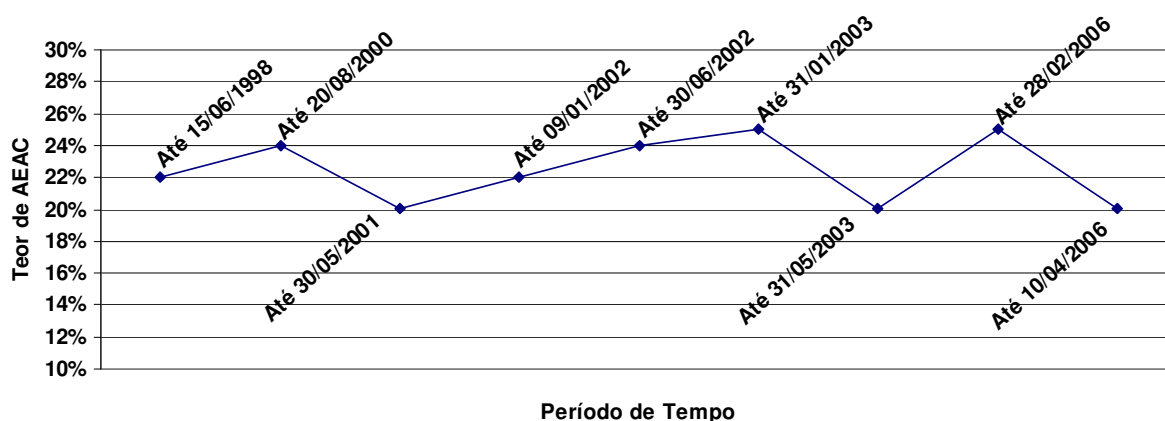


Figura II.18 – Teor de AEAC na gasolina tipo C brasileira, no período de 1998 a 2006.

Percebe-se então que, de maneira geral, a gasolina produzida no Brasil não difere bastante em relação às características funcionais das demais gasolinas produzidas mundialmente. No entanto, quando comparada às gasolinas comercializadas em qualquer outro país do mundo, o elevadíssimo teor de etanol faz da nossa gasolina um combustível ímpar em vários aspectos.

A considerável melhoria nas características de combustão conferida pelo AEAC, aliada à diluição que o seu elevado percentual provoca, possibilita aumentar os teores de frações de menor valor agregado, como é o caso das correntes de craqueamento catalítico. Assim, o álcool etílico também contribui na manutenção do teor de enxofre e benzeno nos padrões atualmente especificados. Em contrapartida, o etanol tem poder calorífico cerca de 66% do poder da gasolina isenta do oxigenado (KLASS, 1980). Isto diminui sobremaneira o valor desta propriedade na mistura de ambos (gasool), especialmente para teores maiores do álcool, como é o caso das gasolinas brasileiras.

Além disso, maiores teores de AEAC favorecem a combustão completa da gasolina com menor produção de monóxido de carbono, um gás bastante tóxico. Porém, o uso do gasool também pode gerar emissões dos produtos de oxidação do etanol, tais como aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos, que podem contribuir de forma significativa nos processos de fotooxidação atmosférica, inclusive com a formação de “smog” fotoquímico (PEREIRA, ANDRADE, 1998; RIGA, 2001).

Finalmente, é absolutamente necessário comentar que a ANP, buscando acompanhar uma tendência mundial, vem adequando os limites de muitas das propriedades químicas e físicas que são utilizadas no controle e avaliação das gasolinas comercializadas no país. As futuras especificações da gasolina brasileira projetam uma redução significativa do teor de enxofre. As concentrações de olefinas, de aromáticos e de benzeno também estão sendo reduzidas para diminuir a quantidade de poluentes ambientais e compostos insalubres, bem como para propiciar condições para a combustão mais completa e eficiente, o que melhora o aproveitamento energético do combustível e reduz o seu consumo por quilômetro rodado.

Para atender aos futuros requisitos da especificação da gasolina será necessário reavaliar o esquema de produção das refinarias, identificando os limites de utilização de cada fração componente e a sua necessidade de tratamento, bem como desenvolvendo novas formulações, considerando desde a introdução de novas frações até mesmo a implantação de novos processos e tecnologias de produção (DAUZACKER, PALOMBO, 2003; PALOMBO, 2004).

Entre as novas tecnologias, metodologias para a predição das propriedades das gasolinas, um dos objetivos deste estudo, poderiam ser usadas no ajuste das proporções das frações a serem combinadas, aperfeiçoando o processo de formulação e produção destes combustíveis, minimizando custos e tempos de produção.

CAPÍTULO III

MODELOS DE PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES.

III.1. MODELAGEM DE PROPRIEDADES DE COMBUSTÍVEIS

Apesar de algumas refinarias ainda combinarem suas frações em batelada para a produção de certos produtos, a grande maioria já produz seus refinados continuamente. O produto final de uma mistura de frações de refino deve atender a certas especificações de propriedades, fazendo-se, obviamente, necessário predizê-las. Assim, é desejável e mesmo de fundamental importância, que as refinarias disponham de modelos precisos para a estimação de propriedades de combustíveis a partir das quantidades e propriedades das frações e componentes a serem combinados para a formação do “pool” do referido produto (ESPINOSA et al., 1995; MAPLES, 1993; PERKINS, 2000).

O uso de um modelo impreciso poderá resultar num combustível fora de especificação. Sendo assim, a mistura necessitará ser realizada com auxílio de um sistema de controle do processo que ajuste as quantidades dos componentes durante o processo de combinação, ou, em alguns casos, será necessário recombiná-la com frações cujas propriedades são mais próximas dos valores especificados, normalmente frações de maiores valores agregados. O uso de um modelo mais preciso poderia evitar tais ineficiências e economizar milhões de dólares no decorrer de um ano de produção (PERKINS, 2000).

Diversas técnicas se propõem a correlacionar propriedades de substâncias puras ou misturas, em condições pré-estabelecidas, possibilitando a posterior predição de novos valores para diferentes condições ou mesmo diferentes espécies e suas combinações. Estes métodos podem ser classificados em teóricos, nos quais métodos analíticos ou numéricos fundamentados em um ou mais modelos físicos e químicos são aplicados na predição das propriedades, ou empíricos, nos quais as consistências internas nos dados possibilitam estimar uma dada propriedade.

Modelos teóricos são normalmente mais satisfatórios, mas muitas propriedades de compostos e misturas não apresentam uma base teórica bem definida, ou mesmo não permitem soluções computacionais práticas baseadas na teoria, devido à sua complexidade. Nestes casos, métodos empíricos podem fornecer resultados mais úteis com boa precisão. Para tanto, uma grande variedade de técnicas permite aproximar relações empíricas. Entretanto, cada uma destas técnicas possui uma ou mais características indesejáveis que acabam por limitar o seu uso generalizado (BURNS, WHITESIDES, 1993).

III.1.1. MODELOS TEÓRICOS

Enquanto a maioria das propriedades dos combustíveis derivados do petróleo não tem uma base teórica bem definida (e.g., octanagem, ponto de fulgor), algumas outras podem ser relacionadas e preditas através de leis físicas e químicas fundamentais. Por exemplo, a pressão de vapor e a curva de destilação são muitas vezes estimadas a partir de relações deduzidas da termodinâmica química.

Para isso, são muitas vezes utilizadas equações de estado, modelos termodinâmicos de equilíbrio bem estabelecidos e modelos de contribuição de grupos na construção das correlações para a estimação da densidade, pressão de vapor e das características de destilação de gasolinas comerciais.

Diversos trabalhos têm procurado estimar a pressão de vapor de gasolinas aditivadas com oxigenados. Hatzioannidis et al. (1998) estudaram o desempenho de distintas variações do modelo UNIFAC (FREDENSLUND, JONES, PRAUSNITZ, 1975; GMEHLING, LI, SCHILLER, 1993; HANSEN et al., 1991; LARSEN, RASMUSSEN, FREDENSLUND, 1987) na predição da pressão de vapor Reid de misturas de gasolinas e oxigenados (álcoois e metil-terc-butil-éter) simuladas. Todas as variações do modelo forneceram bons resultados de predição com erros inferiores a 2% em média.

Pumphrey, Brand e Scheller (2000) determinaram experimentalmente coeficientes de atividade em diluição infinita e parâmetros da equação de Wilson (WILSON, 1964) para misturas de gasolinas e álcoois. As misturas de gasolina-oxigenados foram tratadas como pseudobinárias não-ideais e os coeficientes de atividade calculados diretamente a partir dos dados experimentais através de polinômios de interpolação de Lagrange. Nesta metodologia, boas predições de pressão de vapor foram obtidas (erros médios inferiores a 2%) com somente dois parâmetros ajustáveis por sistema.

Mais recentemente, Lanzer, von Meien e Yamamoto (2005) avaliaram a utilização da equação de estado de Peng-Robinson (PENG, ROBINSON, 1976) e de uma regra de mistura similar à desenvolvida por Fisher e Gmehling (1995) para a estimação da densidade a 20°C, pressão de vapor Reid e curva de destilação ASTM de gasolinas brasileiras. A metodologia desenvolvida forneceu boa predição dos pontos de destilação, embora com grandes desvios no final da curva de destilação, atribuídos à degradação dos componentes da gasolina. Verificou-se também uma

correlação satisfatória da densidade e pressão de vapor Reid do combustível estudado, com erros relativos médios inferiores a 0,5% e 3%, respectivamente.

Outros trabalhos de base teórica para a estimação de propriedades de misturas de hidrocarbonetos e oxigenados combustíveis ainda podem ser citados, tais como Antosik e Sandler (1994), Steinhagen e Sandler (1994), Zudkevitch, Murthy e Gmehling (1995) e Clark, McBain e Kilner (1997).

Nas abordagens até aqui descritas, o combustível, uma mistura de centenas de hidrocarbonetos e alguns oxigenados, é normalmente dividido em uma coleção reduzida de frações ou pseudocomponentes de modo a serem tratados como componentes individuais e discretos nos cálculos de equilíbrio líquido-vapor e, conseqüentemente, das propriedades relacionadas. Um tratamento alternativo, que vem crescendo em importância, assume a mistura como uma função contínua de variáveis independentes, tais como o ponto normal de ebulição, massa molecular e composições. Nesta abordagem, muitas vezes denominada termodinâmica do contínuo, os somatórios que surgem nas equações de estado e modelos discretos são substituídos por integrais sobre uma apropriada função distribuição na variável independente relevante, que são resolvidas, analítica ou numericamente, para fornecer as relações de equilíbrio procuradas.

A termodinâmica do contínuo tem sido abordada em muitos estudos recentes (MUSCHIK, PAPENFUSS, EHRENTAUT, 2001; ZHU, REITZ, 2002), além dos quais podem ser ainda citados, como tratando especificamente da modelagem de propriedades de derivados petrolíferos, os trabalhos de Kehlen et al. (1988), Haynes e Matthews (1991), Manafi, Mansoori e Ghotbi (1999), e Vakili-Nezhaad, Modarres e Mansoori (2001). Vale ressaltar que mais recentemente, Araújo, Carvalho e Stragevitch (2003) aplicaram a termodinâmica do contínuo na modelagem da pressão de vapor de gasolinas automotivas brasileiras, obtendo, a partir das curvas de destilação, boas estimativas para a pressão de vapor de gasolinas na faixa de temperaturas entre 20 e 60°C.

Apesar da boa flexibilidade de muitos modelos de base teórica e da satisfatória precisão nas suas estimativas para gasolinas e outros combustíveis derivados do petróleo, estes são normalmente complexos e de difícil execução, particularmente no que diz respeito ao tempo de resposta em processos de produção contínuos. Por este motivo, os modelos empíricos ou semi-empíricos têm

grande atratividade e são encontrados com maior frequência na literatura para a predição de propriedades de derivados energéticos do petróleo.

III.1.2. MODELOS EMPÍRICOS

Os modelos empíricos podem ser gerados usando uma ampla variedade de técnicas quimiométricas, incluindo regressão linear múltipla, regressão de componentes principais (PCR), mínimos quadrados parciais (PLS), redes neurais artificiais (RNA), entre muitas outras. Estes modelos podem então ser classificados em lineares ou não-lineares.

O mais simples modelo é o linear. Por este motivo, muitas refinarias recorrem a uma programação linear para otimizar a combinação das diferentes frações de refino na produção de seus combustíveis, particularmente na produção de gasolina (MAPLES, 1993).

Um modelo linear assume que a propriedade de uma mistura é uma superfície plana entre os valores dos seus constituintes puros, sendo válido em um sistema idealizado, no qual não há interações entre os componentes. Assim, esta técnica não contabiliza efeitos não-aditivos sobre as propriedades da mistura causados por interações entre os seus componentes (PERKINS, 2000).

A Regressão Linear Múltipla (RLM) é o método linear mais comumente aplicado na Quimiometria. Na RLM a variável a ser prevista (dependente), y , é estimada por uma combinação linear das variáveis contidas na matriz das m variáveis independentes, ponderadas por coeficientes empiricamente determinados. A Equação III.1 expressa matematicamente este modelo,

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^m b_i x_i, \quad (\text{III.1})$$

onde b_0 é um parâmetro independente e, b_i , o coeficiente de regressão correspondente à variável independente x_i .

A RLM é um excelente método para sistemas bem comportados (respostas lineares, sem interferentes, sem interações entre as variáveis, com baixo ruído e nenhuma colinearidade). Uma das limitações da RLM está no fato de ela usar toda a informação contida na matriz das variáveis independentes, não importando se é relevante ou não, para construir o modelo. Com isso, quantidade significativa de variância (informação) irrelevante pode ser incorporada aos parâmetros do modelo.

Myers, Stollsteimer e Wims (1975) desenvolveram, usando regressão linear múltipla, uma correlação entre números de octano (MON e RON) e algumas propriedades de gasolinas, sejam elas o índice de isoparafinas, o teor de aromáticos, de chumbo e de enxofre. O índice de isoparafinas, mais especificamente, é a razão entre os grupos metil e metileno, existentes na mistura. Setenta e sete amostras de gasolinas foram utilizadas no estudo. Os próprios autores apontaram diversas limitações e problemas na correlação desenvolvida.

Cookson, Iliopoulos e Smith (1995) utilizaram a RLM para determinar propriedades de combustíveis de aviação e diesel, tais como ponto de fuligem, de anilina, de névoa e de congelamento, teor de aromáticos, densidade e índice de cetano, a partir de resultados de ressonância magnética nuclear C-13 (NMR ^{13}C) e cromatografia gasosa (CG).

Meusinger (1996) utilizou RLM para calcular números de octano (MON e RON) de gasolinas a partir de valores de integração de espectros de NMR ^1H . Mais recentemente, Meusinger (1999) mostrou, utilizando RLM, que resultados obtidos a partir de espectros de NMR são adequados para a determinação da influência de oxigenados na característica antidetonante de gasolinas.

A estimativa da propriedade de uma mistura torna-se mais complicada quando esta não é aditiva, o que normalmente ocorre. A propriedade de uma mistura é dita aditiva, quando esta pode ser adequadamente obtida através da média da mesma propriedade para os componentes puros da mistura. Assim, enquanto a densidade é uma propriedade aditiva, em base volumétrica, diversas outras propriedades tais como a octanagem, viscosidade, pressão de vapor Reid, ponto de névoa, entre outras, não o são.

Mesmo para propriedades não aditivas, as refinarias têm se utilizado de modelos linearizados. Esta técnica consiste em determinar, para certa propriedade, pseudovalores de mistura que se combinem linearmente (MAPLES, 1993).

Uma aplicação típica deste procedimento é a determinação dos números de octano motor e de pesquisa de gasolinas comerciais a partir de seus valores de mistura, denominados BMON e BRON. Muitas refinarias desenvolveram seus próprios valores de mistura através da experiência, com duas metodologias amplamente aplicadas na formulação de gasolinas (HEALY, MAASSEN, PETERSON, 1959; MORRIS, 1975).

Um tratamento ainda simplificado para a modelagem de propriedades de misturas nas quais existem interações significantes entre os componentes é o modelo de interações. Um modelo de interações binárias inclui termos que contabilizam interações entre pares de componentes na mistura (MORRIS, 1986; PERKINS, 2000). A Equação III.2 descreve este modelo matematicamente,

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^m b_i x_i + \sum_{i=1}^{m-1} \sum_{j=i+1}^m b_{ij} x_i x_j . \quad (\text{III.2})$$

Os primeiros termos desta equação são equivalentes ao modelo linear já discutido e o último termo é a parte não-linear para contabilizar a curvatura presente na superfície real da propriedade; b_{ij} são parâmetros de interação binária. Termos de interação de mais alta ordem podem ser incorporados, mas normalmente não são significantes (PERKINS, 2000).

Alguns métodos de uso generalizado baseiam-se em modelos de interações, destacando-se o utilizado pela Chevron para a estimação da pressão de vapor Reid de combustíveis (CHEVRON, 1971) e o método ASTM para o cálculo da cetanagem de óleos diesel (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001f, 2001g).

Métodos empíricos mais sofisticados vêm gradativamente sendo utilizados na correlação e predição de propriedades de derivados de petróleo. O PCR e o PLS são técnicas baseadas na Análise dos Componentes Principais (PCA), que tem por finalidade básica a redução de dados, determinando variáveis latentes a partir de combinações lineares das variáveis originais. A PCA decompõe uma matriz $m \times n$ (onde as m linhas são as amostras e as n colunas, as variáveis) dos dados experimentais, em uma soma de certo número de matrizes de posto igual à unidade, a partir do produto de vetores que podem ser determinados por um ajuste de mínimos quadrados (MARTENS, NAES, 1989).

O PLS difere do PCR por usar informações da matriz das propriedades no cálculo das variáveis latentes. Nesse processo é necessário achar o melhor número de variáveis latentes, o que normalmente é feito por um procedimento chamado validação cruzada, no qual o erro mínimo de previsão é determinado. Diversos estudos têm sido publicados na literatura sobre o uso do PCR e do PLS na modelagem de propriedades de gasolinas e outros derivados de petróleo, entre os quais os trabalhos de Crawford e Hellmuth (1990), Flecher et al. (1996), Iob, Buenafe

e Abbas (1998), Andrade, Sanchez e Sarabia (1999), Cooper (1999), e, mais recentemente, Felício et al. (2005).

Embora as técnicas empíricas apresentadas tenham crescido em importância na última década, nenhuma delas está tão difundida e tem sido tão profusamente aplicada na modelagem dos mais variados sistemas físicos e químicos, particularmente os mais complexos, como as redes neurais artificiais.

III.2. REDES NEURAIS ARTIFICIAIS

As RNA são modelos inspirados biologicamente para mapear (correlacionar) um conjunto de entradas em um conjunto de saídas, podendo ser usadas para obter correlações não-lineares entre informações relacionadas. O mapeamento é colocado em prática pelo processamento de elementos, chamados neurônios ou nós (CAUDILL, BUTLER, 1990) que se apresentam interconectados para formar uma rede usualmente dividida em duas ou mais camadas: uma camada de entrada recebe as variáveis de entrada; uma camada de saída apresenta os resultados obtidos para as variáveis de saída; e uma ou mais camadas intermediárias (ocultas) conectam as camadas de saída e de entrada.

Duas importantes características das RNA são a sua habilidade de fornecer respostas rápidas a um problema e a capacidade de generalizar suas respostas, fornecendo resultados aceitáveis para amostras desconhecidas (SERRA et al., 2003). Assim, mesmo considerando que redes neurais não revelam relações causais entre as informações de entrada e de saída, fornecendo quase sempre correlações sem significado físico claro, tais modelos são muito interessantes na resolução de problemas complexos, isto é, problemas com um grande número de variáveis ou de difícil tratamento matemático, ou mesmo de problemas mais simples onde respostas rápidas são necessárias.

Além disso, é importante comentar que a utilização de redes neurais não deve ser vista somente como uma alternativa às técnicas mais convencionais, mas também como uma técnica complementar, sendo possível, inclusive, o desenvolvimento de modelos híbridos entre estas distintas técnicas.

As redes neurais artificiais (RNA) têm sido bastante usadas na resolução de problemas nos diversos ramos da engenharia, ciências exatas e da saúde. Estas redes podem prever parâmetros de controle, otimizar processos, correlacionar propriedades físicas e químicas de materiais, ou, mesmo, relacionar propriedades bioquímicas com a atividade de microorganismos.

III.2.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O cérebro humano é o mais complexo sistema de processamento paralelo e não-linear de informações existente, sendo capaz de organizar seus constituintes estruturais, os neurônios, de modo a realizar processamentos e armazenamento de informações muitas vezes mais rápido que o mais rápido computador atualmente existente (HAYKIN, 1999). Os neurônios biológicos típicos são constituídos de um corpo de célula (soma), um axônio (fibra nervosa) e inúmeros dendritos. Eles estão conectados uns aos outros através das sinapses, conforme ilustrado na Figura III.1.

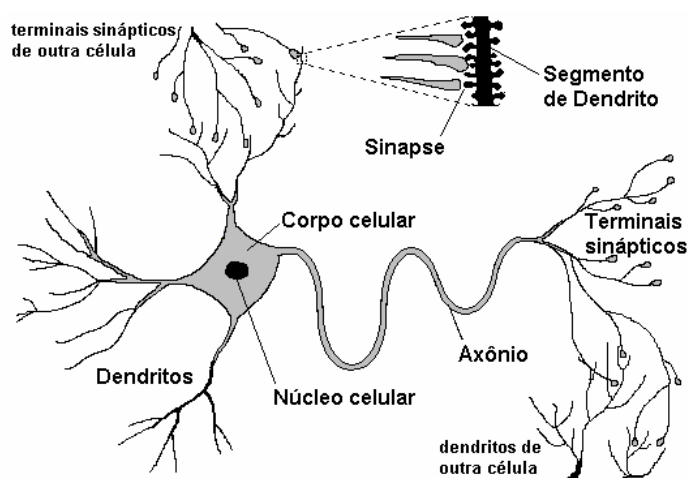


Figura III.1 – Ilustração de um neurônio humano.

Nos neurônios a comunicação é realizada através de impulsos eletroquímicos. Quando um impulso é recebido, o neurônio o processa, e passado um limite de ação, produz um segundo impulso que ao se propagar para outras células da rede neural, pode produzir movimentos ou executar funções do organismo humano.

As redes neurais artificiais são modelos computacionais, inspirados na estrutura das redes neurais biológicas, consistindo de elementos de processamento (neurônios ou nós) interligados entre si e com o ambiente através de conexões ponderadas. Estas conexões estão associadas a pesos, denominados pesos sinápticos, que armazenam o conhecimento da rede e ponderam as entradas recebidas pelos neurônios.

A arquitetura da rede neural artificial, isto é, o modo como os distintos nós da rede estão dispostos (topologia) e interligados, juntamente com o treinamento da rede neural (processo pelo qual o conhecimento é armazenado), são de fundamental importância para a eficiente aplicação desta poderosa técnica empírica.

III.2.2. MODELOS DE NEURÔNIOS

A primeira importante contribuição para o desenvolvimento das redes neurais artificiais foi o trabalho de McCulloch e Pitts (1943). Nele os autores modelaram matematicamente um neurônio descrevendo um cálculo lógico de redes neurais (HAYKIN, 1999; KOVÁCS, 2002).

O processamento ocorrendo em um neurônio biológico pode ser melhor descrito como segue: o sinal entra no neurônio através dos dendritos, passa pelo corpo celular e em seguida é transmitido através das sinapses formadas entre o axônio e dendritos de outros neurônios. As sinapses modulam o sinal que é trocado através delas e a quantidade de sinal trocado em uma sinapse depende de um parâmetro chamado de intensidade da sinapse.

Analogamente, os neurônios artificiais possuem um corpo de processamento de informação com duas ramificações: entradas (dendritos) e saída (axônio). A Figura III.2 ilustra a analogia entre os modelos neural biológico e artificial.

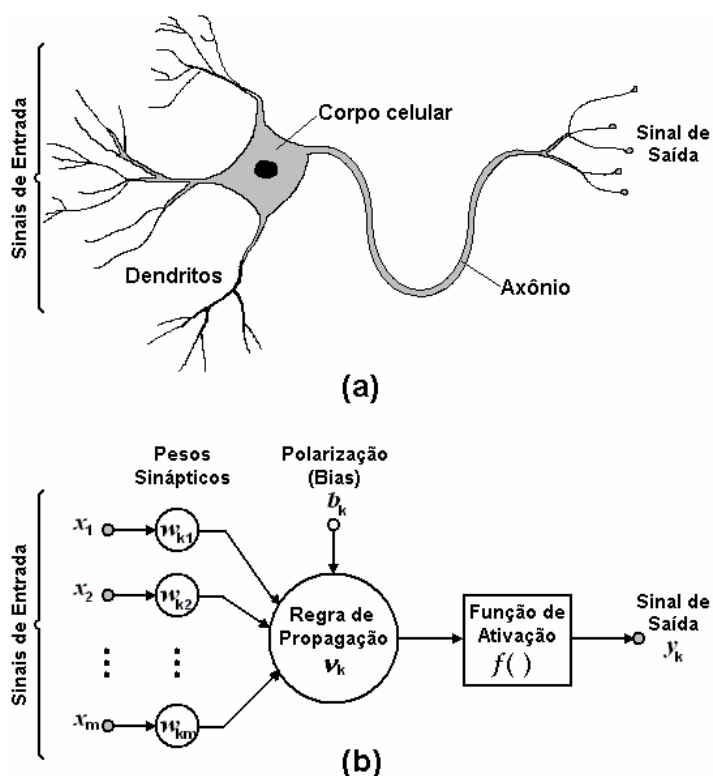


Figura III.2 – Modelos de neurônio: (a) biológico; (b) artificial.

Em um neurônio artificial a intensidade da sinapse é simulada por um fator de ponderação chamado peso sináptico, através de uma dada regra de propagação e de uma função de ativação (transferência) que modula o sinal transmitido.

A regra de propagação mais comumente utilizada nas aplicações de redes neurais é a proposta por McCulloch e Pitts (1943), apresentada na Equação III.3,

$$v_k = \sum_{i=1}^m w_{k,i} x_i + b_k, \quad (\text{III.3})$$

onde v_k é a regra de propagação para o k -ésimo neurônio, x_j é o i -ésimo sinal de entrada, $w_{k,i}$ é o peso sináptico entre o i -ésimo sinal de entrada e o k -ésimo neurônio, b_k é a polarização (*bias*) atribuída ao neurônio e m é o número total de sinais de entrada.

Outras regras de propagação podem ser utilizadas, tais como a utilizada nas redes neurais do tipo “sigma-pi” (RSP), em que os sinais de entrada dos neurônios devidamente ponderados, ao invés de serem somados, são multiplicados entre si antes de atuar como geratriz de uma função de ativação (MEHROTRA, MOHAN, RANKA, 1997; SHIN, GHOSH, 1992).

Com relação às funções de ativação, um maior número de alternativas pode ser encontrado na literatura, desde as mais simples, como a função identidade, as funções constantes e as lineares, apresentadas, respectivamente, nas Equações III.4 a III.6, e mesmo funções mais complexas como as funções sigmoidais e as funções de base radial (FBR), a serem discutidas posteriormente.

$$f(v_k) = v_k \quad (\text{III.4})$$

$$f(v_k) = a \quad (\text{III.5})$$

$$f(v_k) = a v_k + c \quad (\text{III.6})$$

onde f é a função de ativação, a e c são valores constantes.

Para as redes neurais mais comumente utilizadas, é conveniente trabalhar com funções de ativação contínuas, diferenciáveis e não-negativas. Destas, as mais populares são as funções sigmoidais (CERQUEIRA et al., 2001; HAYKIN, 1999; MEHROTRA, MOHAN, RANKA, 1997), cuja forma é ilustrada na Figura III.3. As funções sigmoidais, além de serem contínuas e diferenciáveis, são funções bastante suaves, o que as torna adequadas para um melhor entendimento do comportamento de grandes redes neurais (MEHROTRA, MOHAN, RANKA, 1997).

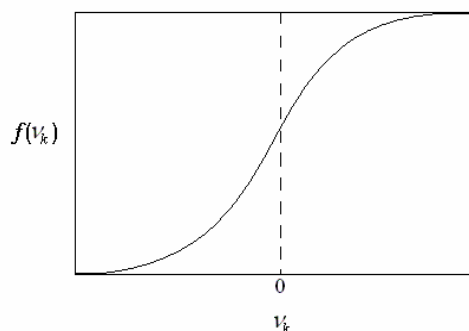


Figura III.3 – Gráfico de uma função sigmoideal.

As funções sigmoideais e suas variações têm a habilidade de ajustar várias outras diferentes funções. Por este motivo, o seu uso acrescenta um maior grau de adaptabilidade às redes neurais, possibilitando ajustar funções com a mesma acurácia e qualidade que RNA com outras funções de ativação, mas com um menor número de nós ocultos (BURNS, WHITESIDES, 1993). A função logística e a função tangente hiperbólica (Equações III.7 e III.8) são típicos exemplos de funções sigmoideais:

$$f(v_k) = \frac{1}{1 + \exp(-v_k)} \quad (\text{III.7})$$

$$f(v_k) = \tanh(v_k) \quad (\text{III.8})$$

Apesar da popularidade destas funções de ativação, outras funções podem ser usadas para modular o sinal de saída neural. As FBR são funções radialmente simétricas muitas vezes usadas como alternativa às sigmoideais e outras funções de abordagem estocástica para aplicações de classificação de padrões e aproximação de funções (HAYKIN, 1999; MULGREW, 1996). A Figura III.4 apresenta uma FBR freqüentemente usada, a função Gaussiana (Equação III.9). Outras típicas FBR são as funções multiquadrática inversa e a função Cauchy, exemplificadas nas Equações III.10 e III.11.

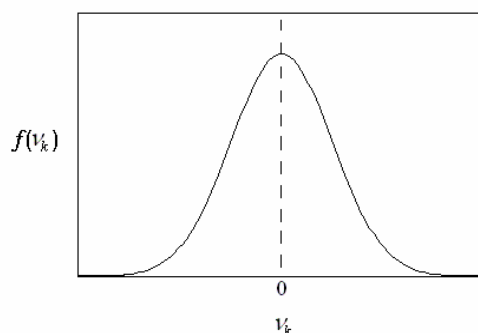


Figura III.4 – Gráfico de uma função de base radial.

$$f(v_k) = \exp\left(-\frac{v_k^2}{2}\right) \quad (\text{III.9})$$

$$f(v_k) = \frac{1}{\sqrt{1+v_k^2}} \quad (\text{III.10})$$

$$f(v_k) = \frac{1}{1+v_k} \quad (\text{III.11})$$

Ressalta-se que modelos mais recentes de neurônios usam estratégias bem diferentes das idéias tradicionais. São modelos mais complexos que os tradicionais e originam as denominadas redes neurais pulsadas.

III.2.3. ARQUITETURAS DE REDES NEURAIS

MEHROTRA, MOHAN, RANKA (1997) comentam que a utilização de um único neurônio é insuficiente para muitos problemas práticos, encontrando-se freqüentemente redes neurais com um grande número de neurônios.

A arquitetura mais geral é aquela encontrada nas redes neurais totalmente conectadas e quaisquer outras arquiteturas podem ser vistas como casos especiais desta (MEHROTRA, MOHAN, RANKA, 1997). Nesta arquitetura, cada nó da rede está conectado a si próprio como aos demais nós, podendo tais conexões ser do tipo excitatória, com pesos sinápticos positivos, inibitória, com pesos negativos, ou irrelevantes, com pesos quase nulos. A Figura III.5 ilustra uma arquitetura de rede neural totalmente conectada: as esferas representam os neurônios artificiais e as setas indicam a direção da transmissão dos sinais.

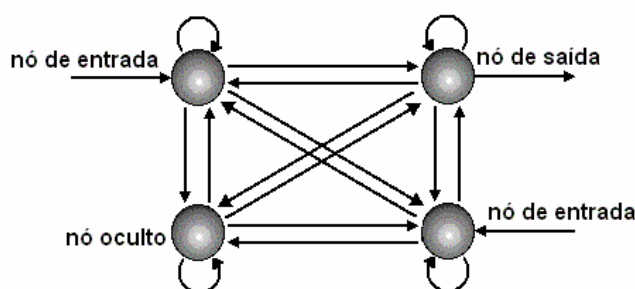


Figura III.5 – Rede neural totalmente conectada.

As redes neurais artificiais normalmente têm seus neurônios dispostos em duas ou mais camadas. As redes com este tipo de topologia, denominadas redes em camadas, podem possuir, além da camada de nós de entrada, apenas mais uma camada de nós de saída (rede em monocamada) ou mais uma camada de saída e outras camadas intermediárias, ditas camadas ocultas, configurando uma rede em multicamadas.

As redes em camadas podem ser classificadas como acíclicas ou cíclicas. Nas RNA acíclicas as conexões neurais são orientadas e a direção da informação flui somente da camada de entrada para a camada de saída. Não há conexões intracamada ou retroalimentação nestas redes, ao contrário do que ocorre com as RNA cíclicas, também denominadas recorrentes.

As Figuras III.6 e III.7 apresentam, respectivamente, exemplos de uma rede neural acíclica e uma cíclica: a primeira com cinco, três e dois neurônios na camada de entrada, oculta e de saída, respectivamente; a segunda com a mesma topologia, apresenta ainda três conexões de retroalimentação e uma conexão intracamada na camada oculta. Percebe-se que o processo computacional em camadas acíclicas é muito mais simples que aquele em redes neurais cíclicas (MEHROTRA, MOHAN, RANKA, 1997).

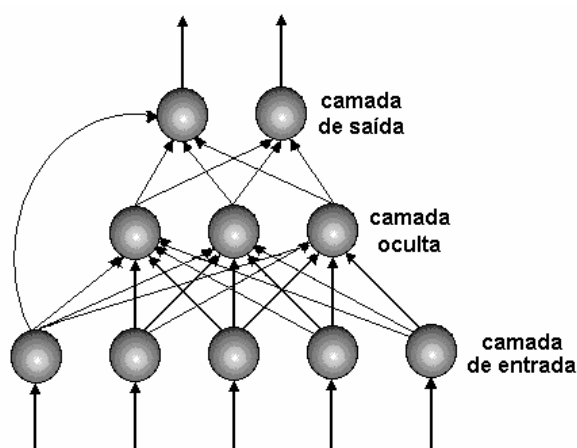


Figura III.6 – Rede neural em camadas acíclica.

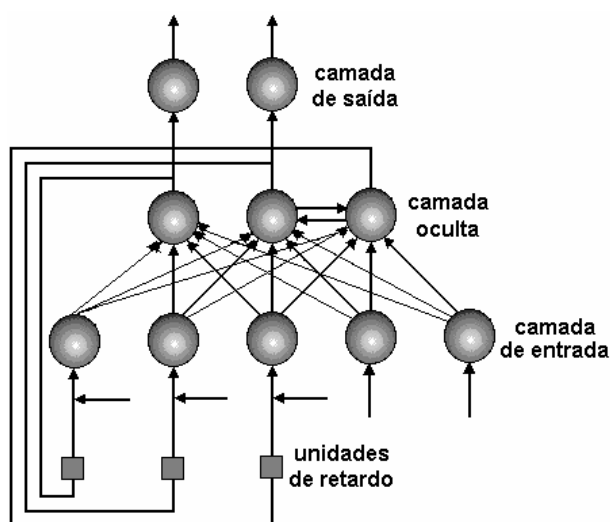


Figura III.7 – Rede neural em camadas cíclica.

De maneira geral, as redes neurais acíclicas podem ser consideradas redes estáticas, uma vez que os dados de entrada da rede podem ser tratados como ocorrendo de forma simultânea no tempo. Já as redes neurais cíclicas são normalmente ditas redes dinâmicas ou “fuzzy”, uma vez que a ordem dos dados de entrada pode influenciar a resposta final da rede (DEMUTH, BEALE, 2002).

Talvez a mais importante arquitetura de RNA seja a com alimentação progressiva (*feedforward*). Esta subclasse das redes acíclicas na qual uma conexão somente é permitida entre um neurônio de uma dada camada com neurônios de uma camada imediatamente posterior, na direção da camada de saída, é a mais utilizada nas diversas aplicações de redes neurais (MEHROTRA, MOHAN, RANKA, 1997). A Figura III.8 ilustra uma rede neural artificial do tipo *feedforward* com duas camadas ocultas.

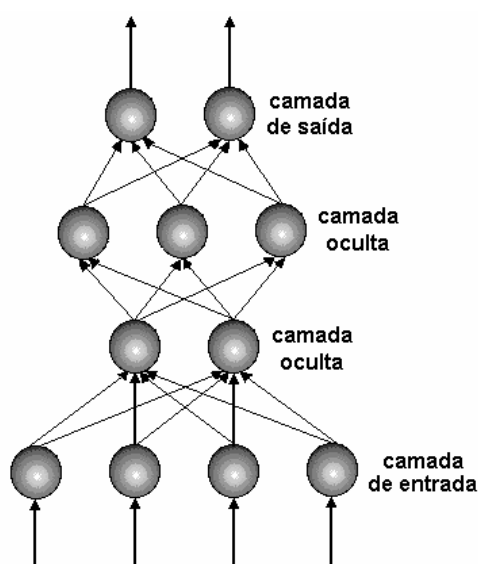


Figura III.8 – Rede neural *feedforward*.

A propriedade fundamental de uma rede neural é sua habilidade de aprender a partir do ambiente em que está inserida e melhorar seu desempenho através do aprendizado (HAYKIN, 1999). Um conjunto de regras bem-definidas com o intuito de fazer com que a rede neural aprenda é chamado de regras de aprendizagem ou algoritmos de treinamento.

III.2.4. ALGORITMOS DE TREINAMENTO

Os algoritmos de treinamento para uma RNA podem ser definidos como procedimentos de modificação dos pesos sinápticos e polarização dos neurônios da rede, sendo aplicados de modo a treiná-la para realizar alguma tarefa específica (DEMUTH, BEALE, 2002; MEHROTRA, MOHAN, RANKA, 1997).

As regras de aprendizagem, dependendo da maneira como ajustam os pesos sinápticos numa RNA, podem ser classificadas em cinco tipos básicos: regras de erro-correção, de memorização, de correlação (*Hebbianas*), de competição, e regras de Boltzmann (HAYKIN, 1999).

As regras de erro-correção ajustam os pesos sinápticos de uma RNA a partir dos desvios (erros) obtidos entre as saídas produzidas pela rede a partir dos dados de entrada e as saídas desejadas disponíveis no conjunto de dados de treinamento. As regras de memorização operam pela memorização explícita dos dados de treinamento fornecidos à rede.

As regras de correlação (HEBB, 1949) e as regras de competição são ambas inspiradas em considerações neurobiológicas. As regras de correlação sugerem um aumento na força das conexões (pesos sinápticos) entre neurônios com saídas similares quando apresentados com a mesma entrada. Na aprendizagem competitiva, os neurônios de uma dada camada ou conjunto neural competem entre si para tornarem-se ativos; assim, somente certo número de neurônios estará ativo na rede num dado instante.

As regras de aprendizagem de Boltzmann são algoritmos de treinamento estocásticos baseados em princípios da mecânica estatística, sendo a rede neural treinada para atingir um dado estado de equilíbrio.

Outro fator importante no processo de aprendizagem de uma rede neural é a maneira como esta se relaciona com o seu ambiente. Com relação a isto, os seguintes paradigmas de aprendizagem podem ser considerados: aprendizagem supervisionada, aprendizagem semi-supervisionada ou por reforço e aprendizagem não supervisionada ou auto-organizada (HAYKIN, 1999).

Na aprendizagem supervisionada, o algoritmo de treinamento funciona como um professor que detém o conhecimento a ser aprendido (exemplos de entrada e saída) e diz à rede o quanto sua resposta se aproxima da resposta desejada. Assim,

a regra de aprendizagem treina a rede fazendo-a ajustar seus parâmetros (pesos sinápticos) de acordo com o sinal erro (diferença entre a resposta desejada e a resposta fornecida pela RNA) produzido para um dado conjunto de dados de entrada e saída. O treinamento termina quando a rede neural também detiver o conhecimento, sendo capaz de reproduzir com certa precisão os exemplos de entrada e de saída previamente apresentados. Entre os algoritmos de treinamento supervisionado podem ser citados: os algoritmos de retropropagação de erros e suas variações, e os algoritmos de aproximação de funções (de base radiais e polinomiais).

A regra de aprendizagem por reforço ou semi-supervisionada funciona como um crítico que diz apenas se a resposta dada pela rede neural está certa ou errada. O treinamento da rede se dá através de uma interação contínua com o ambiente de modo a atingir um objetivo específico apesar das incertezas presentes. Este paradigma é muito atrativo para tratar situações dinâmicas, nas quais exemplos satisfatórios de entrada e de saída são bastante difíceis de obter. A rede está treinada quando um índice de desempenho relacionado ao objetivo específico da rede é minimizado. Os algoritmos de treinamento semi-supervisionado envolvendo programação neurodinâmica podem ser citados como os mais estudados atualmente.

Na aprendizagem auto-organizada não há “professor” ou “crítico” supervisionando o processo de treinamento da rede. O algoritmo de treinamento tenta auto-organizar a rede neural procurando detectar regularidades e padrões em seus dados de entrada, baseando-se nas similaridades existentes entre os exemplos a ela apresentados, bem como adaptá-la a responder corretamente a exemplos futuros. Exemplos de algoritmos de treinamento não supervisionado comumente utilizados são: a Análise dos Componentes Principais (PCA), os Mapas de Auto-Organização (SOM) e os algoritmos baseados na Mecânica Estatística (e.g. Máquina de Boltzmann, Máquina de Helmholtz).

O processo de aprendizagem pode ainda ser conduzido, com relação à frequência de atualização dos pesos sinápticos, de duas formas distintas: o treinamento incremental ou por-padrão (de entrada) e o treinamento em modo-batelada ou por-época (DEMUTH, BEALE, 2002; MEHROTRA, MOHAN, RANKA, 1997).

Na aprendizagem por-padrão, os pesos sinápticos entre os neurônios e as polarizações (biases) da RNA são ajustados cada vez que uma entrada de dados é apresentada à rede. Este estilo de treinamento pode ser utilizado com redes estáticas ou dinâmicas, embora seja comumente usada com estas últimas.

Na aprendizagem por-época, os pesos sinápticos e polarizações são atualizados, durante o treinamento, após todas as entradas de dados disponíveis serem apresentadas à RNA. Redes estáticas e dinâmicas podem ser treinadas utilizando este estilo. MEHROTRA, MOHAN, RANKA (1997) comentam ainda que, quando possível, o tempo de treinamento de uma RNA pode ser bastante reduzido ao se explorar a programação paralela com a aprendizagem em modo-batelada, o mesmo não sendo possível para redes com aprendizagem incremental.

De qualquer forma, a escolha do algoritmo de treinamento nem sempre é fácil, devendo-se levar em conta o tipo de problema a tratar, quais os dados de entrada estão disponíveis, a arquitetura de rede a ser usada, entre outras coisas. Mesmo assim, como já mencionado, redes “*feedforward*” (progressivas) treinadas com o algoritmo da retropropagação de erros (“*backpropagation*”) têm sido bastante utilizadas na resolução de diversos problemas científicos e industriais.

III.2.5. TREINAMENTO POR RETROPROPAGAÇÃO DE ERROS

A retropropagação de erros é uma regra de aprendizagem supervisionada que normalmente utiliza o método do gradiente descendente: os pesos sinápticos são modificados na direção correspondente ao gradiente negativo de uma medida de erro (MEHROTRA, MOHAN, RANKA, 1997). O algoritmo de treinamento utiliza P padrões (exemplos) de entrada (\vec{x}_p) e saída (\vec{o}_p) para treinar a rede neural. Valores iniciais para os pesos sinápticos são determinados (uma estratégia comum é atribuir valores aleatórios) e o processo de treinamento é iniciado.

Na primeira camada oculta, uma regra de propagação e uma função de ativação são aplicadas aos dados de entrada produzindo sinais de saída dos nós desta camada. Estes sinais são alimentados na camada posterior, onde novas regras de propagação e funções de ativação são aplicadas. Isto se repete até que se atinja a camada de saída onde os sinais produzidos são comparados aos padrões de saída apresentados à RNA, gerando ao final um valor de erro E a ser retropropagado pelas camadas da rede.

O método do gradiente descendente procura minimizar o erro E produzido pela RNA modificando os valores dos pesos sinápticos (parâmetros da rede) na mesma direção contrária do gradiente do erro com relação àqueles pesos, $-\partial E/\partial \bar{w}$, com uma intensidade da variação determinada por um parâmetro independente, denominado taxa de aprendizagem, η . A Equação III.12 sintetiza este método de minimização:

$$\Delta \bar{w} = -\eta \frac{\partial E}{\partial \bar{w}} \quad (\text{III.12})$$

Normalmente, o algoritmo de treinamento é finalizado quando um erro cumulativo, como por exemplo, a média dos quadrados dos erros (MSE) produzidos pela rede atinge um valor desejável ou quando o número máximo de iterações de minimização é atingido.

Vale ainda ressaltar que o desempenho do algoritmo é muito sensível à escolha da taxa de aprendizagem. Grandes valores para a taxa de aprendizagem podem resultar num treinamento mais rápido, mas por outro lado, o processo de treinamento também pode tornar-se instável, com erros oscilando em torno do seu valor mínimo; enquanto que taxas menores implicam em uma aprendizagem mais lenta. Este é um problema típico dos métodos do gradiente descendente e a escolha de uma satisfatória taxa de aprendizagem dependerá da aplicação (MEHROTRA, MOHAN, RANKA, 1997; THE MATHWORKS, 2002).

Em geral, a determinação de uma taxa de aprendizagem ótima antes do processo de treinamento não é praticável, haja vista, inclusive, que o valor ótimo desse parâmetro pode variar consideravelmente durante tal processo. Assim sendo, uma taxa de aprendizagem adaptativa poderia manter a velocidade do treinamento tão alta quanto possível, sem comprometer, no entanto, a estabilidade do processo de aprendizagem. Uma metodologia simples para uma adaptação da taxa de aprendizagem à complexidade da superfície de erros locais se faz da seguinte forma: numa dada iteração, os erros são calculados para um determinado conjunto de parâmetros (pesos e “*biases*”); caso esses erros sejam superiores aos erros da iteração anterior por uma dada razão predefinida, estes pesos e “*biases*” são descartados e o valor da taxa de aprendizagem é diminuído; caso ocorra o contrário, aqueles parâmetros são mantidos e a taxa de aprendizagem é aumentada por um preestabelecido incremento (BURNS, WHITESIDES, 1993; THE MATHWORKS, 2002).

A Figura III.9 apresenta um típico algoritmo de treinamento por retropropagação de erros com o método do gradiente descendente para uma rede “feedforward” com uma camada de entrada (camada zero), $(N - 1)$ camadas ocultas e uma camada de saída (camada N), todas utilizando as mesmas regras de propagação e funções de ativação para os seus neurônios. A taxa de aprendizagem é mantida constante e o estilo de treinamento é conduzido por-padrão.

Algoritmo Retropropagação de Erros;

Determine os valores iniciais dos pesos sinápticos;

Enquanto MSE for insatisfatório e o número máximo de iterações não for excedido, **faça**

Para cada padrão de entrada x_p , $1 \leq p \leq P$,

Para cada camada oculta j , $1 \leq j \leq N - 1$,

 Compute a saída do k -ésimo nó, $y_{p,k}^j = f(v_{p,k}^j)$;

Fim-Para

 Compute a saída dos nós da camada de saída, $y_{p,k}^n$;

 Compute o erro entre $y_{p,k}^n$ e o valor desejado $o_{p,k}$:

$$E_p = \sum_k \left(o_{p,k} - y_{p,k}^n \right)^2;$$

Para cada camada j , $1 \leq j \leq N$,

 Modifique os pesos sinápticos entre o k -ésimo nó de uma camada j e o i -ésimo nó de uma camada anterior $j-1$:

$$\Delta w_{i,k}^{j,j-1} = \eta \left(\frac{-\partial E}{\partial w_{i,k}^{j,j-1}} \right);$$

Fim-Para

Fim-Para

Fim-Enquanto.

Figura III.9 – Algoritmo de retropropagação de erros.

III.2.6. GENERALIZAÇÃO DE UMA RNA

Depois de concluída a fase de treinamento, espera-se que a rede neural possa generalizar bem novas situações. Diz-se que uma RNA generaliza bem quando o mapeamento do conjunto de dados de entrada e de saída computado pela rede está correto, ou muito próximo disto, para dados de teste não usados na criação ou treinamento da RNA, mas obtidos a partir da mesma população amostral que aqueles usados no processo de aprendizagem (HAYKIN, 1999).

Destaca-se que um dos principais problemas que ocorrem durante o treinamento de uma rede neural é o chamado sobreajuste ou sobre-treinamento, isto é, o erro obtido na regressão dos dados de treinamento torna-se muitas vezes bastante pequeno, mas a capacidade da rede neural em prever valores para dados não conhecidos é bastante reduzida. Diz-se que a RNA não tem aprendido a generalizar novas situações, mas apenas memorizado os exemplos fornecidos durante o seu treinamento.

É possível que uma rede com um número excessivo de neurônios, e conseqüentemente um grande número de parâmetros de ajuste, seja capaz de memorizar os padrões de treinamento, após um grande número de repetidas e sucessivas iterações de aprendizagem. Por este motivo, redes neurais de tamanhos menores são preferidas àquelas com um maior número de nós e camadas (MEHROTRA, MOHAN, RANKA, 1997). Também é importante ressaltar que Caruana, Lawrence e Giles (2000) questionam a preferência das redes neurais com excesso de neurônios, afirmando que muitas vezes, grandes RNA generalizam muito melhor que redes suficientemente pequenas. De qualquer modo, é normalmente difícil saber de antemão quão grande uma RNA deveria ser para uma determinada aplicação.

Haykin (1999) comenta que a generalização de uma RNA é influenciada por três fatores: o tamanho e representatividade da série de treinamento, a arquitetura da rede neural, e a complexidade física do problema em questão. Assim, quando se dispõe de um conjunto de dados de tamanho e qualidade preestabelecidos, só resta determinar a melhor arquitetura de rede para que se obtenha uma boa generalização. Na prática, diversos estudos sugerem que o número de parâmetros ajustáveis na RNA seja um pequeno submúltiplo do número de padrões de treinamento (MEHROTRA, MOHAN, RANKA, 1997; HAYKIN, 1999).

III.2.7. VALIDAÇÃO CRUZADA

Quando os exemplos de aprendizagem são muito escassos em quantidade ou qualidade, não se dispondo de uma série de dados de teste representativa, pode-se lançar mão de técnicas de validação cruzada de modo a fornecer estimativas úteis da habilidade preditiva da RNA sob avaliação (BURNS, WHITESIDES, 1993).

A validação cruzada consiste na divisão do conjunto completo de exemplos de aprendizagem em séries randomicamente partilhadas. Assim, o total de dados disponíveis é primeiramente dividido em uma série de treinamento e em uma série de teste. A série de treinamento é ainda subdividida em uma subsérie de estimação, usada na seleção do modelo neural, e uma subsérie de validação, usada, como o próprio nome diz, no teste ou validação do modelo de rede neural selecionado (HAYKIN, 1999).

O uso da validação cruzada é particularmente atraente quando se deseja desenvolver uma grande RNA com boa generalização. Esta técnica se fundamenta em princípios estatísticos e procura validar o modelo de rede neural obtido utilizando uma série de dados diferente daquela usada para a estimação dos parâmetros de ajuste. Deste modo, a série de treinamento pode ser usada na avaliação do desempenho dos vários modelos de RNA possíveis e subsequente escolha do melhor entre estes. Prevenindo-se ainda contra um improvável, mas possível sobreajuste dos dados de validação, a generalização do modelo selecionado pode ser avaliada utilizando-se a série de teste, que, como já mencionado, é diferente da série de validação (BURNS, WHITESIDES, 1993; CARUANA, LAWRENCE, GILES, 2000; HAYKIN, 1999;).

O procedimento típico de validação cruzada utilizado para redes neurais progressivas treinadas por retropropagação de erros é o método da parada antecipada do treinamento (*“early stopping”*). Neste procedimento, os dados disponíveis são divididos nas três subséries supramencionadas. A primeira subsérie, denominada série de estimação, é usada para calcular o gradiente e atualizar os pesos sinápticos e *“biases”* da RNA. Entretanto, são os erros da segunda subsérie, a série de validação, que são monitorados durante o processo de treinamento propriamente dito. A terceira subsérie, a série de teste é usada para avaliar a capacidade de predição de dados novos do modelo neural selecionado (HAYKIN 1999; THE MATHWORKS, 2002).

Em geral, os erros obtidos nas séries de estimação e de validação diminuem durante a fase inicial do treinamento. Contudo, quando a rede começa a sobreajustar os dados, os erros na série de validação tipicamente começam a aumentar. Quando estes erros aumentam durante certo número de iterações, o treinamento é finalizado e os parâmetros da rede são determinados para um mínimo da série de validação (HAYKIN, 1999; THE MATHWORKS, 2002). A Figura III.10 ilustra o critério de término do treinamento através da técnica de parada antecipada.

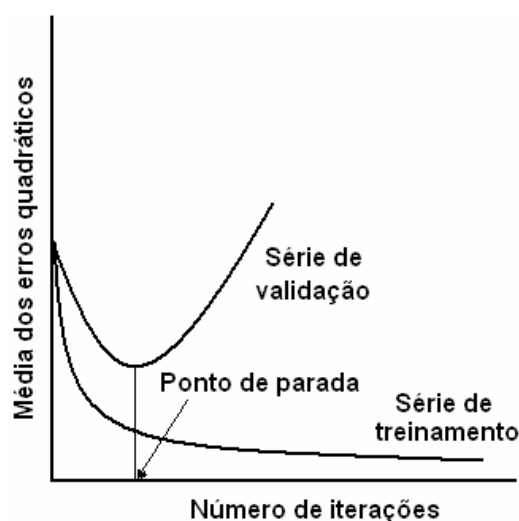


Figura III.10 – Ilustração da validação cruzada através da técnica da parada antecipada.

Para um adequado treinamento, utilizando-se da parada antecipada, a seleção da série de validação deve ser representativa de todos os pontos na série de estimação. Assim, também é bastante recomendável, neste caso, treinar a rede neural a partir de diferentes condições iniciais, podendo-se avaliar inclusive a robustez do desempenho da RNA, haja vista que a variabilidade dos resultados entre as diferentes condições iniciais é um forte indicativo da sensibilidade do processo de escolha e validação do modelo neural, com relação às séries de dados de teste e treinamento (BURNS, WHITESIDES, 1993; THE MATHWORKS, 2002).

Existem outras variantes da técnica de validação cruzada que encontram usos apropriados na prática, particularmente quando há uma escassez de padrões de entrada e saída classificados (HAYKIN, 1999).

III.2.8. RNA NA PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES DE COMBUSTÍVEIS

O interesse pelo campo de modelagem com redes neurais e suas aplicações está cada vez maior. É notório que o número de trabalhos utilizando aplicações de RNA aumentou exponencialmente a partir da década de 1990, mesmo com seus princípios já bem desenvolvidos em décadas anteriores.

Atualmente, o campo de pesquisas em redes neurais é bastante amplo e inclui entre outras áreas, robótica e controle, sistemas de produção, reconhecimento de padrões, processamento de imagens, física, geofísica, tomografia, engenharia biomédica, análise financeira, sistemas de potência, gerenciamento e pesquisa operacional (MENDES JR., 1997). Particularmente na correlação e predição de propriedades de combustíveis, as redes neurais têm encontrado várias aplicações.

Yang et al. (2002) avaliaram o uso de redes neurais para correlacionar e prever o número de cetano e a densidade de óleo diesel a partir da sua composição química. Aquelas propriedades foram correlacionadas com 12 (doze) grupos hidrocarbônicos determinados por cromatografia líquida e cromatografia gasosa com espectrômetro de massa. Um total de 69 (sessenta e nove) amostras de diesel foi utilizado neste estudo. Diversas arquiteturas de redes neurais foram treinadas e examinadas quanto à precisão. A modelagem com RNA também foi comparada com um método de RLM, indicando, como esperado, que devido às características não-lineares do número de cetano, as redes neurais se apresentaram um modelo mais preciso. Já para a densidade, uma propriedade aditiva, os resultados para RLM e RNA se mostraram similares.

Korres et al. (2002) propuseram um modelo para determinar a lubrificidade de óleo diesel a partir de outras de suas propriedades, utilizando redes neurais com função de base radial. Mais de 70 (setenta) amostras de diesel foram testadas para lubrificidade, condutividade, densidade, teor de enxofre, viscosidade cinemática, ponto de fulgor, propriedades de destilação, pontos de fluidez e de névoa. Os autores verificaram que a rede neural proposta forneceu bons resultados quando usadas a condutividade, a densidade, a viscosidade a 40°C, o teor de enxofre e o ponto de 90% de evaporados como variáveis de entrada.

Dos Anjos (2003) compararam a capacidade de quatro diferentes modelos empíricos, inclusive redes neurais artificiais, na predição da densidade, pressão de

vapor Reid, e três pontos da curva de destilação (10, 50 e 90% de destilados) de gasolinas produzidas em uma petroquímica, a partir de dados de composição volumétrica de cinco correntes. De modo geral, as RNA forneceram melhores resultados que os outros modelos testados, em geral, com erros relativos médios inferiores a 10%, exceto para os pontos de 50% e 90% de destilados.

Côcco, Yamamoto e Von Meien (2005) utilizaram redes neurais artificiais para determinar correlações entre a composição química de gasolinas brasileiras e algumas de suas propriedades, incluindo densidade, curva de destilação e PVR. As redes neurais foram treinadas por retropropagação de erros usando 35 (trinta e cinco) amostras de gasolinas brasileiras. Apesar do pequeno número de padrões de treinamento, comparado ao número de parâmetros ajustáveis (pesos sinápticos), as RNA obtidas predisseram as propriedades das gasolinas com um erro médio inferior a 1%, o que pode ser considerado excelente.

Pasadakis, Gaganis, Foteinopoulos (2006) desenvolveram modelos de RNA para determinar o RON de gasolinas produzidas em refinarias gregas. Os modelos desenvolvidos usaram como variáveis de entrada os teores volumétricos das sete frações mais comumente usadas na produção de gasolinas comerciais e seus respectivos números de octano (RON). A robustez dos modelos foi avaliada e o efeito de cada corrente constituinte na formação do RON do combustível foi determinada.

Brudzewskia et al. (2006) analisaram 45 (quarenta e cinco) amostras de gasolinas com diferentes qualidades, determinando sua octanagem, como também sua composição química a partir de dados de cromatografia gasosa e de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier. Estes dados, pré-processados usando PCA e um algoritmo *fuzzy*, foram utilizados para prever a qualidade e classificar as gasolinas estudadas através de paradigmas de redes neurais principalmente. Assim, usando um modelo híbrido entre redes neurais e RLM, os autores obtiveram boas correlações entre a composição química e o valor predito de número de octano para as amostras de gasolina.

Também podem ser citados outros estudos anteriores nos quais se utilizaram RNA para correlacionar e prever propriedades de combustíveis, tais como van Leeuwen, Jonker e Gill (1994), Andrade, Sanchez e Sarabia (1999), e Meusinger e Moros (2001).

III.3. CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS

O conhecimento do comportamento real de misturas fluidas, através de suas propriedades, é condição indispensável para o projeto, operação e otimização de diversos processos industriais. Contudo, muitas vezes as propriedades de misturas, ou mesmo, de substâncias puras não estão disponíveis, sendo, inclusive, de determinação experimental inviável nas condições de operação do processo. Nestes casos, as propriedades devem ser estimadas através de métodos preditivos e, particularmente, os métodos de contribuição de grupo têm-se mostrado muitas vezes bastante eficazes na predição de propriedades a partir de informações da estrutura molecular dos compostos envolvidos.

Nestes métodos, a propriedade de uma substância é função de parâmetros estruturalmente dependentes (e.g., número e tipos de subestruturas moleculares, aqui denominadas grupos), que são determinados a partir das contribuições dos grupos preestabelecidos existentes na molécula. Modelos de contribuição de grupos têm a vantagem de fornecer estimativas rápidas sem requerer consideráveis recursos computacionais (KLINCEWICZ, REID, 1984; MARRERO-MOREJÓN, PARDILLO-FONTDEVILA, 1999).

III.3.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Métodos de contribuição de grupos têm sido propostos desde meados do século passado (BENSON et al., 1969; LYDERSEN, 1955). O método de Lydersen (1955) foi considerado por cerca de duas décadas o melhor método disponível para a estimativa de temperaturas críticas de compostos orgânicos. Cerca de vinte anos depois, Fredenslund, Jones e Prausnitz (1975) combinaram um tratamento de contribuição de grupos com o modelo UNIQUAC (ABRAMS, PRAUSNITZ, 1975), desenvolvendo o método UNIFAC (*UNIQUAC Functional Group Activity*) para predição de coeficientes de atividade em misturas não-eletrolíticas, certamente o método de contribuição de grupos mais difundido no mundo. Alguns anos depois, Kojima e Tochiji (1979) propuseram outro método, baseado nos mesmos princípios do UNIFAC, denominado ASOG, para a predição de coeficientes de atividade. A principal diferença entre as duas metodologias diz respeito às equações utilizadas implicitamente em ambos os modelos.

Posteriormente, outros métodos fundamentados nos mesmos preceitos dos trabalhos de Lydersen (1955) e de Fredenslund, Jones e Prausnitz (1975) surgiram (AMBROSE, 1978, 1979; KLINCEWICZ, REID, 1984; KOJIMA, TOCHIGI, 1979). Algum tempo depois, Joback e Reid (1987), usando um banco mais extenso de dados experimentais, avaliaram os parâmetros dos grupos de Lydersen, ampliaram o número de grupos e propuseram um dos mais completos métodos de contribuição de grupos para a predição de várias propriedades de componentes puros.

As principais limitações atribuídas àqueles métodos diziam respeito à sua questionável exatidão, como também ao fato deles não poderem distinguir isômeros. Para superar tais limitações, vários esforços têm sido reportados na literatura (CONSTANTINOU; PRICKETT, MAVROVOUNIOTIS, 1993; CONSTANTINOU, GANI, 1994; MARRERO-MOREJÓN, PARDILLO-FONTDEVILA, 1999; WEN, QUIANG, 2002a, 2002b). Porém, os novos métodos desenvolvidos se apresentam, quando não bastante complexos ou inexequíveis, de aplicabilidade e eficiência duvidosas.

III.3.2. MÉTODOS DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS

As aplicações industriais dos processos de separação necessitam com freqüência do conhecimento do equilíbrio líquido-vapor, tanto de dados isotérmicos quanto isobáricos. Nestes casos, métodos preditivos podem ser utilizados. Nas últimas duas décadas tem aumentado a popularidade pelo uso de métodos de contribuição de grupos, como o método UNIFAC ou ASOG. O método UNIFAC é um método de contribuição de grupos para predizer o coeficiente de atividade de misturas líquidas à temperatura constante. A grande dificuldade da aplicação do método UNIFAC com suas diferentes revisões/ampliações (GMEHLING, RASMUSSEN, FREDENSLUND, 1982; HANSEN et al., 1991; MACEDO et al., 1983; SKJOLD-JØRGENSEN et al., 1979; TIEGS et al., 1987; WITTIG, LOHMANN, GMEHLING, 2003) está na necessidade de cálculos computacionais relacionados à sua extensa base de dados.

O método de contribuição de grupo UNIFAC considera que misturas líquidas são constituídas por subgrupos moleculares ao invés de moléculas propriamente ditas. Assim, coeficientes de atividade de misturas não-eletrolíticas podem ser determinados, não pelas propriedades das moléculas existentes, mas sim pelas propriedades dos grupos estruturais em solução.

Sucintamente falando, os coeficientes de atividade são calculados pelo UNIFAC através de dois termos: um combinatorial, envolvendo as diferenças de tamanho e forma das moléculas associadas na mistura, e um residual, contabilizando as interações energéticas entre os grupos. Três tipos de parâmetros de grupos são necessários: um volumétrico, um superficial e certo número de parâmetros de interação entre os grupos.

O ASOG também é representado como uma soma de contribuições combinatorial e residual. Entretanto, o termo combinatorial é calculado por uma equação similar à equação de Flory-Huggins, ao contrário do modelo UNIFAC que calcula este termo através da expressão de Stavermann-Guggenheim. O termo residual, de modo similar ao UNIFAC, embora com expressões bem distintas, também é calculado através de contribuição de grupos.

Apesar dos modelos UNIFAC ou ASOG serem mundialmente usados, deve-se comentar que ambos os métodos ainda mostram algumas deficiências, tais como resultados não satisfatórios para coeficientes de atividade em diluição infinita ou no cálculo de entalpias de excesso, e para sistemas com compostos muito diferentes em tamanho (GMEHLING, FISCHER, SCHILLER, 1993b).

Com uma abordagem mais simplificada, baseando-se principalmente no trabalho de Lydersen (1955), Joback e Reid (1987) selecionaram 41 (quarenta e um) grupos moleculares, típicos de muitos compostos orgânicos, e desenvolveram métodos de estimação de onze propriedades físicas para estes compostos puros, dentre estas, o ponto de fusão e de ebulição, a temperatura, o volume e a pressão crítica. Os resultados podem ser considerados satisfatórios considerando a simplicidade e abrangência do método desenvolvido, já que incluía, pelo menos, catorze diferentes classes de compostos.

Pouco depois, Constantinou, Prickett e Mavrovouniotis (1993) propuseram uma técnica de estimação relativamente mais complexa, baseada em formas conjugadas (arranjos alternativos de elétrons de valência), que permitia estimativas precisas de várias propriedades de substâncias puras, além de diferenciar os compostos isômeros. O principal empecilho à metodologia é a não trivialidade da geração das formas conjugadas aliado à necessidade de um ambiente de programação simbólica para a sua execução (MARRERO-MOREJÓN, PARDILLO-FONTDEVILA, 1999).

Um método menos complexo foi proposto por Constantinou e Gani (1994). A estimação é realizada em dois níveis: o nível básico usa a contribuição a partir de grupos de primeira ordem, enquanto o segundo nível usa uma série de grupos de segunda ordem, construídos a partir dos de primeira ordem. O método foi testado na predição da temperatura de ebulição e das propriedades críticas de compostos orgânicos, apresentando-se bastante satisfatório. Outro destaque é o fato de também possibilitar a diferenciação de isômeros. Porém, pode-se comentar que a despeito de ainda não terem sido reportadas as regras para a determinação daqueles últimos grupos (MARRERO-MOREJÓN, PARDILLO-FONTDEVILA, 1999), tais regras acrescentam algum nível de complexidade à esta metodologia.

Pardillo-Fontdevila e González-Rubio (1997) propuseram um novo tratamento estrutural, denominado contribuição de grupos de interação (CGI), que considera as contribuições das interações entre grupos ligantes ao invés das contribuições de simples grupos. Posteriormente, Marrero-Morejón e Pardillo-Fontdevila (1999) propuseram novos modelos baseados no CGI para a estimação de pontos normais de ebulição e propriedades críticas de compostos orgânicos puros. Embora o modelo tenha correlacionado adequadamente as propriedades estudadas, com erros relativos médios, em geral, inferiores a 2%, ele utiliza um número excessivo de variáveis de entrada. Além disso, conforme comentam Wen e Qiang (2002b), o número de parâmetros utilizados na correlação dos dados (cerca de 220) era muito próximo do número de dados utilizados na regressão linear dos modelos, podendo comprometer a predição de novas propriedades.

Wen e Qiang (2002a, 2002b) desenvolveram e utilizaram um método mais elaborado de contribuição de grupos, denominado Método do Espaço de Vetores de Grupos, para estimar pontos de ebulição e de fusão de compostos orgânicos. Neste método, subgrupos moleculares são considerados simples pontos em um dado espaço contendo a molécula estudada. Assim, utilizando até 40 subgrupos moleculares, como os propostos por Joback e Reid (1987), os compostos orgânicos puderam ser expressos por sete estruturas gráficas topológicas, constituídas por cinco pontos interligados. Estas estruturas podem ser descritas e regredidas pela matriz distância de uma molécula. Na predição de pontos de ebulição e pontos de fusão de compostos orgânicos, a média dos erros relativos foi igual a 1,40 e 6,80%, respectivamente.

Mais recentemente, Wenying, Jinyu e Wen (2004) utilizaram o método desenvolvido por Wen e Qiang (2002b) para estimar temperaturas normais de ebulição e entalpias de vaporização de compostos orgânicos. No mesmo período, Stefanis, Constantinou e Panayiotou (2004) estenderam a aplicabilidade do modelo proposto por Constantinou e Gani (1994), acrescentando 26 novos grupos de primeira-ordem aos 78 já existentes e novos 20 grupos de segunda-ordem. O método modificado foi ainda utilizado na estimação de propriedades de interesse bioquímico e de segurança, tais como: coeficiente de partição, solubilidade total e ponto de fulgor, apresentando erros relativos inferiores a 5% em média.

Observa-se, de modo geral, que com exceção dos modelos de contribuição de grupos para predição de coeficientes de atividade de misturas, esta metodologia tem sido predominantemente empregada para a predição de propriedades de compostos puros, algumas vezes de forma bastante complexa ou mesmo industrialmente inviável. Acredita-se que a principal dificuldade do seu emprego na correlação e estimação de propriedades de misturas se dá pela inabilidade ou mesmo inexistência de regras de misturas adequadas para o tratamento da maioria das propriedades fundamentais.

III.4. MODELO COMBINADO DE CONTRIBUIÇÃO DE GRUPOS E REDES NEURAS ARTIFICIAIS

Os estudos realizados mais recentemente para a predição de propriedades de combustíveis comerciais derivados do petróleo (YANG et al., 2002; DOS ANJOS, 2003; CÔCCO, YAMAMOTO, VON MEIEN, 2005) procuram relacionar estas propriedades com dados de composição daqueles combustíveis, utilizando-se de modelos de redes neurais artificiais. A metodologia empregada tem se mostrado bastante adequada, mas de maneira geral sempre estará restrita a uma faixa de valores de entrada (i.e, composições) definida pelo conjunto de dados usado no treinamento das RNA, sendo de difícil aplicação na predição de propriedades de combustíveis, mesmo os de natureza semelhante, que tenham sido formulados a partir de outra base de refino.

Somente a utilização de características que fossem gerais à constituição dos diversos tipos de misturas combustíveis, não se limitando a uma faixa específica de valores, na determinação de relações para as propriedades destas misturas, poderia suprimir as limitações comentadas, possibilitando a estimação de um grande número de propriedades para diferentes misturas a partir de um único modelo geral.

Pensando nisso, percebeu-se que modelos de contribuição de grupos poderiam atender a essa necessidade, haja vista que enquanto combustíveis produzidos numa mesma refinaria podem possuir diferentes constituições químicas, em termos moleculares, subgrupos moleculares como aqueles utilizados por Lydersen (1955) ou por Fredenslund, Jones e Prausnitz (1975), estão presentes, de maneira geral, em todos os combustíveis derivados do petróleo, mesmo que ocorram em diferentes proporções.

Modelos de contribuição de grupos podem ser eficazmente utilizados na predição de propriedades de componentes puros ou mesmo de misturas (e.g., UNIFAC). Uma abordagem mais simples, tal como a de Joback e Reid (1987) tem como principais desvantagens a não diferenciação de isômeros e a inability de prever propriedades de misturas. Modelos mais complexos tais como aqueles propostos por Constantinou e Gani (1994), Pardillo-Fontdevila e González-Rubio (1997), Wen e Qiang (2002a, 2002b), entre outros, podem fornecer resultados mais precisos, inclusive diferenciando certos tipos de isômeros, mas são de utilidade duvidosa e muitas vezes de difícil execução, além do fato de terem sido

desenvolvidos exclusivamente para a predição de propriedades de compostos puros.

Os métodos de contribuição de grupos tais como ASOG ou UNIFAC foram desenvolvidos exclusivamente para a predição de coeficientes de atividade de misturas e, assim, têm aplicações restritas a estes casos. Entretanto, a abordagem utilizada por tais métodos, na qual parâmetros de interação empíricos são ajustados a dados experimentais, pode ser satisfatoriamente aplicada no desenvolvimento de modelos para a predição de outras propriedades de misturas ou mesmo de componentes puros. Para isso, faz-se somente necessário estender a aplicabilidade destes modelos pelo uso de regras de misturas apropriadas.

Tradicionalmente, regras de misturas empíricas têm sido aplicadas na predição de propriedades termodinâmicas de equilíbrio. Na sua maioria, são funções polinomiais que tentam contabilizar a influência das interações intra e intermoleculares nas propriedades estudadas. Contudo, sua aplicação tem se restringido a sistemas exibindo desvios moderados e bem-comportados em relação ao comportamento de solução ideal para a fase líquida (SMITH, VAN NESS, ABBOTT, 1996), devido a limitações inerentes às próprias regras propostas, que muitas vezes não conseguem representar adequadamente as não-linearidades resultantes das interações moleculares.

Neste ponto, a característica ímpar de modelos de redes neurais em aproximar funções não-lineares que sejam representativas de sistemas complexos pode ser convenientemente utilizada na determinação de relações úteis na predição de propriedades de compostos puros ou mesmo na determinação de regras de misturas que permitam a extensão destas relações para a predição de propriedades de misturas destes componentes.

Já que o uso de redes neurais artificiais com o intuito de determinar empiricamente regras de misturas que possam ser aplicadas é completamente simples e viável, o desenvolvimento de um modelo que combine a amplitude de informações fundamentais implícitas nos subgrupos moleculares sobre a constituição dos compostos presentes numa mistura, bem como suas interações, com a notável característica das redes neurais artificiais em aproximar relações que representem tais informações pode ser bastante satisfatório na modelagem e

simulação de processos industriais em que seja necessário antever as propriedades finais de um composto puro ou mesmo uma mistura destas substâncias.

Deste modo, neste estudo são utilizados alguns dos subgrupos moleculares utilizados no modelo UNIFAC (FREDENSLUND, JONES, PRAUSNITZ, 1975) e em outros trabalhos anteriores, mais especificamente aqueles existentes em hidrocarbonetos e álcoois, procurando desenvolver um modelo que possa correlacionar e prever adequadamente as propriedades básicas de uma gasolina comercial brasileira. A Figura III.11 dispõe os subgrupos moleculares de contribuição necessários para a estimação de propriedades de hidrocarbonetos e álcoois.

<u>Grupos acíclicos</u>				
$-\text{CH}_3$ G1	$-\text{CH}_2-$ G2	$>\text{CH}-$ G3	$>\text{C}<$ G4	$=\text{CH}_2$ G5
$=\text{CH}-$ G6	$=\text{C}<$ G7	$=\text{C}=\text{C}=\text{C}$ G8	$\equiv\text{CH}$ G9	$\equiv\text{C}-$ G10
<u>Grupos cíclicos</u>				
$-\text{CH}_2-$ G11	$>\text{CH}-$ G12	$>\text{C}<$ G13	$=\text{CH}-$ G14	$=\text{C}<$ G15
<u>Grupos oxigenados</u>				
$-\text{OH}$ (álcool) G16				

Figura III.11 – Grupos moleculares de contribuição utilizados neste estudo.

Assim, ao se utilizar o modelo em questão, a contribuição daqueles subgrupos moleculares na propriedade a ser determinada é ponderada pela frequência com que estes ocorrem num dado composto puro ou mistura, sendo usada como padrão de entrada de uma rede neural progressiva com uma única camada oculta na predição de certa propriedade.

Para determinação do modelo de RNA mais adequado, uma fase de treinamento e avaliação deve ser realizada, ajustando-se os pesos e “biases” da rede, de modo a se obter um mapeamento das propriedades das espécies de acordo com a sua constituição química.

A Figura III.12 ilustra graficamente o modelo combinado de contribuição de grupos moleculares e redes neurais artificiais (CGM-RNA) proposto neste estudo.

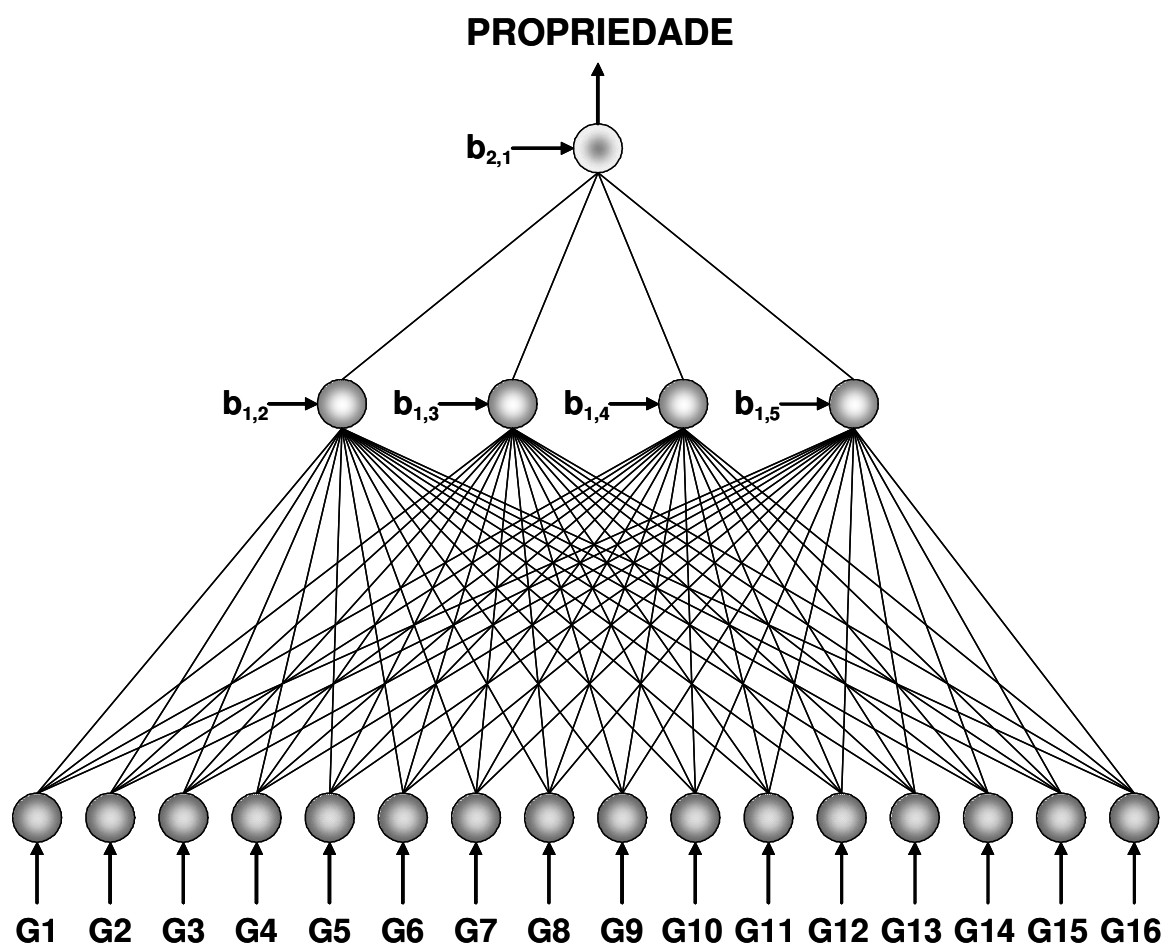


Figura III.12 – Ilustração gráfica de uma forma possível do modelo CGM-RNA.

CAPÍTULO IV

METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

IV.1. OBTENÇÃO, SELEÇÃO E TRATAMENTO DOS DADOS

IV.1.1. PROPRIEDADES DE COMPONENTES PUROS

Para o desenvolvimento e avaliação dos modelos utilizados neste estudo, foram compiladas a partir da literatura propriedades de cerca de 360 substâncias puras (hidrocarbonetos e álcoois). As propriedades estudadas foram: índice de refração a 20°C, densidade relativa a 20°C, ponto normal de ebulição e de fusão, a pressão de vapor Reid e o número de octano motor. A Tabela IV.1 relaciona o número de pontos experimentais compilados para cada propriedade estudada.

Tabela IV.1 – Número de pontos experimentais compilados.

PROPRIEDADE	NÚMERO DE REGISTROS
Índice de refração a 20°C	325
Densidade a 20°C	243
Ponto normal de fusão	229
Ponto normal de ebulição	348
MON	77

Os valores de índice de refração a 20°C, as temperaturas normais de fusão e de ebulição, como também as densidades relativas a 20°C para hidrocarbonetos e álcoois foram compilados a partir de Lide (1995). Os números de octano motor (MON) de compostos orgânicos puros foram obtidos a partir de Lane (1980), Klass (1980), Sidorova et al. (1996) e Smolenskii, Vlasova e Lapidus (2004). As pressões de vapor Reid de componentes puros foram compiladas de Maples (1993).

IV.1.2. PROPRIEDADES DE MISTURAS BINÁRIAS E QUATERNÁRIAS

Intentando-se avaliar a utilização de modelos de contribuição de grupos na correlação e predição de propriedades de misturas, e de uma maneira mais particular, na predição de propriedades de gasolinas (densidade a 20°C e PVR), foram preparadas soluções binárias e quaternárias de hidrocarbonetos e oxigenados (álcoois), em diferentes concentrações.

Na preparação destas misturas foram utilizados compostos das diferentes classes de hidrocarbonetos (parafinas, isoparafinas, naftênicos, aromáticos, olefinas) encontrados em amostras de gasolinas comerciais, como também dois álcoois: etanol e 1-propanol. Como já visto, o etanol é um componente importante das gasolinas comerciais brasileiras.

Na Tabela IV.2 são apresentados os hidrocarbonetos e álcoois usados na preparação destas misturas, bem como suas respectivas purezas. Estes mesmos reagentes foram utilizados em testes de exatidão do método cromatográfico desenvolvido.

Tabela IV.2 – Reagentes utilizados na preparação das soluções.

REAGENTE	MARCA	PUREZA
Hexano P.A.	MERCK	≥ 96,0%
n-Heptano P.A.	ISO FAR	> 99,0%
n-Decano 99+%	ACROS	>99,0%
Isooctano P.A.	VETEC	> 99,5%
Ciclohexano P.A.	ISO FAR	> 99,0%
Ciclohexeno P.A.	VETEC	> 99,0%
Tolueno P.A.	VETEC	> 99,5%
o-Xileno 99%	ACROS	>99,0%
Etanol P.A.	ISO FAR	> 99,5%
1-Propanol	ACROS	>99,0%

Estas misturas tiveram suas densidades e pressões de vapor Reid determinadas. Os valores dos percentuais mássicos e as propriedades das misturas binárias e quaternárias preparadas estão dispostos no Apêndice A, respectivamente, na Tabela A.1 e na Tabela A.2.

IV.1.3. PROPRIEDADES DE GASOLINAS COMERCIAIS

Cerca de 200 amostras de gasolinas comercializadas no Estado do Ceará foram coletadas e também analisadas para diferentes propriedades (Teor de álcool etílico anidro combustível, densidade relativa a 20°C, pressão de vapor Reid, pontos da curva de destilação ASTM, octanagem), inclusive composição química por CG/FID. Destas amostras, foram desconsideradas para o treinamento e validação dos modelos testados aquelas cujos teores de compostos não identificados foram superiores a 10% em massa. Assim, cerca de 70 amostras de gasolinas comerciais, cujas propriedades e composições são apresentadas na Tabela A.3 do Apêndice A, puderam ser utilizadas nas regressões e testes realizados. Estas amostras foram coletadas nos meses de março de 2003 e junho de 2004. Um maior detalhamento dos procedimentos de coleta e análise destas amostras é apresentado a seguir.

É importante ressaltar que neste estudo nenhum tratamento prévio (e.g., análise de componentes principais) foi realizado para verificar a redundância dos dados de gasolinas comerciais obtidos.

IV.2. COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE GASOLINAS

As amostras de gasolinas comerciais utilizadas foram obtidas junto ao Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC) no Estado do Ceará, um convênio firmado entre a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, através da sua Superintendência de Qualidade de Produtos (SQP), a UFC, através do Departamento de Engenharia Química e da ASTEF – Associação Técnico-Científica Eng. Paulo de Frontin (BRASIL, 2006c).

Neste programa, amostras de combustíveis comerciais (gasolinas, álcool combustível e óleos diesel) são coletadas e analisadas para avaliação da sua qualidade, através de ensaios padronizados, devendo tais amostras estarem de acordo com as especificações da legislação vigente (BRASIL, 2001b). Os procedimentos para a coleta, transporte e acondicionamento das amostras são de fundamental importância para a correta análise da qualidade dos combustíveis comercializados.

No caso das gasolinas, são coletadas e/ou analisadas gasolinas comerciais dos tipos A e C. Neste estudo, amostras destas gasolinas comerciais também foram tomadas para realização complementar de ensaios de pressão de vapor (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001h) e cromatografia gasosa para determinação de suas composições.

IV.2.1. PROCEDIMENTO DE COLETA DAS GASOLINAS COMERCIAIS

A metodologia de coleta de combustíveis comerciais nos postos revendedores, de grande relevância para o estudo estatístico proposto no Programa de Monitoramento, constituiu-se basicamente de três etapas: seleção aleatória dos postos revendedores a serem visitados e das amostras de combustível a serem coletadas; coleta das amostras de combustíveis propriamente dita; e colocação das etiquetas e armazenamento criterioso das amostras para o transporte.

Para fins do PMQC, os postos revendedores da Região Metropolitana de Fortaleza e dos demais municípios do Estado do Ceará, cadastrados na ANP, foram distribuídos em 09 (nove) regiões de coleta, a partir de critérios geográficos, sócio-econômicos e estatísticos, de modo que cada região possua cerca de 100 (cem) postos. A divisão em regiões é ilustrada na Figura IV.1.

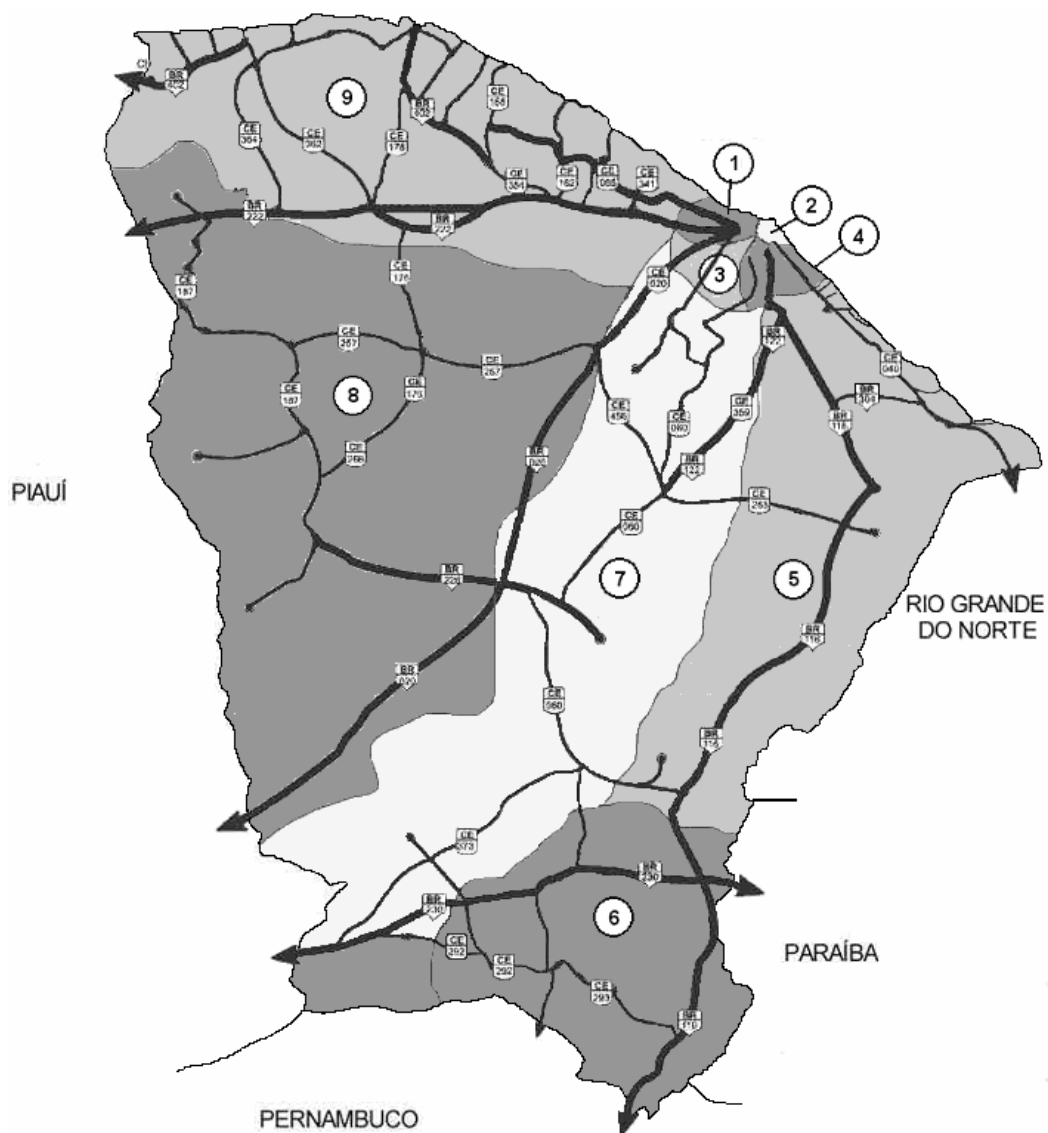


Figura IV.1 – Divisão em Regiões dos Postos Revendedores no Estado do Ceará.

A Região 1 engloba os postos revendedores dos bairros da região noroeste de Fortaleza (classe média-baixa) e o centro da cidade com grande circulação de veículos. A Região 2 reúne os postos revendedores do nordeste de Fortaleza (classe alta e média-alta). A Região 3 constitui-se, de maneira geral, de bairros comerciais (Parangaba e Montese) ou de periferia com consumidores de média e baixa renda, como também de alguns municípios da Região Metropolitana de Fortaleza (Itaitinga, Maracanaú, Maranguape, Pacatuba). A Região 4 engloba os postos da região sudeste de Fortaleza e dois municípios da Região Metropolitana de Fortaleza (Aquiraz e Eusébio), sendo constituída basicamente de consumidores de classe média e média-baixa.

A Região 5 constitui-se de postos revendedores de alguns municípios da região leste-nordeste do Ceará, fazendo fronteira com o Rio Grande do Norte e com a Paraíba. A Região 6 agrupa postos revendedores de municípios do sul-sudeste do Estado. Esta Região é fronteira dos Estados da Paraíba e Pernambuco. A Região 07 constitui-se de postos localizados na região centro-sudoeste do Estado. A Região 08 engloba municípios da região centro-oeste do Ceará, fazendo fronteira com os Estados de Pernambuco e Piauí. A Região 9 agrupa os municípios da região norte-noroeste do Estado, fazendo fronteira com o Estado do Piauí.

A seleção dos postos revendedores e das amostras de combustíveis é então realizada aleatoriamente a partir da relação de postos revendedores por regiões de coleta. Os combustíveis comercializados a serem amostrados também são aleatoriamente escolhidos para os postos selecionados, de acordo com sua disponibilidade naquele posto revendedor.

Feita a seleção dos postos revendedores e amostras de combustíveis a serem monitoradas, prepara-se uma programação de itinerários de amostragem a ser utilizada por um motorista-amostrador. Ao chegar no posto revendedor, a equipe de coleta devidamente identificada procede da seguinte forma: primeiramente, dirige-se ao responsável pelo posto (proprietário, gerente ou frentista) e, ao se identificar, solicita um local adequado para estacionar a viatura; apresenta, se necessário, uma cópia do Convênio ANP/UFC autorizando a coleta de amostras de combustíveis; coleta as amostras de combustíveis selecionadas e solicita as notas fiscais de aquisição das mesmas pelo posto e outras informações cabíveis; faz as verificações e anotações dos itens exigidos pela ANP num Termo de Coleta de Amostras, providenciando sua assinatura em duas vias.

As amostras de combustíveis são então coletadas nos postos revendedores diretamente da bomba medidora e, em seguida, devidamente identificadas com etiquetas apropriadas, na qual a codificação da amostra é anotada longe das vistas de quaisquer pessoas alheias à equipe de coleta. O armazenamento de 01 (um) litro de cada amostra é feito em recipientes adequados de polietileno tereftalato (PET) de cor âmbar e com tampa lacrável.

Para assegurar a integridade física da equipe de coleta é obrigatória a obediência às normas de segurança pertinentes e a utilização dos equipamentos de proteção individual (EPI) e outros acessórios exigidos por lei.

IV.2.2. TRANSPORTE E ACONDICIONAMENTO DAS GASOLINAS COMERCIAIS

Após a coleta, os recipientes contendo as amostras, já devidamente etiquetados, são colocados no veículo em engradados especialmente projetados para seu acondicionamento seguro, num ambiente com temperatura abaixo de 16°C, e proteção adicional com material absorvente prevenindo o entorno dos combustíveis. A Figura IV.2 retrata o engradado de acondicionamento durante o transporte das amostras de gasolinas coletadas nos postos revendedores.



Figura IV.2 – Engradado especial para transporte das amostras coletadas de combustíveis.

As amostras são então transportadas para o Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) da UFC no mesmo dia, caso possível, haja vista que para algumas regiões, percorrem-se mais de 1.000 km para a coleta e acondicionamento das amostras.

Ao chegarem ao LCL, as gasolinas são acondicionadas em refrigeradores apropriados, de modo a manter as amostras numa temperatura inferior a 4°C, até o momento da análise, normalmente se realizando em até 48 horas do recebimento.

No PMQC, pretende-se para o Ceará, que ao final de um ano de monitoramento, aproximadamente 4.100 (quatro mil) amostras de combustíveis comerciais sejam avaliadas, com cerca de 1.000 postos revendedores efetivamente monitorados (BRASIL, 2006c).

IV.3. ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS

No período de levantamento experimental das propriedades e composição das gasolinas comerciais, o PMQC no Ceará, realizava rotineiramente os seguintes ensaios com as amostras destas gasolinas: cor, aspecto, teor de AEAC, massa específica a 20°C, Destilação ASTM, teor de benzeno, aromáticos e olefínicos, MON e IAD. Para este estudo, também foram implementados e realizados ensaios para determinação da pressão de vapor e composição de amostras de gasolinas comerciais. De maneira geral, todos estes ensaios seguem metodologias padronizadas, conforme indicado na especificação da ANP (BRASIL, 2001b), com exceção da determinação composicional das gasolinas, cuja metodologia foi desenvolvida no âmbito dos projetos de pesquisa e extensão do DEQ/UFC, e adaptada neste trabalho de doutoramento.

IV.3.1. COR E ASPECTO.

A cor e o aspecto das gasolinas comerciais são determinados pela simples visualização de um volume conhecido da amostra através de uma proveta de vidro, conforme a utilizada na NBR 7148 ou ASTM D 1298 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 2001; AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001d). Para o aspecto, é avaliada a limpidez e a presença de impurezas na amostra.

IV.3.2. TEOR DE ÁLCOOL ETÍLICO ANIDRO COMBUSTÍVEL (AEAC).

O teor de AEAC das gasolinas brasileiras é determinado seguindo o que preceitua a norma NBR 13992 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997). Nesta metodologia, 50 mL de uma amostra de gasolina comercial, a temperatura ambiente, é disposta numa proveta de 100 mL com boca esmerilhada, limpa, desengordurada e seca. Em seguida, adiciona-se à proveta 50 mL de uma solução aquosa de cloreto de sódio a 10% em massa. Depois de tampada a proveta, as soluções são suficientemente misturadas sob agitação e deixadas em repouso por cerca de 15 (quinze) minutos. Formam-se duas fases nítidas, medindo-se a variação de volume da fase aquosa, que através da Equação IV.1 fornece o teor alcoólico da gasolina analisada. O tempo de duração deste ensaio é de aproximadamente 20 minutos. A Figura IV.3 ilustra o procedimento de determinação do teor de AEAC em gasolinas comerciais.

$$AEAC = 2 \cdot \Delta V + 1, \quad (IV.1)$$

onde AEAC é o teor alcoólico, e ΔV , a variação de volume da fase aquosa, em mL.

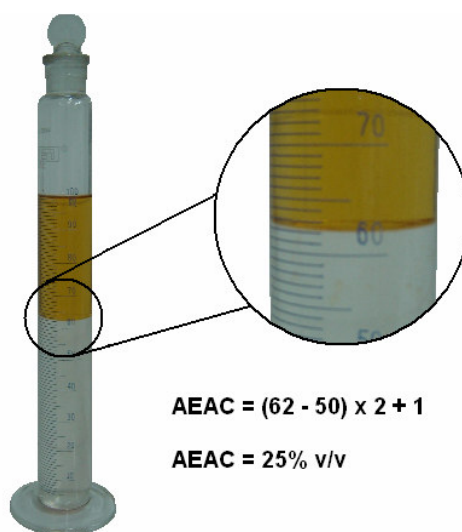


Figura IV.3 – Determinação experimental do teor de AEAC em gasolinas comerciais.

IV.3.3. MASSA ESPECÍFICA E DENSIDADE RELATIVA A 20 °C.

As densidades experimentais, a 20°C, das substâncias, misturas binárias e gasolinas aqui estudadas, foram determinadas utilizando a metodologia preceituada pelas normas NBR 14065 e ASTM D 4052 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1998b; AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001e). O equipamento utilizado para isto é o densímetro automático modelo DMA 4500 da ANTON PAAR, apresentado na Figura IV.4, que determina tanto densidades relativas quanto massas específicas (em g/cm³).



Figura IV.4 – Densímetro automático Anton Paar DMA 4500.

Neste ensaio, uma amostra é introduzida, com auxílio de uma seringa apropriada, em um tubo capilar em forma de U, vibrando com frequência definida. Um banho controlado ajusta a temperatura da amostra para 20°C. A modificação da frequência, provocada pela introdução da amostra, em conjunto com os parâmetros de calibração determinam a massa específica da amostra, na temperatura ajustada (ANTON PAAR, 2001). O tempo de análise para o método é de cerca de 3 minutos.

O procedimento para calibração do densímetro automático foi realizado conforme orientações do fabricante. Neste procedimento, a densidade do ar (isento de umidade) e de uma água ultrapura é ajustada a valores estabelecidos (ANTON PAAR, 2001).

IV.3.4. DESTILAÇÃO ASTM.

A destilação ASTM é realizada de maneira a atender à norma ASTM D 86 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001c). Neste ensaio, 100 mL de gasolina são evaporados e condensados sob condições padronizadas. A taxa de destilação da amostra deve estar entre 4 a 5 mL por minuto, proporcionando uma destilação uniforme ao longo do tempo. O condensado é recolhido em uma proveta graduada calibrada, permitindo a leitura do volume de destilado. São feitas observações sistemáticas de temperatura a cada volume especificado de condensado, possibilitando o levantamento da curva de destilação do produto.

Assim, os resultados do teste, isto é, a curva de destilação, é tabelada ou disposta graficamente de modo a expressar os percentuais volumétricos do destilado evaporado contra as correspondentes temperaturas de evaporação.

Esta análise é fundamental na determinação das características de volatilidade de um combustível, sendo utilizada para verificar se as proporções leves, médias e pesadas da mistura analisada estão adequadas, visando obter um bom desempenho na combustão. É utilizado também para detecção de contaminação com outros produtos leves ou pesados. O tempo de análise para destilar uma amostra de gasolina comum é, em média, de 45 minutos.

Os equipamentos utilizados para a determinação da destilação neste estudo foram o destilador automático da marca HERZOG modelo HDA628 e três destiladores manuais de diferentes marcas. A Figura IV.5 mostra estes equipamentos no ambiente laboratorial.



Figura IV.5 – Destiladores de derivados do petróleo utilizados na destilação ASTM.

No equipamento automático, o ponto inicial de ebulição é detectado por um sensor infravermelho de nível. O nível zero da proveta receptora deve ser calibrado cada vez que a mesma é trocada, mesmo sendo do mesmo fabricante ou também quando o equipamento é trocado. O termômetro utilizado para medida das temperaturas é um termopar denominado PT 100, que possui um material sensível à temperatura (platina) com uma resistência elétrica termosensível. O equipamento também possui um sensor DP (Dry Point) que detecta automaticamente o ponto seco, captando a mudança de temperatura na parte de cima do balão de destilação (HERZOG, 2000).

IV.3.5. PRESSÃO DE VAPOR – MÉTODO MINI ATMOSFÉRICO.

Para a determinação da pressão de vapor das amostras de misturas binárias e gasolinas comerciais, utilizou-se um procedimento de análise seguindo a norma ASTM D 5482 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001h). Nesta metodologia, aplicável a amostras com pressões de vapor entre 7 e 110 kPa a 37,8°C (100°F) , em uma razão vapor-líquido de 4:1, um volume conhecido de amostra resfriada e saturada com ar é introduzida em uma câmara de teste (célula de medição), termostaticamente controlada e inicialmente à pressão atmosférica. Após a introdução na câmara, a amostra é deixada atingir a temperatura de 37,8°C. Após o equilíbrio térmico, a pressão na câmara é medida através de um transdutor de pressão. A pressão de vapor total medida (P_m) é então convertida à pressão de vapor seca equivalente (DVPE) através da correlação dada na Equação IV.2.

$$DVPE = 0,965 \cdot P_m + A , \quad (IV.2)$$

onde A é um parâmetro dependente do aparato experimental de medida.

Nos experimentos realizados em laboratório, utilizou-se o equipamento “Mini Vapour Pressure Analyzer”, marca HERZOG, modelo HVP 970. A Figura IV.6 exhibe a fotografia do aparato experimental utilizado na determinação das pressões de vapor. O instrumento de medição da pressão de vapor possui uma câmara de teste de 10,25 mL e a pressão de vapor Reid determinada é a própria pressão de vapor total medida, que difere da pressão de vapor real da amostra devido a alguma pequena vaporização da amostra e ar dissolvido na célula de medição.



Figura IV.6 – Aparelho para determinação da pressão de vapor Reid.

Para garantir a confiabilidade dos testes, as amostras de gasolinas comerciais e outros líquidos analisados foram previamente mantidos a temperaturas inferiores a 1°C e rapidamente amostrados para a análise. Também, de modo a verificar a qualidade da medida, tolueno P.A., com pureza superior a 99%, tinha sua pressão de vapor determinada no equipamento, pelo menos três vezes antes de cada batelada de ensaios. Caso a pressão de vapor Reid não estivesse compreendida entre 6,1 kPa e 8,1 kPa, os procedimentos de limpeza e secagem da célula de medição eram repetidos até que a qualidade da medida fosse confirmada.

Neste aparelho, a célula de medição, previamente limpa e seca, é deixada atingir a temperatura de 37,8°C e o indicador de pressão indica a pressão barométrica no interior da câmara de teste. Ajusta-se então a indicação da pressão a zero, e remove-se da célula de medição, com auxílio de uma seringa vedada com sistema de parada, um volume de 2,55 mL de ar. Feito isso, injeta-se na câmara, com auxílio de outra seringa vedada, mas sem sistema de parada, e uma agulha de seis polegadas de comprimento, um volume de 2,05 mL da amostra a ser analisada. Posteriormente, a DVPE da amostra é determinada e apresentada (HERZOG, 2001). Este ensaio é realizado num tempo de cerca de 10 minutos.

IV.3.6. TEOR DE BENZENO, AROMÁTICOS E OLEFÍNICOS.

Os teores de benzeno, aromáticos e olefinas foram determinados utilizando-se um analisador portátil de gasolina, marca PETROSPEC, modelo GS1000, conforme apresentado na Figura IV.7.



Figura IV.7 – Analisador portátil GS1000 da PETROSPEC.

Este equipamento, usando espectroscopia no infravermelho médio (MIR), determina múltiplas propriedades químicas e físicas, tais como MON, RON, IAD, teor de benzeno, aromáticos, olefinas, etanol, 50% e 90% de evaporados (destilação ASTM), entre outros, com resultados muitas vezes mais precisos e reprodutíveis que alguns outros métodos padrões da ASTM. A correção de interferências na linha de base é automática, sem a necessidade da utilização de solventes químicos, e nenhum pré-tratamento da amostra é necessário. Além disso, o analisador vem calibrado de fábrica com matriz diversa de mais de 700 (setecentos) combustíveis produzidos mundialmente.

Destaca-se que o equipamento existente no LCL da UFC é periodicamente calibrado com um grande número de gasolinas comerciais nacionais, através de um programa interlaboratorial de ensaios desenvolvido pela ANP. Deste modo, além da matriz existente, fornecida pelo fabricante, o banco de dados do analisador dispõe de centenas de amostras de espectros MIR de gasolinas comerciais e suas respectivas propriedades.

O equipamento determina o teor de benzeno, conforme a norma ASTM D 6277 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001i), com precisão de $\pm 0,01\%$, bem como os teores de compostos aromáticos e olefínicos pela comparação do espectro no infravermelho médio da amostra com os

espectros contidos no seu banco de dados. Para isto, uma amostra de cerca de 10 mL da gasolina, previamente colocada no apropriado frasco de amostragem conectado ao aparelho, é admitida por sucção para a célula de medição, tendo seu espectro no MIR determinado e comparado. Os diversos resultados desta análise são finalmente apresentados. Esta análise dura, em média, 3 (três) minutos.

IV.3.7. OCTANAGEM – MON E IAD.

Somente 40 (quarenta) amostras de gasolinas comerciais tiveram sua octanagem (MON, RON e IAD) determinada através das normas ASTM D 2699 e D 2700 (ASTM, 2001a; ASTM, 2001b), utilizando um motor CFR instalado no SENAI/CETIND do Estado da Bahia, adquirido com recursos da RECOL-N/NE. As demais amostras de gasolinas foram avaliadas quanto à sua octanagem utilizando-se o analisador portátil de gasolinas, marca PETROSPEC, modelo GS1000, anteriormente já discutido.



Figura IV.8 – Motor CFR instalado no SENAI/CETIND.

IV.3.8. CALIBRAÇÃO DOS EQUIPAMENTOS E DISPERSÃO DOS DADOS.

De modo a garantir a qualidade dos resultados obtidos neste trabalho, os ensaios realizados devem ser metrologicamente confiáveis. Os equipamentos e vidrarias utilizadas nos ensaios são periodicamente inspecionados, verificados e calibrados pelos técnicos do LCL/UFC ou outros contratados especificamente para esta finalidade. Resta-nos então quantificar a dispersão dos resultados obtidos, de modo a melhor avaliar a qualidade dos resultados experimentais.

Para avaliar a dispersão das leituras utilizou-se a análise por desvio padrão experimental da média (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE, 1995). Para os ensaios de teor de AEAC, densidade relativa, destilação ASTM e pressão de vapor Reid, são determinadas as variações percentuais dos resultados experimentais, considerando um intervalo de confiança de 95%, a partir de testes efetuados sob condições iguais para mesmo observador, local, tempo e instrumentação. Nesta avaliação, para cada ensaio supracitado, 10 (dez) amostras de uma mesma gasolina tinham suas propriedades obtidas segundo os procedimentos já descritos. Assim, a dispersão dos resultados (SPIEGEL, 1971) era obtida através da Equação IV.3.

$$\text{variação (\%)} = \pm 238,46 \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(x_i - 0,1 \cdot \sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{\sum_{i=1}^n x_i}}, \quad (\text{IV.3})$$

onde x_i é o resultado da i -ésima medição da propriedade analisada.

A Tabela IV.3 dispõe a variação percentual (dispersão) para as diversas análises físico-químicas executadas neste trabalho. Percebe-se que, com exceção do resíduo da destilação ASTM, todos os ensaios físico-químicos realizados apresentavam uma incerteza na medição inferior a 1% do seu valor médio.

Tabela IV.3 – Dispersão dos resultados para as análises realizadas.

ANÁLISE	VARIAÇÃO (%)
Teor de AEAC	± 0,90
Densidade relativa	± 0,22
Destilação ASTM,	
10% evaporados	± 0,47
50% evaporados	± 0,24
90% evaporados	± 0,18
PFE	± 0,18
Resíduo	± 5,32
Pressão de vapor Reid	± 0,14

IV.4. ANÁLISE DE COMPOSIÇÃO

A análise mais detalhada da composição de uma gasolina tem sido normalmente realizada utilizando-se da cromatografia gasosa com diversos detectores, mas principalmente o detector de ionização de chama. O ensaio composicional por cromatografia gasosa padronizado pela ASTM para a gasolina e suas frações segue a norma D 3710 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001j). Neste método, determina-se a distribuição de faixas de ebulição de uma gasolina e seus componentes.

Este teste é aplicável a derivados do petróleo e suas frações, cujo ponto final de ebulição é de 260°C ou inferior, e é comumente referido como destilação por cromatografia gasosa. Porém, esta metodologia não foi validada para gasolinas combinadas com compostos oxigenados, tais como álcoois e éteres.

Deste modo, intentou-se, complementarmente, neste trabalho, desenvolver uma metodologia cromatográfica capaz de determinar, com satisfatória confiabilidade e precisão, o perfil composicional de gasolinas comerciais brasileiras. Ressalte-se que, embora bastante importante para a avaliação e validação dos modelos de predição produzidos, o desenvolvimento do método cromatográfico não era o foco principal deste trabalho.

Por este motivo, uma metodologia previamente desenvolvida pela equipe de técnicos do LCL/UFC, para levantamento do perfil composicional de gasolinas comerciais, foi aperfeiçoada de modo a reduzir o número de componentes desconhecidos para menos de 10%, bem como foi validada para o seu emprego na determinação da composição das gasolinas brasileiras.

IV.4.1. MÉTODO CROMATOGRÁFICO

O cromatógrafo gasoso utilizado para a análise detalhada da composição química da gasolina foi o CG-FID Varian CP-3800 acoplado a um espectrômetro de massa (MS) Varian Saturn 2000, apresentados na Figura IV.9. Este equipamento também possuía como acessório um amostrador automático Varian CP-8410, utilizado na injeção das amostras de gasolinas, uniformizando este procedimento, e assim, minimizando os erros produzidos naquela análise. O controle dos fluxos de gás e pressões também eram todos automatizados.



Figura IV.9 – GC-FID-MS utilizado para determinação composicional das gasolinas.

No desenvolvimento inicial de um método cromatográfico que determinasse com precisão a composição das gasolinas comerciais, a equipe de técnicos do LCL/UFC baseou-se em metodologias já disponíveis na literatura (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001j, 2001k) e utilizou para construção da tabela de picos de referência um padrão de nafta (SUPELCO, 1997). O tempo total da análise cromatográfica durava 120 minutos.

Na avaliação da metodologia cromatográfica preestabelecida no LCL/UFC, percebeu-se, após a diminuição de algumas taxas de aquecimento da coluna capilar usada, que alguns picos tornavam-se mais nítidos, e mesmo que alguns picos de componentes coeluinto separavam-se. Ainda, além do padrão de nafta, utilizaram-se misturas de diversos outros reagentes com boa pureza para determinação dos tempos de retenção de novos picos de referência. Após toda a otimização realizada, as condições cromatográficas que forneceram a melhor resolução para este tipo de análise são apresentadas na Tabela IV.4. A Figura IV.10 mostra um cromatograma típico das gasolinas comerciais brasileiras (tipo C), obtido com a metodologia aqui aperfeiçoada.

Tabela IV.4 – Método cromatográfico desenvolvido para análise das gasolinas comerciais.

Cromatógrafo:	Varian CP-3800.
Coluna cromatográfica:	Chrompack CP-Sil PONA CB Fused Silica WCOT 100m x .25mm, df = 0,5µm.
Gás de arraste:	He (hélio), 10 psi., com fluxo constante de 1,0 mL/min.
Forno da coluna:	
Programação de temperatura:	35°C (15 min) → 60°C, 1°C/min; 60°C (20 min) → 200°C, 2°C/min; 200°C → 250°C, 20°C/min; 250°C (7,5 min).
Tempo de estabilização:	1 minuto.
Injetor	Varian 1177, split de 250 mL/min, temperatura de 200°C.
Detetor:	
Tipo:	Detetor de ionização de chama (FID);
Temperatura:	300°C, com constante de tempo rápida;
Vazões de gases:	Make-up - nitrogênio (N ₂) com 25 mL/min; combustível – hidrogênio (H ₂) com 30 mL/min; comburente - ar sintético com 300 mL/min.
Amostragem:	
Amostrador automático:	Varian CP-8410;
Volume nominal da seringa:	10 µL;
Lavagens:	3 (três) lavagens da seringa com solventes; 2 (duas) lavagens da seringa com a amostra;
Volume amostrado:	1,0 µL.
Aquisição de dados:	
Limite da escala de detecção:	1 Volt;
Taxa de coleta de dados:	10 (dez) Hz;
Monitoramento de ruídos:	6,8 segundos.
Tratamento dos resultados:	Varian DHA v. 5.5
Tempo total de análise:	140 minutos.

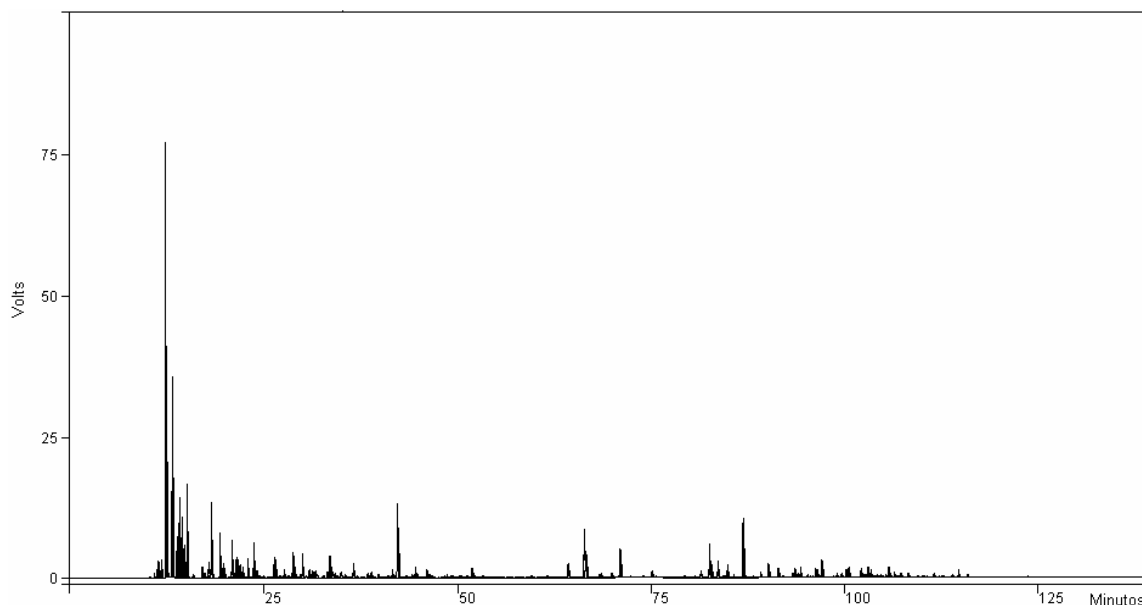


Figura IV.10 – Cromatograma típico das gasolinas brasileiras do tipo C.

IV.4.2. ANÁLISE DETALHADA DE HIDROCARBONETOS

A análise detalhada de hidrocarbonetos (ADH/DHA) é um método de análise que é usado para caracterizar várias frações e produtos oriundos do petróleo. Numa DHA, as amostras são analisadas por cromatografia gasosa com programação de temperatura sobre uma coluna capilar de alta resolução que separa hidrocarbonetos segundo suas volatilidades. Os hidrocarbonetos separados então geram picos cromatográficos ao serem admitidos e processados num determinado detector.

Os tempos de retenção (RT) dos picos cromatográficos são convertidos em índices de retenção (RI), baseando-se nos RI de dois ou mais picos de referência, através de um procedimento de calibração com certo número de padrões. A calibração desta conversão pode ser realizada ou através de picos de referência localizados dentro do cromatograma a ser analisado (calibração interna), ou usando picos localizados em um outro cromatograma (calibração externa). Podem ser usados índices de retenção lineares ou de Kovats.

Os componentes individuais podem ser então identificados pela comparação de seus índices de retenção com uma biblioteca de componentes cujas eluição e respectivos RI têm sido caracterizados sob condições idênticas. Assim, percentuais mássicos, volumétricos e molares dos componentes podem ser computados e reportados para todos os componentes presentes na amostra e identificáveis na biblioteca de índices de retenção.

O “*software*” comercial Varian[®] DHA v. 5.5 foi utilizado neste trabalho para a realização de uma análise detalhada de hidrocarbonetos. Este programa computacional é uma aplicação Microsoft[®] Access[®] 97 projetada para fornecer uma completa e extensível solução para o problema de reunir, analisar e gerenciar os dados da DHA gerados pela rotina de tratamento de dados do programa Varian[®] Star Workstation[®], a partir de uma cromatografia gasosa em coluna capilar de alta resolução. Tais dados podem ser compilados, integrados, e visualizados seguindo as informações armazenadas num método deste programa (VARIAN, 2000). As rotinas do Varian DHA podem ainda ser acessadas por outras aplicações usando as interfaces e bibliotecas dinâmicas construídas e usadas no Microsoft[®] Access[®].

Para isto, um método adequado e uma satisfatória calibração devem ser realizados de maneira que o programa computacional forneça resultados mais exatos e precisos. A Tabela IV.5 relaciona os parâmetros selecionados e seus valores no método Varian[®] DHA desenvolvido para a análise das gasolinas comerciais brasileiras.

Tabela IV.5 – Método Varian[®] DHA desenvolvido para análise das gasolinas.

Tipo de calibração:	Externa
Tipo de índice de retenção:	Linear
Impressão de relatórios:	Totais por tipo de grupo e componentes listados na ordem cromatográfica.

Com relação ao desenvolvimento do método Varian[®] DHA, além dos ajustes necessários nos parâmetros básicos acima tabelados, efetuou-se também modificações importantes na tabela “PONA” original do “*software*”, que dispõe todos os componentes quantificáveis pelo programa computacional, haja vista que durante a validação da metodologia cromatográfica percebeu-se, principalmente, a inexatidão dos teores de etanol nas gasolinas.

Com relação a isso, vale ressaltar que a configuração original da tabela PONA pressupõe misturas de hidrocarbonetos e oxigenados com baixos teores destes últimos. Em virtude dos elevados teores de etanol anidro na gasolina brasileira, foi indispensável uma análise específica para a determinação do correto fator resposta para o álcool etílico no detector FID, de modo a corrigir a tabela PONA do programa, fazendo-o mais exato no tratamento dos cromatogramas. A partir dos resultados destes testes, alterou-se o fator de resposta do etanol na tabela PONA de 1,6091 (original de fábrica) para 1,9329.

Ressalta-se, ainda, que os relatórios gerados pelo programa apresentavam a lista completa dos componentes identificados e não-identificados na metodologia desenvolvida e suas composições mássicas, volumétricas e molares, bem como os teores globais de parafinas, isoparafinas, aromáticos, naftênicos, olefinas e compostos oxigenados, a partir deste momento, representados pelo acrônimo PIANO_x.

IV.4.3. CALIBRAÇÃO DO DHA

Injetou-se um padrão de referência qualitativa de nafta (SUPELCO, 1997) com 89 picos conhecidos nas condições cromatográficas exigidas para a aplicação do DHA, além de muitas outras misturas de hidrocarbonetos e álcoois. Comparou-se a seqüência de eluição apresentada pelo padrão e misturas com a seqüência apresentada de uma amostra de gasolina analisada pelo DHA, ajustando-se os tempos de retenção para que coincidissem entre si. Muitos desses picos identificados foram então fixados na tabela de referência do programa para que o reconhecimento automático fosse efetuado. A Tabela IV.6 reproduz a tabela de picos de referência utilizados na análise dos cromatogramas das gasolinas brasileiras, transladando os títulos das colunas, dos originais em inglês para o português.

Tabela IV.6 – Tabela de picos de referência usada pelo Varian[®] DHA nos ensaios.

RI	RT esperado	Limite Inferior	Limite Superior	RT obtido
400.00	11.16	11.10	11.20	11.16
429.18	12.06	11.97	12.10	12.06
464.82	12.91	12.82	13.04	12.91
500.00	13.86	13.81	14.01	13.86
525.43	15.65	15.62	15.68	15.66
552.16	17.50	17.45	17.55	17.51
558.32	17.91	17.80	18.10	17.90
575.72	19.05	18.92	19.20	19.04
600.00	20.55	20.50	20.60	20.56
609.61	21.94	21.70	22.05	21.94
617.60	23.32	23.20	23.50	23.32
619.33	23.74	23.60	23.90	23.74
627.12	24.60	24.45	24.75	24.60
640.17	26.10	26.03	26.29	26.10
645.96	26.67	26.50	26.80	26.67
649.31	27.22	27.10	27.33	27.22
659.90	28.38	28.28	28.52	28.38
669.62	29.56	29.44	29.75	29.56

Tabela IV.6 – Tabela de picos de referência utilizada pelo Varian® DHA nos ensaios (cont.).

RI	Expected RT	Low Bound	Upper Bound	RT
676.39	30.46	30.30	30.60	30.46
681.39	30.85	30.66	30.92	30.85
700.00	33.08	32.96	33.20	33.09
711.05	35.04	34.90	35.15	35.04
715.98	36.13	36.02	36.26	36.13
729.12	38.10	37.95	38.25	37.96
730.78	38.43	38.30	38.60	38.43
742.52	40.52	40.40	40.65	40.56
745.60	41.13	41.03	41.23	41.13
748.64	41.70	41.60	41.85	41.77
763.59	44.05	43.90	44.19	44.05
765.06	44.33	44.20	44.50	44.33
765.81	45.09	44.95	45.16	45.09
766.42	45.22	45.19	45.35	45.22
771.35	45.50	45.36	45.65	45.50
771.48	45.85	45.70	46.00	45.85
782.86	47.73	47.60	47.85	47.73
783.42	48.07	47.95	48.20	48.07
788.74	49.23	49.10	49.40	49.23
789.44	49.71	49.60	49.82	49.71
791.51	49.92	49.82	50.05	49.92
799.30	51.22	51.02	51.38	51.22
800.00	51.53	51.45	51.67	51.53
804.48	52.89	52.75	53.05	52.89
816.98	56.16	56.00	56.30	56.16
817.82	56.82	56.70	56.95	56.82
818.32	57.25	57.10	57.40	57.25
821.49	59.04	58.90	59.67	59.04
823.89	60.29	60.15	60.45	60.29
837.35	63.64	63.51	64.70	63.64
845.75	65.76	65.56	65.86	65.77
858.37	67.97	66.87	68.15	68.00
862.34	69.10	68.95	69.25	69.10
865.67	69.57	69.45	69.75	69.57
868.99	70.45	70.30	70.65	70.46
900.00	74.63	74.50	74.80	74.64
914.28	76.43	76.30	76.60	76.43
921.46	77.79	77.65	77.95	77.79
1000.00	88.80	88.70	88.90	88.80
1100.00	99.23	99.15	99.31	99.24
1200.00	109.20	109.00	109.40	109.20

IV.4.4. VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA

Para a validação do método cromatográfico e tratamento através do programa Varian DHA, foram realizados testes de exatidão com algumas soluções de hidrocarbonetos e álcoois e a determinação do desvio padrão experimental (INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE, 1995) para os diversos grupos de componentes existentes a partir dos resultados obtidos para 10 (dez) amostras de uma mesma gasolina comercial tipo C.

Os testes de exatidão mostraram que a metodologia pode fornecer a composição de misturas menos complexas, até 6 componentes, com uma média dos erros relativos inferior a 3,0%. A Tabela IV.7 resume os resultados obtidos nestes testes.

Tabela IV.7 – Resultados dos testes de exatidão.

COMPONENTES AVALIADOS	MEDIA DOS ERROS RELATIVOS
Etanol	1,27%
n-Hexano	2,68%
Ciclohexano	0,23%
n-Heptano	1,10%
Isooctano	1,82%
Tolueno	2,95%

Para os testes de repetibilidade, apresentados na Tabela IV.8, observou-se que para os grandes grupos de compostos (PIANOOx) as variações com relação à média são inferiores a 4%, com exceção do grupo de compostos olefínicos, com uma incerteza de medição da ordem de 8%. Para os subgrupos de compostos, de maneira geral, as variações, em termos percentuais, têm valores inferiores a 5%, ocorrendo as maiores variações para compostos de quatro a cinco carbonos, ou para aqueles com mais de 10 (dez) destes tipos de átomos. Nota-se também que para os componentes não identificados, as frações mássicas determinadas pela metodologia podem oscilar bastante, com uma incerteza sempre superior a 5%. Tais resultados podem ser considerados aceitáveis porque são, em geral, oriundos de picos que estão em regiões onde não existe um pico de referência muito próximo, e então, um pequeno deslocamento no tempo de retenção já seria suficiente para uma identificação duvidosa do pico. Assim, as variações decorrentes de pequenas falhas de integração podem ser consideradas desprezíveis, comparando-se o conjunto total de picos cromatográficos identificados e quantificados.

Outrossim, dada a natureza automatizada do procedimento de injeção e análise cromatográfica das amostras de gasolinas, bem como da dificuldade em se avaliar a metodologia em outro aparato experimental compatível, não foi avaliada a reprodutibilidade do método ora discutido.

Ademais, os teores de etanol anidro combustível determinados pelo método cromatográfico implementado foram também comparados aos resultados obtidos pela metodologia da proveta para as gasolinas analisadas neste estudo. Uma concordância entre os valores obtidos por ambas as técnicas poderia validar o método cromatográfico, pelo menos no que diz respeito à determinação do teor de etanol, e por extensão para a determinação das composições de todos os componentes presentes.

A Figura IV.11 apresenta a supracitada comparação. Percebe-se que o método cromatográfico forneceu resultados compatíveis com a precisão da técnica normatizada para determinação do teor de etanol (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1997), representada pelas barras de erros plotadas. Isto é, todos os teores de álcool determinados pela CG encontravam-se na faixa de valores esperados pelo método ABNT.

Tabela IV.8 – Dispersão dos resultados para as análises cromatográficas realizadas.

GRUPOS	FRAÇÕES MÁSSICAS NOS ENSAIOS (%)										δ^* (%)
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
P	5.424	5.541	5.509	5.564	5.446	4.927	5.465	4.922	5.658	5.313	± 3.40
4	0.336	0.306	0.296	0.233	0.221	0.074	0.293	0.092	0.354	0.000	± 39.91
5	1.632	1.782	1.788	1.817	1.728	1.338	1.696	1.314	1.885	1.699	± 8.31
6	1.234	1.217	1.237	1.202	1.221	1.173	1.169	1.136	1.209	1.091	± 2.82
7	0.961	0.959	0.955	0.982	0.983	0.995	0.957	0.995	0.954	1.037	± 1.93
8	0.560	0.561	0.552	0.578	0.574	0.588	0.598	0.594	0.560	0.627	± 2.84
9	0.326	0.325	0.320	0.349	0.332	0.339	0.341	0.363	0.322	0.391	± 4.65
10	0.187	0.197	0.183	0.204	0.196	0.201	0.207	0.210	0.190	0.228	± 4.66
11	0.129	0.134	0.123	0.138	0.132	0.148	0.142	0.150	0.128	0.163	± 6.29
12	0.059	0.060	0.055	0.061	0.059	0.071	0.062	0.068	0.056	0.077	± 8.00
I	21.51	21.90	21.96	21.67	21.56	20.73	21.89	20.75	21.64	21.16	± 1.52
5	4.048	4.329	4.383	3.861	3.853	2.685	3.874	2.754	4.248	2.981	± 12.57
6	4.457	4.390	4.474	4.284	4.345	4.048	4.239	3.949	4.379	3.600	± 4.67
7	4.000	3.963	3.971	4.004	4.036	4.008	3.901	3.967	3.944	4.013	± 0.71
8	1.979	2.092	2.060	2.156	2.145	2.260	2.163	2.232	2.099	2.391	± 3.83
9	2.922	2.826	2.917	2.918	2.888	3.064	3.210	3.115	2.781	3.391	± 4.52
10	3.508	3.665	3.538	3.756	3.630	3.957	3.801	4.004	3.546	4.050	± 3.85
11	0.353	0.374	0.382	0.423	0.407	0.433	0.432	0.446	0.396	0.383	± 5.37
12	0.245	0.258	0.236	0.264	0.251	0.273	0.269	0.280	0.243	0.307	± 5.73

Tabela IV.8 – Dispersão dos resultados para as análises cromatográficas realizadas (cont.).

A	16.76	16.59	16.83	17.45	16.94	17.72	17.09	17.70	17.03	17.99	± 1.97
6	0.709	0.708	0.711	0.714	0.719	0.708	0.690	0.696	0.700	0.695	± 0.95
7	3.666	3.693	3.615	3.768	3.740	3.867	3.759	3.875	3.628	3.877	± 1.90
8	5.391	5.294	5.385	5.451	5.328	5.571	5.501	5.671	5.184	5.846	± 2.54
9	2.955	3.096	2.914	3.189	3.085	3.294	3.220	3.373	3.205	3.260	± 3.31
10	2.327	2.086	2.461	2.543	2.369	2.405	2.097	2.284	2.564	2.350	± 4.95
11	0.917	0.915	0.965	0.976	0.930	1.034	0.999	0.917	0.905	1.000	± 3.38
12	0.790	0.798	0.778	0.809	0.773	0.837	0.826	0.841	0.843	0.921	± 3.78
13	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.039	0.000	0.043	± 151.0
N	5.847	5.804	5.873	5.844	5.925	5.986	6.191	6.089	5.874	5.881	± 1.48
5	0.193	0.208	0.213	0.000	0.200	0.176	0.193	0.170	0.205	0.192	± 25.73
6	0.642	0.633	0.636	0.639	0.645	0.637	0.621	0.627	0.633	0.627	± 0.83
7	1.456	1.445	1.441	1.479	1.486	1.498	1.446	1.501	1.444	1.429	± 1.27
8	2.544	2.460	2.532	2.585	2.554	2.602	2.880	2.678	2.506	2.623	± 3.23
9	0.845	0.849	0.859	0.926	0.886	0.890	0.832	0.942	0.886	0.828	± 3.16
10	0.117	0.120	0.111	0.124	0.119	0.137	0.126	0.127	0.116	0.133	± 4.65
11	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	± 0.00
12	0.050	0.089	0.081	0.091	0.035	0.046	0.093	0.044	0.084	0.049	± 25.01
O	14.89	14.60	14.69	13.88	13.82	12.54	13.57	12.31	14.62	10.66	± 7.13
4	0.769	0.707	0.682	0.548	0.524	0.196	0.563	0.225	0.784	0.385	± 28.10
5	6.949	6.951	6.925	6.499	6.347	5.373	6.003	5.162	6.897	3.565	± 12.92
6	4.226	4.173	4.256	3.966	4.127	4.072	4.196	3.967	4.176	3.580	± 3.52
7	1.928	1.912	1.909	1.980	1.970	1.989	1.908	1.997	1.915	2.088	± 2.10
8	0.284	0.267	0.293	0.266	0.241	0.257	0.248	0.276	0.257	0.273	± 4.31
9	0.630	0.521	0.558	0.551	0.539	0.547	0.575	0.585	0.524	0.611	± 4.57
10	0.035	0.000	0.000	0.000	0.000	0.035	0.000	0.036	0.000	0.039	± 92.51
11	0.069	0.069	0.063	0.070	0.067	0.073	0.072	0.062	0.065	0.067	± 3.83
12	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.048	± 226.2
Ox	27.39	27.37	27.59	27.49	28.00	28.42	26.91	28.57	27.84	28.87	± 1.59
2	27.34	27.37	27.59	27.44	27.95	28.37	26.91	28.53	27.79	28.87	± 1.57
5	0.046	0.000	0.000	0.048	0.047	0.047	0.000	0.046	0.046	0.000	± 61.59
Unk	8.196	8.199	7.554	8.103	8.333	9.684	8.895	9.679	7.349	10.18	± 7.94
5	0.158	0.153	0.158	0.144	0.145	0.124	0.140	0.118	0.150	0.096	± 10.34
6	1.290	1.455	1.458	1.703	1.428	1.437	1.446	1.374	1.401	1.463	± 5.18
7	0.767	0.701	0.756	0.743	0.817	0.888	0.620	0.818	0.796	0.880	± 7.42
8	0.459	0.565	0.576	0.617	0.611	0.686	0.668	0.650	0.593	0.633	± 7.61
9	0.219	0.233	0.258	0.393	0.276	0.372	0.385	0.395	0.269	0.323	± 15.92
10	2.273	2.444	1.936	1.764	2.404	2.833	2.687	2.853	1.655	2.860	± 13.76
11	2.396	1.966	1.796	2.052	1.999	2.386	2.145	2.410	1.855	2.633	± 9.18
12	0.634	0.682	0.616	0.687	0.653	0.958	0.804	1.061	0.630	1.293	± 20.49
Total:	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	

Legenda: P = Parafinas; I = Isoparafinas; A = Aromáticos; N = Naftênicos; O = Olefinas; δ = incerteza.

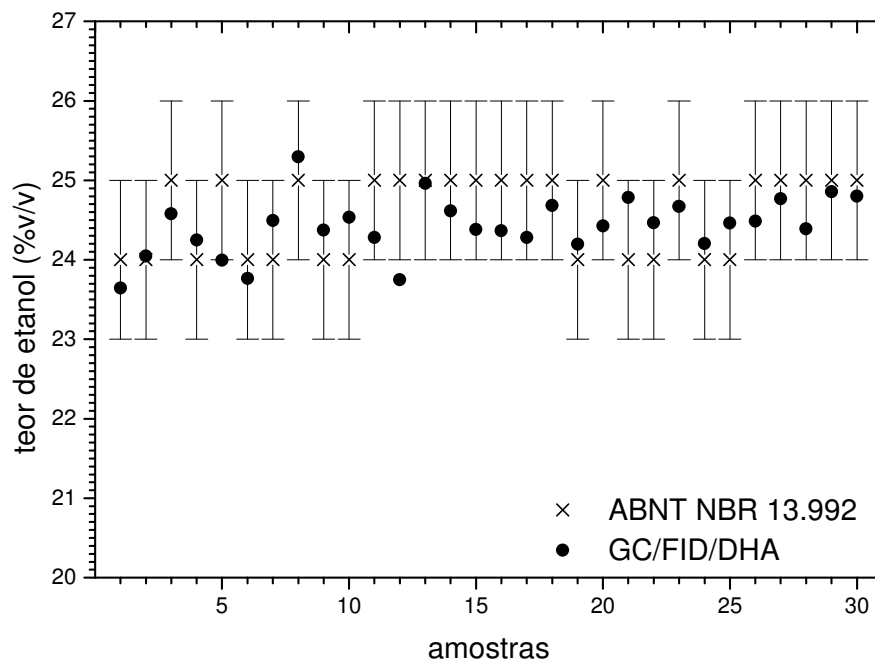


Figura IV.11 – Comparação dos resultados de teor de etanol.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÕES.

V.1. PERFIL COMPOSICIONAL DAS GASOLINAS ESTUDADAS.

Como já mencionado, análises cromatográficas foram realizadas em 40 (quarenta) amostras comerciais de gasolinas coletadas no mês de março de 2003, como também em 30 (trinta) amostras de gasolinas comerciais coletadas em junho de 2004, todas comercializadas no Estado do Ceará. Nas amostras de 2003, determinaram-se os teores mássicos PIANO_x por número de carbonos (P = parafínicos, I = isoparafínicos, A = aromáticos, N = naftênicos; O = olefínicos e Ox = oxigenados), enquanto que nas amostras de 2004, além dos teores mássicos, também foram determinados os teores volumétricos para estes grupos de compostos. Estas amostras comerciais eram constituídas de gasolinas comuns e aditivadas coletadas em postos revendedores de diferentes bandeiras (distribuidoras).

A partir dos cromatogramas obtidos experimentalmente foram determinados os perfis composicionais médios das gasolinas comercializadas no Estado do Ceará e avaliadas neste estudo. A Figura V.1 mostra a distribuição média dos percentuais mássicos dos tipos de compostos presentes nas gasolinas estudadas, bem como a dispersão destes valores percentuais através das barras de desvio padrão, para cada período de amostragem, isto é, março de 2003 e junho de 2004.

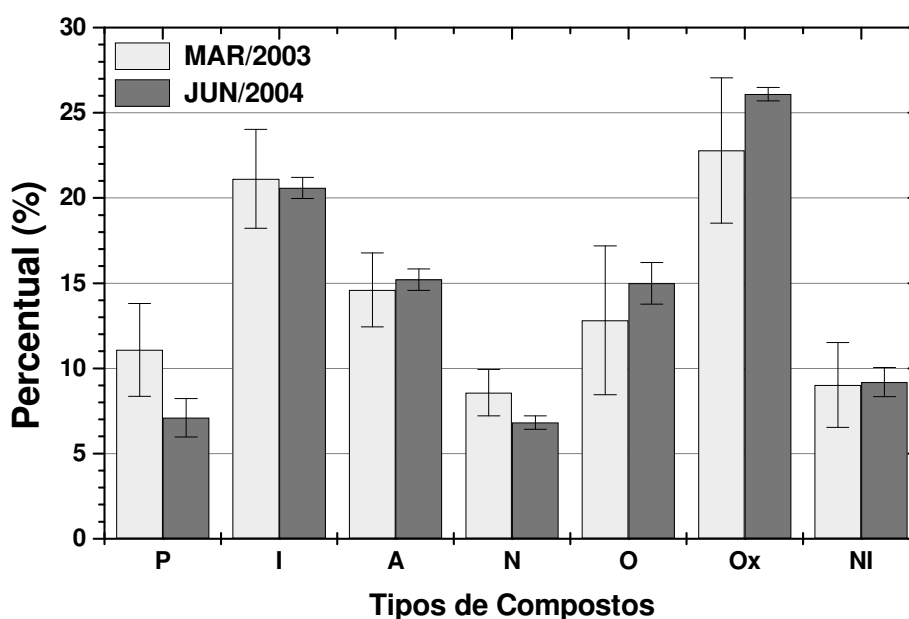


Figura V.1 – Distribuição média dos tipos de compostos presentes nas gasolinas analisadas, em percentuais mássicos, incluindo teor de compostos não-identificados (NI), para os meses de 03/2003 e 06/2004.

Inicialmente, pode-se notar que os elevados teores de olefínicos e aromáticos confirmam a contribuição significativa de uma corrente de nafta de craqueamento catalítico no “*pool*” das gasolinas brasileiras, como discutido anteriormente. Porém, também se pode inferir uma provável e considerável adição de nafta proveniente de um processo de alquilação ou de polimerização, haja vista os altíssimos teores de isoparafínicos nas gasolinas estudadas.

Nota-se, também, uma elevada dispersão, em relação à média, nos teores PIANOx para os dados do mês de março de 2003, ao contrário daqueles apresentados para as gasolinas coletadas no mês de junho de 2004. Esta elevada dispersão, em 03/2003, deve-se principalmente ao alto índice de não-conformidades, 13,7%, verificado neste mês para as gasolinas comercializadas no Ceará, contrapondo-se a um índice de 1,9% no mês de junho de 2004. Acrescente-se que boa parte destas não-conformidades é devida a teores de AEAC não permitidos, como também a parâmetros de destilação fora de especificação (BRASIL, 2006d).

Destaca-se, ainda, que tal dispersão será valiosa na avaliação das características preditivas dos modelos testados neste trabalho, haja vista que se poderão analisar as predições dos modelos a partir de uma faixa mais ampla de composições dos constituintes das gasolinas comerciais.

Analisando mais minuciosamente, percebe-se que a alteração na especificação do teor de etanol na gasolina, em maio de 2003, aumentando-o de 20 para 25%v/v (Figura II.13), foi acompanhada de uma considerável redução do teor de parafínicos e de um aumento dos teores de aromáticos e olefínicos. Isto se torna mais notório na Figura V.2, que apresenta para as mesmas gasolinas, somente a distribuição de tipos de hidrocarbonetos identificados.

Esta variação nos teores de parafínicos, de aromáticos e de olefínicos se deve, provavelmente, a um maior percentual de participação da nafta de craqueamento no “*pool*” do combustível, em detrimento da participação da nafta da destilação atmosférica, uma corrente de maior valor agregado. Isto se permite pelo fato do acréscimo de AEAC na mistura, como já comentado no Capítulo II, possibilitar uma participação maior dos aromáticos e olefínicos sem, no entanto, comprometer sobremaneira as características funcionais e ambientais da gasolina.

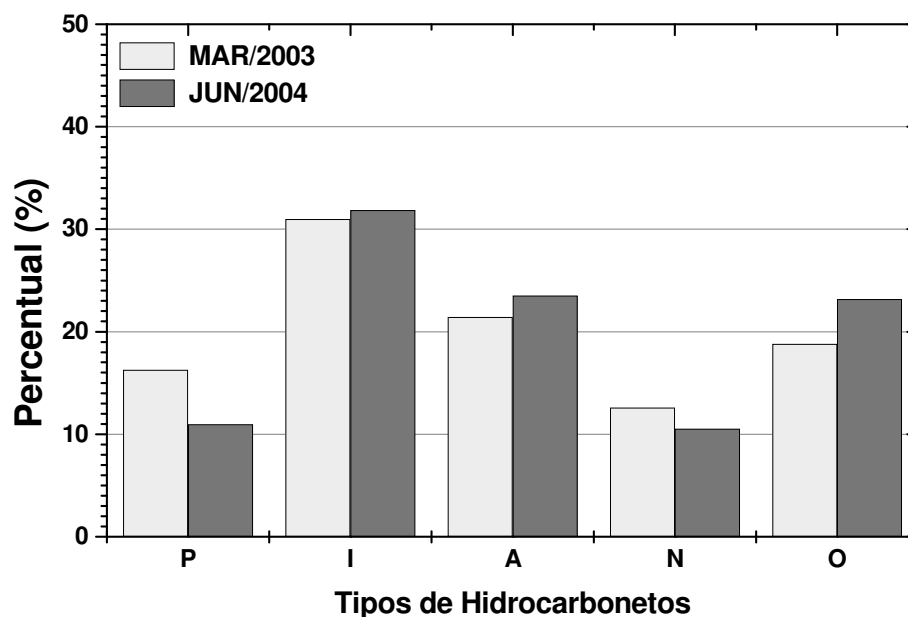


Figura V.2 – Distribuição média dos tipos de hidrocarbonetos presentes nas gasolinas analisadas, em percentuais mássicos, excluindo o teor de compostos não-identificados.

Complementarmente, a Figura V.3 permite comparar a distribuição média, em percentuais mássicos e volumétricos, dos tipos de compostos presentes nas gasolinas coletadas e analisadas em junho de 2004. As variações apresentadas refletem as densidades médias destes tipos de compostos. Os desvios padrões para os valores mensurados em percentuais mássicos ou volumétricos, como não poderia deixar de ser, são equivalentes.

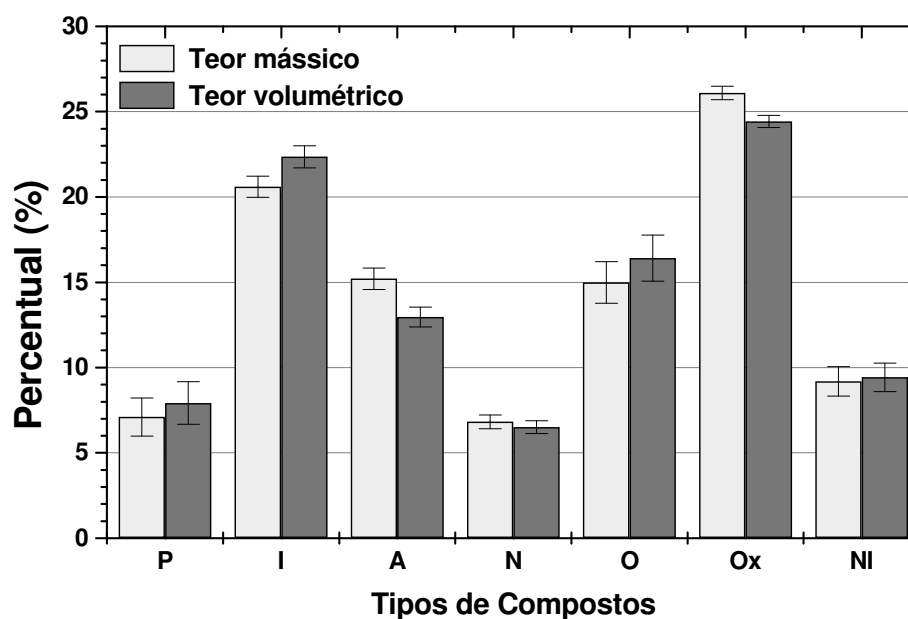


Figura V.3 – Distribuição média dos tipos de compostos presentes nas gasolinas estudadas, incluindo teor de compostos não-identificados.

Uma análise mais detalhada dos cromatogramas das gasolinas, mais especificamente daquelas obtidas em junho de 2004, permite classificar os hidrocarbonetos presentes na mistura por tipo e número de carbonos. A Figura V.4 dispõe esta classificação, possibilitando uma avaliação do predomínio dos diversos tipos de compostos (PIANO) segundo o número de átomos de carbonos das moléculas, inclusive do teor de compostos não-identificados ao longo desta distribuição.

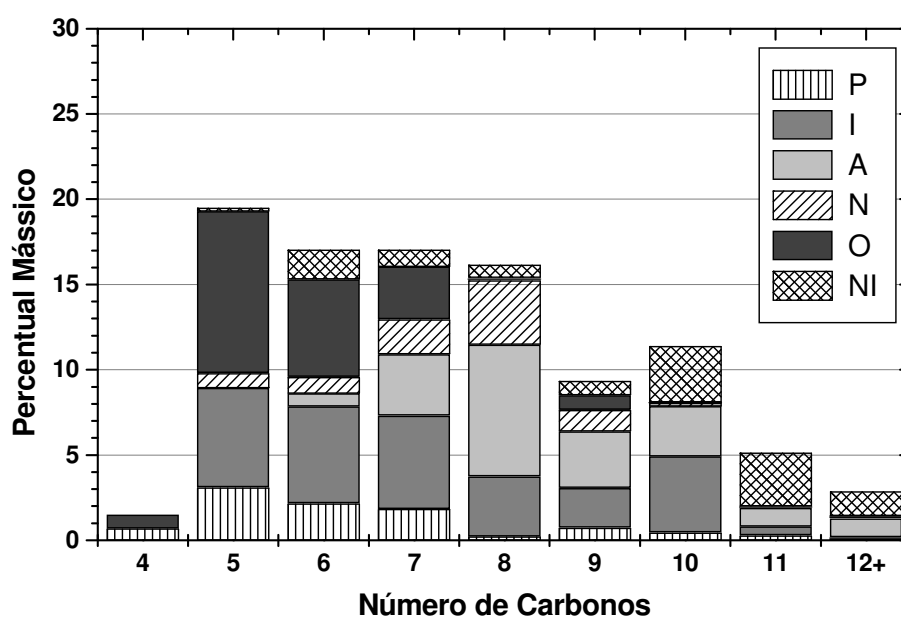


Figura V.4 – Distribuição mássica de hidrocarbonetos por tipo e número de carbonos para as gasolinas estudadas, incluindo teor de compostos não-identificados.

Percebe-se primeiramente que os compostos de C₅ a C₈ correspondem a mais de 65% em massa. Dentre os hidrocarbonetos com mais de 10 (dez) átomos de carbono quase 50%*m/m* não foram identificados pela metodologia cromatográfica. Estes compostos não-identificados representam, em média, menos que 10%*m/m* das gasolinas analisadas.

Entre os compostos parafínicos predominam o n-pentano, n-hexano e n-heptano, estes em ordem decrescente de concentração. Todas as demais parafinas são encontradas com teores inferiores a 1% em massa ou em volume. As isoparafinas aparecem praticamente ao longo de toda a faixa de números de carbonos, colaborando, em média, com mais de 20%*m/m* da composição das gasolinas brasileiras do tipo C.

Moléculas com 5 a 7 carbonos prevalecem entre os compostos olefínicos, aparecendo em concentrações menores que um ponto percentual em massa nas demais faixas de número de átomos de carbonos. O tolueno, os tri- e tetrametilbenzenos, mas particularmente os isômeros de xileno sobressaem entre os hidrocarbonetos aromáticos. Os naftênicos estão presentes em quase toda a faixa de números de carbonos, contudo, aparecem sempre em concentrações inferiores a 5%*m/m*.

V.2. OS MODELOS E SUA VALIDAÇÃO.

V.2.1. MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS

O método dos mínimos quadrados, mais velho e utilizado método de estimativa de parâmetros, consiste basicamente em se encontrar para um modelo, parâmetros que minimizem uma função objetivo como a descrita na Equação V.1,

$$O(\vec{b}) = \sum_{i=1}^N [y_{\text{exp},i} - y_{c,i}(\vec{x}_i, \vec{b})]^2, \quad (\text{V.1})$$

onde \vec{b} representa o vetor de parâmetros ou coeficientes do modelo, $y_{\text{exp},i}$, a i -ésima observação experimental dependente, \vec{x}_i , o vetor de variáveis independentes para o i -ésimo ponto experimental, de um total de N observações, e $y_{c,i}$, as variáveis dependentes estimadas através do modelo correlativo.

O método dos mínimos quadrados pode ser aplicado à regressão linear, cuja implementação é bastante simples e não-iterativa, como também na estimação não-linear de parâmetros, para isso utilizando algoritmos numéricos e iterativos apropriados.

V.2.2. REGRESSÃO LINEAR MÚLTIPLA

Para todos os modelos lineares, o termo independente foi assumido nulo, permitindo-se assim uma melhor avaliação da influência das variáveis independentes consideradas por tais modelos. Assim, os modelos lineares avaliados neste trabalho podem ser genericamente expressos pela Equação V.2.

$$y = \sum_{k=1}^m a_k x_k, \quad (\text{V.2})$$

em que b_k e x_k representam, respectivamente, dos coeficientes de regressão do modelo e observações experimentais independentes, os k -ésimos valores de um total de m .

Os diversos modelos de regressão linear múltipla, combinados à contribuição de grupos moleculares (GCM-RLM) considerados neste estudo (Figura III.11), foram determinados utilizando-se a rotina apropriada do Programa MATLAB[®] conforme descrito mais adiante no código implementado. A análise de regressão linear do MATLAB utiliza o método dos mínimos quadrados para ajustar uma linha a partir de um conjunto de observações.

V.2.3. REDE NEURAL ARTIFICIAL

Diversas redes neurais progressivas (“*feedforward*”) foram treinadas e avaliadas neste estudo para a predição de propriedades de substâncias puras, como também de misturas mais complexas, como é o caso das gasolinas comerciais brasileiras, aquelas comercializadas no Estado do Ceará, a partir da composição PIANO_{OX} (PIANO-RNA), no caso das gasolinas comerciais, como também a partir de parâmetros de contribuição de grupos moleculares (CGM-RNA), como ilustrado na Figura III.11, tanto para a predição das propriedades de componentes puros como para as propriedades de misturas.

As RNA foram treinadas por-época através do algoritmo da retropropagação de erros, usando-se o método do gradiente descendente, com taxa de aprendizagem variável. O valor inicial da taxa de aprendizagem era igual a dez e, caso necessário, aumentava ou diminuía de valor por um fator de 2 (dois).

Ainda, para o treinamento e teste das RNA, utilizou-se uma técnica de validação cruzada modificada, onde o conjunto de dados disponível era dividido aleatoriamente em três séries: cerca de 20% constituía uma série de validação, para avaliação da satisfatoriedade do treinamento, haja vista que o durante o treinamento os erros de estimação para esta série são monitorados; cerca de 15% compunham uma série de teste, para avaliação da capacidade preditiva da rede; e os demais dados formavam a série de treinamento propriamente dita, através dos quais pesos sinápticos da rede seriam ajustados. Esta divisão aleatória era refeita em três distintos ciclos de validação. Os valores das propriedades a serem correlacionadas eram normalizados antes do processo de treinamento.

As redes testadas possuíam, além da camada de entrada (com 6 neurônios no caso PIANO-RNA ou, normalmente, 16 neurônios no caso CGM-RNA) e da camada de saída (com um único neurônio representando a propriedade a ser determinada), apenas uma camada oculta de neurônios. As redes neurais foram testadas com os neurônios da camada intermediária variando desde um único nó até um número máximo pré-estabelecido. O número máximo de nós ocultos permitidos foi estabelecido com base numa regra aqui proposta, segundo a qual o número de padrões disponíveis para o treinamento da RNA (série de treinamento e validação) deveria ser de pelo menos 1,5 vezes o número de pesos sinápticos e polarizações (“*biases*”) originadas para a RNA.

A Tabela V.1 dispõe os números de neurônios ocultos em função do número mínimo de padrões de treinamento.

Tabela V.1 – Relação usada neste estudo para determinar o máximo número de nós ocultos a partir do número de padrões de treinamento disponíveis.

NÓS OCULTOS	PESOS E BIASES		PADRÕES DE TREINAMENTO*		PADRÕES DE TESTE	
	CGM RNA	PIANO RNA	CGM RNA	PIANO RNA	CGM RNA	PIANO RNA
1	19	9	25	10	3	1
2	37	17	55	25	8	3
3	55	25	80	35	12	5
4	73	33	105	45	15	6
5	91	41	135	60	20	9
6	109	49	160	70	24	10
7	127	57	190	85	28	12
8	145	65	215	95	32	14
9	163	73	240	105	36	15
10	181	81	270	120	40	18

* número total de padrões usados na série de regressão e de validação.

Outrossim, o processo de treinamento era realizado pelo menos 10 (dez) vezes para cada conjunto de dados, com o intuito de evitar mínimos locais. As médias dos erros quadráticos (MSE) das séries de treinamento e validação foram monitoradas durante o treinamento, de forma que seus valores diminuíssem concomitantemente com o ajuste dos pesos sinápticos. Caso a MSE da série de validação não diminuísse ou mesmo aumentasse por 15 (quinze) vezes seguidas, a despeito da redução da MSE da série de treinamento o processo de treinamento estava terminado. Para todos os treinamentos, procurou-se atingir uma MSE de cerca de 1×10^{-6} .

Além disso, numa determinada camada (oculta ou de saída) todos os neurônios eram ativados por uma mesma função de ativação. Entretanto, todas as RNA avaliadas foram testadas para uma combinação de funções sigmoidais em camadas distintas: a função logística (Equação III.1) e a função tangente hiperbólica (Equação III.8).

O algoritmo de treinamento e avaliação das RNA testadas e dos modelos de RLM, bem como o procedimento de divisão aleatória do conjunto de dados experimentais disponíveis foi implementado num código em linguagem de programação MATLAB. A vantagem desta linguagem de programação é que ela já

dispõe de diversas funções de treinamento e avaliação de RNA. A Figura B.1 no Apêndice B apresenta o código implementado. Ressalta-se que os valores atribuídos a certas variáveis eram alterados de acordo com o tipo de sistema estudado.

V.2.4. VALIDAÇÃO E ESTATÍSTICAS DE AVALIAÇÃO DOS MODELOS

Para testar a confiabilidade dos modelos testados, uma validação cruzada foi realizada para avaliação da habilidade preditiva destes. Para cada validação, como já comentado, a completa série de dados disponível para cada propriedade estudada foi aleatoriamente dividida em três séries de dados.

A avaliação da habilidade correlativa e do poder preditivo dos modelos considerados era realizada através de alguns parâmetros estatísticos, cujas definições matemático-estatísticas são apresentadas na Tabela V.2.

Os parâmetros estatísticos obtidos para os diferentes conjuntos de dados na validação cruzada eram comparados, permitindo-se avaliar o poder preditivo da RNA, como também se determinar o melhor conjunto a partir do qual se tomariam os coeficientes de regressão para os modelos testados, fossem eles lineares ou não-lineares. De maneira geral, o conjunto de coeficientes que resultava nos menores valores de médias e erros para os dados de predição e regressão era considerado o melhor.

Tabela V.2 – Definições dos parâmetros estatísticos usados (SPIEGEL, 1971).

PARÂMETRO	EQUAÇÃO
Média dos erros absolutos (E_{ABS})	$E_{ABS} = \frac{\sum_{i=1}^N y_{exp,i} - y_{c,i} }{N} \quad (V.1)$
Média dos erros relativos (E_{REL})	$E_{REL} = \frac{\sum_{i=1}^N (y_{exp,i} - y_{c,i} / y_{exp,i})}{N} \quad (V.2)$
Erro relativo máximo (E_{MAX})	$E_{MAX} = \text{MÁXIMO}(y_{exp,i} - y_{c,i} / y_{exp,i}) \quad (V.3)$
Erro padrão da estimativa (S_y)	$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_{exp,i} - y_{c,i})^2}{N}} \quad (V.5)$

N \equiv número total de dados usados na regressão ou na predição.

$y_{exp,i}$ \equiv i -ésimo valor experimental da série de dados usada na regressão ou predição.

$y_{c,i}$ \equiv i -ésimo valor calculado na regressão ou predição dos dados usados.

Em caso de discrepância dos parâmetros estatísticos na indicação do melhor conjunto de coeficientes, a média dos erros relativos e o erro relativo máximo obtido, nesta ordem, primeiramente para os dados de predição (teste) e em seguida para os dados de regressão, seriam os parâmetros considerados na determinação do melhor conjunto de dados e, conseqüentemente, do melhor conjunto de coeficientes de regressão.

Ademais, diagramas dispendo os dados experimentais contra os dados correlacionados ou preditos também são apresentados, permitindo-se uma avaliação visual e qualitativa mais completa dos modelos determinados neste trabalho.

V.3. PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES DE COMPONENTES PUROS.

Foram determinados e avaliados os modelos CGM-RLM e CGM-RNA para a correlação e predição de propriedades de compostos orgânicos puros, mais especificamente hidrocarbonetos e álcoois. Os modelos obtidos são discutidos a seguir para cada propriedade avaliada.

V.3.1. ÍNDICE DE REFRAÇÃO

Um total de 325 dados de índices de refração (n) foi utilizado no treinamento e avaliação dos modelos considerados neste estudo. Os valores mínimos e máximos de índices de refração para os dados utilizados foram, respectivamente, 1,3288 e 1,6170. Este último valor foi utilizado na normalização destes dados. Para a regressão linear múltipla (CGM-RLM), estes dados foram divididos em séries de regressão, com 277 destes registros, e séries de teste com 48 registros. No caso do modelo CGM-RNA, as séries de regressão foram ainda subdivididas em duas, conjuntos de treinamento, com 229 daqueles dados, e conjuntos de validação com outros 48 registros.

O procedimento de divisão aleatória dos dados em séries, regressão do CGM-RLM e treinamento da CGM-RNA, bem como a avaliação do poder preditivo com a série de teste foi repetida três vezes, isto é, foi realizada em três ciclos de validação cruzada. Para cada ciclo, os coeficientes da equação do modelo CGM-RNA eram determinados e a melhor média dos erros quadráticos (MSE) obtida para a série de validação da RNA após, pelo menos, 10 (dez) reinicializações da RNA, determinava o fim do ciclo e os correspondentes pesos sinápticos ajustados. No caso da modelagem dos dados de índice de refração, para cada ciclo de validação foram testadas redes neurais com até 10 (dez) neurônios ocultos.

O primeiro dos ciclos de regressão apresentou uma rede com apenas 3 (três) nós ocultos e uma MSE igual a $6,19 \times 10^{-5}$, entretanto os demais ciclos resultaram em uma RNA satisfatória com apenas 6 (seis) neurônios ocultos. Destas últimas, a obtida no segundo ciclo de regressão forneceu o menor erro relativo médio para os dados de teste (predição) selecionados neste ciclo. As Tabelas V.3 e Tabela V.4 mostram os parâmetros estatísticos de avaliação determinados tanto na regressão como na predição para ambos os modelos testados.

Tabela V.3 – Parâmetros de avaliação do modelo CGM-RLM para índices de refração.

CICLO	REGRESSÃO				TESTE			
	E _{ABS}	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y	E _{ABS}	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y
1	0,0598	4,14	44,63	0,0970	0,0657	4,53	32,64	0,0990
2	0,0609	4,21	44,98	0,1020	0,0431	2,99	9,32	0,0544
3	0,0567	3,93	44,54	0,0981	0,0615	4,21	19,57	0,0889

Tabela V.4 – Parâmetros de avaliação do modelo CGM-RNA para índices de refração.

CICLO	REGRESSÃO				TESTE			
	E _{ABS}	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y	E _{ABS}	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y
1	0,0098	0,69	4,64	0,0151	0,0109	0,76	3,15	0,0146
2	0,0062	0,43	4,40	0,0095	0,0056	0,40	2,72	0,0081
3	0,0057	0,40	3,38	0,0083	0,0088	0,60	4,20	0,0144

A partir dos parâmetros estatísticos de avaliação, percebe-se ser notória a superioridade do modelo CGM-RNA desenvolvido quando comparada à RLM aqui proposta para estes modelos de contribuição de grupos. Os erros máximos obtidos para o CGM-RNA, tanto na regressão quanto na predição são da mesma ordem de grandeza que os erros médios determinados para o modelo CGM-RLM.

Os parâmetros mostrados também justificam a escolha da rede neural e seus pesos obtidos a partir da regressão do ciclo 2 (dois) de validação, como modelo de representação apropriado para o índice de refração de compostos orgânicos. A Tabela V.5 dispõe os coeficientes ajustados na regressão linear múltipla realizada com as séries de dados selecionada neste ciclo.

Tabela V.5 – Coeficientes da regressão linear ao modelo CGM-RLM.

a₁	a₂	a₃	a₄	a₅	a₆	a₇	a₈
0,61193	0,01521	-0,55908	-1,12960	0,62844	0,06231	-0,52870	0,11429
a₉	a₁₀	a₁₁	a₁₂	a₁₃	a₁₄	a₁₅	a₁₆
0,65119	0,069426	0,23326	-0,30035	-0,90015	0,25394	-0,35917	0,70109

A Figura V.5 ilustra esquematicamente a RNA mais apropriada para relacionar a contribuição dos grupos moleculares ao índice de refração. Os nós ocultos têm suas saídas moduladas pela função dada pela Equação III.8 (função tangente hiperbólica), enquanto que o neurônio da camada de saída utiliza a função logística (Equação III.7). As Tabelas V.6, V.7 e V.8 relacionam, respectivamente, as polarizações (“biases”) para os nós das camadas ocultas e de saída, os pesos sinápticos entre a camada de entrada e a camada oculta, e os pesos para as conexões entre a camada oculta e a camada de saída.

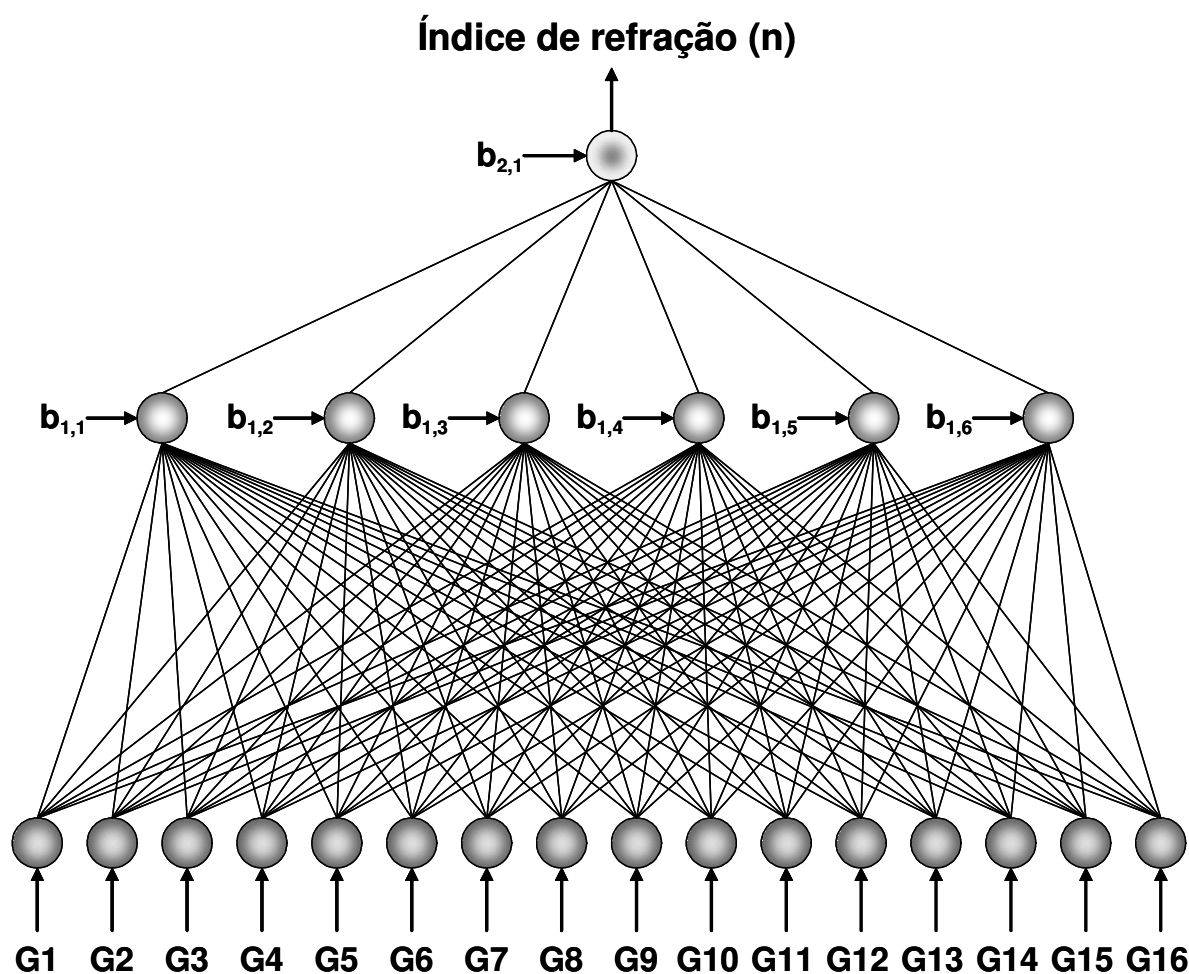


Figura V.5 – Esquema ilustrativo da RNA obtida para a predição de índices de refração de hidrocarbonetos e álcoois.

Tabela V.6 – “Biases” da camada oculta e da camada de saída no modelo CGM-RNA para índice de refração de componentes puros.

CAMADA OCULTA						SAÍDA
1	2	3	4	5	6	
0,14893	0,04307	0,06943	0,27388	-0,54679	-0,00715	-0,09990

Tabela V.7 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo CGM-RNA para índice de refração de componentes puros.

		NEURÔNIOS OCULTOS					
		1	2	3	4	5	6
NÓS DA CAMADA DE ENTRADA	G1	0,14893	0,04307	0,06943	0,27388	-0,54679	-0.00715
	G2	0,05597	0,14407	-0,03909	0,02011	-0,25688	0.17188
	G3	-0,03551	-0,44785	-0,13810	-0,02316	0,00367	0.48293
	G4	0,34835	0,05476	0,13865	0,64120	-0,37100	0.87443
	G5	-0,17238	-0,61891	0,27213	0,59856	-0,29900	0.21363
	G6	-0,03301	-0,13679	0,29374	-0,31722	-0,09879	0.02328
	G7	0,68146	-0,73875	0,87602	-0,23534	-0,15306	-1.00440
	G8	0,11059	1,02360	0,06020	-0,04066	0,55175	0.40323
	G9	0,67543	-1,17150	-0,55999	-0,78505	-0,60797	-0.45206
	G10	0,07312	-0,49265	0,28090	-0,36522	-0,44187	0.10387
	G11	0,39774	0,04625	0,10015	0,02140	0,08941	0.03650
	G12	0,13769	0,13686	0,23637	0,12795	0,68850	0.02589
	G13	-0,03493	-0,62558	0,20586	-0,00144	-0,16812	0.64107
	G14	0,37279	0,08247	0,26306	-0,07277	0,05456	-0.04099
	G15	0,05189	-0,27888	0,20743	-0,07532	0,27027	0.47622
	G16	-1,37830	-0,39141	-0,78845	-1,14720	1,23820	0.37826

Tabela V.8 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo CGM-RNA para índice de refração de componentes puros.

		NEURÔNIOS OCULTOS					
		1	2	3	4	5	6
SAÍDA		0,14893	0,04307	0,06943	0,27388	-0,54679	-0,00715

Ainda, as Figuras V.6 e V.7, dispendo, respectivamente, os diagramas dos índices de refração observados contra os estimados através dos modelos CGM-RLM e CGM-RNA descritos pelos parâmetros tabelados, tanto para a série de regressão como para a série de teste, permitem avaliar qualitativamente a superioridade do modelo aqui proposto com relação ao modelo linear. Nota-se que uma representação linear não é satisfatória para a regressão ou, muito menos, a predição de índices de refração, haja vista os grandes desvios verificados entre os valores calculados e os experimentalmente obtidos.

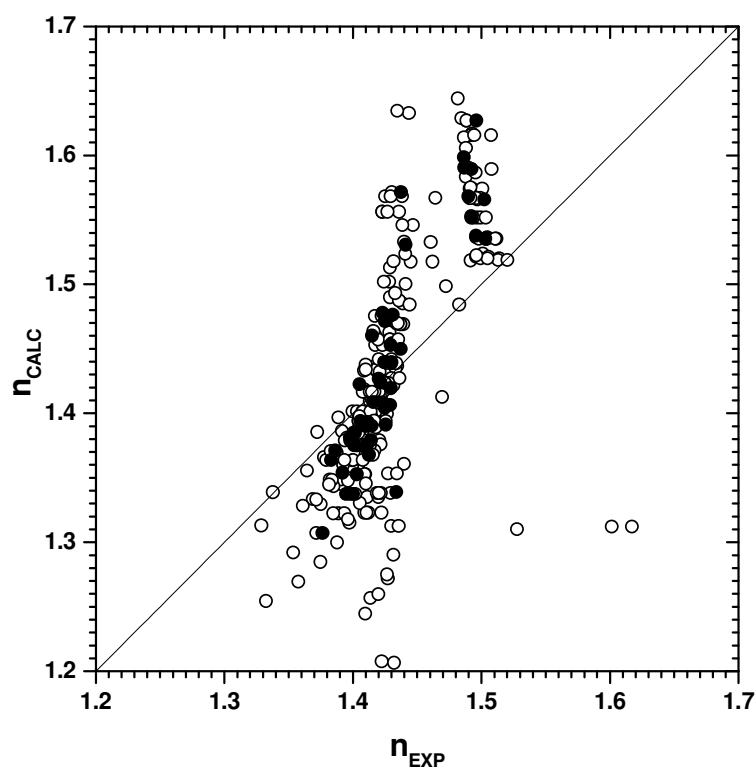


Figura V.6 – Índices de refração estimados pela CGM-RLM versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

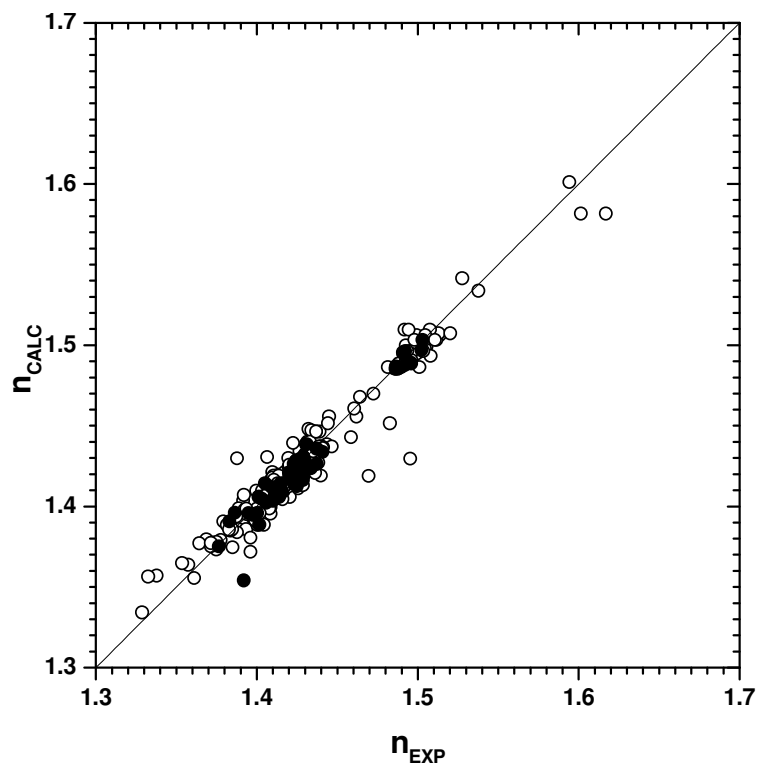


Figura V.7 – Índices de refração estimados pela CGM-RNA versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

V.3.2. TEMPERATURA DE EBULIÇÃO

Um total de 348 dados de temperaturas normais de ebulição (T_b) foi utilizado no treinamento e avaliação dos modelos considerados neste estudo. Neste conjunto de dados, o valor mínimo para a propriedade foi de 111.7 K. O valor máximo verificado, também usado na normalização dos dados de saída para as RNA a serem testadas, foi de 613.2 K. Para a regressão linear múltipla, estes dados foram divididos em uma série de regressão, com 299 destes registros, e uma série de teste com 52. No caso do modelo CGM-RNA, a série de regressão foi subdividida em um conjunto de treinamento, com 229 daqueles dados, e um conjunto de validação com outros 70 registros.

Os procedimentos de divisão e regressão dos dados experimentais, como também a avaliação dos modelos na sua estimativa foram os mesmos anteriormente descritos para o índice de refração. A Tabela V.9 e a Tabela V.10 mostram, respectivamente, os parâmetros estatísticos de avaliação determinados tanto na regressão como na predição para os modelos CGM-RLM e CGM-RNA, nos três ciclos de validação realizados.

Tabela V.9 – Avaliação do modelo CGM-RLM para temperaturas de ebulição.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y	E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
CICLO 1	14,5	3,65	27,38	19,9	13,9	3,31	17,16	17,8
CICLO 2	14,2	3,58	27,30	19,6	15,1	3,70	17,64	20,1
CICLO 3	14,5	3,64	26,06	20,1	13,2	3,25	9,85	16,6

Tabela V.10 – Avaliação do modelo CGM-RNA para temperaturas de ebulição.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y	E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
CICLO 1	4,7	1,20	10,25	6,4	5,6	1,35	7,05	8,3
CICLO 2	4,7	1,21	18,98	7,3	6,0	1,46	19,57	12,8
CICLO 3	4,0	1,07	37,43	7,6	5,8	1,59	15,35	8,7

Os valores de erros obtidos para o modelo GCM-RLM concordam com aqueles obtidos por Joback e Reid (1987) para um conjunto mais amplo de compostos usando este mesmo método, ainda podendo ser considerados satisfatórios para a propriedade em questão.

Não obstante, faz-se outra vez indiscutível a superioridade do modelo CGM-RNA desenvolvido quando comparado ao CGM-RLM, particularmente para a estrutura neural obtida no primeiro ciclo de validação, em que tanto os 6 (seis) neurônios intermediários como o neurônio da camada ulterior têm seu sinal de saída modulado pela função logística (Equação III.7). As Figuras V.8 e V.9 dispendo graficamente as temperaturas de ebulição observadas e as previstas pelo modelo CGM-RLM e CGM-RNA, respectivamente, permitem avaliar qualitativamente esta superioridade.

A Tabela V.11 dispõe os coeficientes ajustados na regressão linear múltipla realizada com as séries de dados selecionadas naquele ciclo. As Tabelas V.12, V.13 e V.14 relacionam, respectivamente, as polarizações (“*bíases*”) para os neurônios das camadas ocultas e de saída, os pesos sinápticos entre a camada de entrada e a camada oculta, e os pesos para as conexões entre as camadas oculta e de saída.

Outrossim, quando se comparam os resultados obtidos nesta abordagem com outros modelos de contribuição de grupos, inclusive alguns destes bem mais complexos que o aqui proposto, percebe-se que o CGM-RNA é bastante satisfatório tanto na correlação quanto na predição dos resultados. O disposto na Tabela V.15 corrobora esta afirmação comparando os erros auferidos para os dados regredidos com este modelo e aqueles obtidos por outros autores com modelos anteriormente propostos.

Embora considerando uma menor base de compostos e uma base de dados possivelmente diferente, os desvios observados tanto na regressão quanto na predição de temperaturas normais de ebulição através do CGM-RNA são inferiores, em média, aos demais reportados na Tabela V.15.

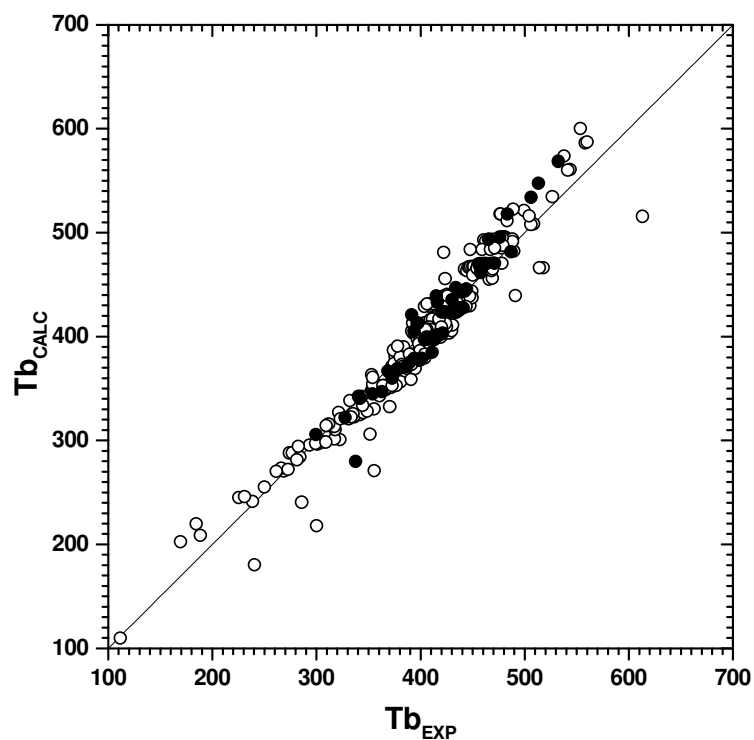


Figura V.8 – Pontos de ebulição estimados pela CGM-RLM versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

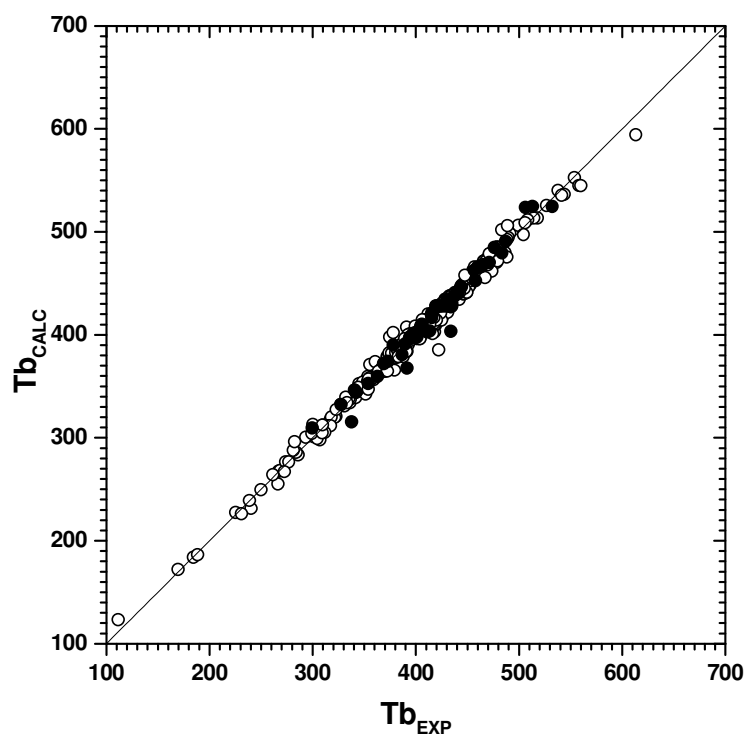


Figura V.9 – Pontos de ebulição estimados pela CGM-RNA versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

Tabela V.11 – Coeficientes da regressão linear ao modelo CGM-RLM para temperatura normal de ebulição.

a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8
109,810	26,247	-59,327	-144,910	101,160	34,171	-47,669	38,896
a_9	a_{10}	a_{11}	a_{12}	a_{13}	a_{14}	a_{15}	a_{16}
104,270	40,938	60,117	-23,624	-117,100	60,524	-22,436	170,010

Tabela V.12 – “Biases” da camada oculta e da camada de saída no modelo CGM-RNA para temperatura normal de ebulição de componentes puros.

CAMADA OCULTA						SAÍDA
1	2	3	4	5	6	
-3,68680	3,70420	0,88682	7,71470	-2,19890	0,84983	2,86120

Tabela V.13 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo CGM-RNA para temperatura normal de ebulição de componentes puros.

NEURÔNIOS OCULTOS							
	1	2	3	4	5	6	
NÓS DA CAMADA DE ENTRADA	G1	0,18636	1,29120	-0,62903	-0,35874	-0,86774	-0,11290
	G2	0,35166	-0,23260	-0,35205	-0,15124	-0,58908	0,42362
	G3	0,38842	0,64186	-0,09602	-0,64667	0,03921	0,95870
	G4	0,46903	-0,15225	0,05251	-0,15548	-1,03870	-0,97949
	G5	0,11849	0,54726	-0,50306	-0,28418	-1,36870	0,54491
	G6	0,30858	0,27838	-0,50048	-0,06783	-0,12923	-0,21713
	G7	0,82568	0,27205	-0,09082	-1,10730	1,75070	2,47620
	G8	0,22080	-0,77616	-0,66412	-1,32780	0,48093	0,64594
	G9	-0,20162	0,39268	-0,62412	-0,54942	-0,78417	0,80602
	G10	0,10247	-1,24000	-0,68216	0,21845	-0,03206	-0,46777
	G11	0,28526	0,91948	-0,67988	0,25908	-0,07270	0,11069
	G12	0,58272	-0,60759	0,13127	-0,66933	-0,86526	-0,73148
	G13	0,36559	0,02614	-0,58941	-1,44370	-0,39599	-1,79430
	G14	0,24672	-0,07028	-0,59562	-0,25836	-0,11051	0,33659
	G15	0,56786	-1,03250	-0,35157	-0,43098	0,34229	0,32315
	G16	0,56629	1,81840	-2,84580	-1,10060	0,01894	-0,80674

Tabela V.14 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo CGM-RNA para temperatura normal de ebulição de componentes puros.

NEURÔNIOS OCULTOS						
	1	2	3	4	5	6
SAÍDA	1,8757	-2,743	-2,9341	0,11051	-3,2628	0,17328

Tabela V.15 – Comparação de diversos modelos na correlação de temperaturas de ebulição de compostos orgânicos.

MÉTODO	CGM-RNA	1	2	3	4	5
N	299	438	507	392	1141	1162
E_{abs} (K)	4,7	12,9	6,5	5,3	7,7	6,3
E_{rel} (%)	1,20	3,6	1,73	1,42	1,9	1,5

1 – Joback e Reid (1987);

2 – Marrero-Morejon e Pardillo-Fontdevilla (1999);

3 – Contantinou e Gani (1994);

4 – Ericksen et al. (2002);

5 – Wenying, Jinyu e Wen (2004).

V.3.3. TEMPERATURA DE FUSÃO

Um total de 269 dados de temperaturas de fusão (T_f) foi utilizado no treinamento e avaliação dos modelos considerados neste estudo. O máximo valor observado para esta propriedade, usado na normalização dos dados de saída para as RNA testadas, foi de 488.2 K. Neste conjunto de dados, também foi verificado um valor mínimo de 85.2 K. Para a regressão linear múltipla, este conjunto de dados foi dividido em uma série de regressão, com 229 destes registros, e uma série de teste com 40 dados. No caso do modelo CGM-RNA, a série de regressão foi ainda subdividida em duas, um conjunto de treinamento, com 176 daqueles registros, e um conjunto de validação com outros 53.

A Tabela V.16 e a Tabela V.17 mostram os parâmetros estatísticos de avaliação determinados tanto na regressão como na predição para ambos os modelos testados. Percebe-se mais uma vez que os erros de regressão e predição são menores para o CGM-RNA quando comparado ao CGM-RLM. Porém, neste caso, tais erros podem ser considerados elevados para ambos os modelos, sugerindo uma inabilidade do CGM-RNA em encontrar uma relação não-linear entre os grupos moleculares de contribuição através de redes neurais com até oito neurônios intermediários.

Tabela V.16 – Avaliação do modelo CGM-RLM para temperaturas de fusão.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y	E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
CICLO 1	27,3	13,88	62,87	37,1	25,7	14,05	50,26	35,9
CICLO 2	24,0	12,36	62,53	33,5	35,1	17,19	51,30	54,5
CICLO 3	26,2	13,25	64,21	36,5	29,4	16,43	50,87	38,9

Tabela V.17 – Avaliação do modelo CGM-RNA para temperaturas de fusão

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y	E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
CICLO 1	20,0	10,60	69,34	28,3	26,2	15,71	90,86	40,2
CICLO 2	19,6	10,52	61,37	26,1	25,8	13,82	91,50	41,4
CICLO 3	19,2	10,06	56,70	27,0	26,8	15,73	75,58	40,4

A inabilidade apresentada não é tão surpreendente, haja vista que o arranjo espacial das moléculas e o empacotamento dos subgrupos moleculares na estrutura cristalina do sólido influenciam fortemente o processo de fusão, dificultando normalmente a correlação das temperaturas normais de fusão com descritores estruturais mais simples (DYEKJÆR, JÓNSDÓTTIR, 2003).

Ademais, as Figuras V.10 e V.11 retratam a qualidade do ajuste e predição das temperaturas de fusão estimadas para os modelos CGM-RLM e CGM-RNA, respectivamente.

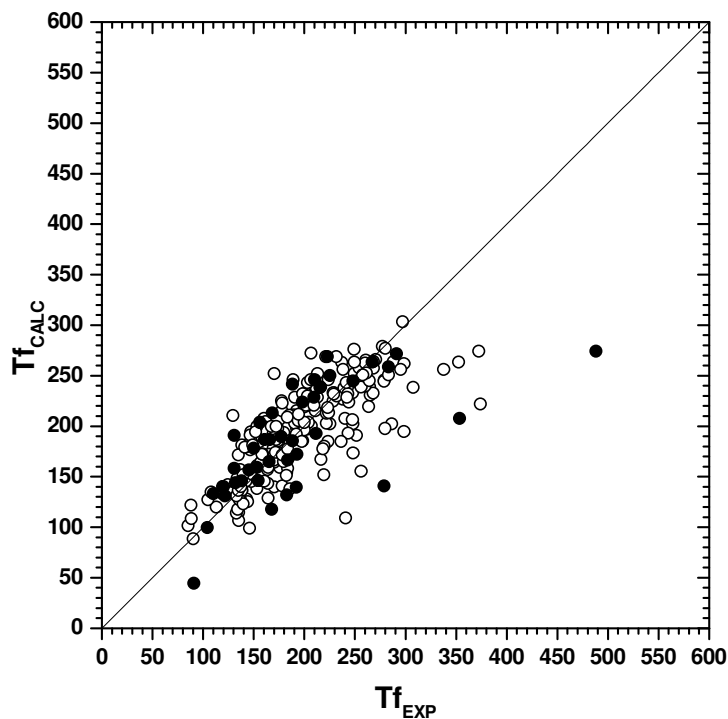


Figura V.10 – Pontos de fusão estimados pela CGM-RLM versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

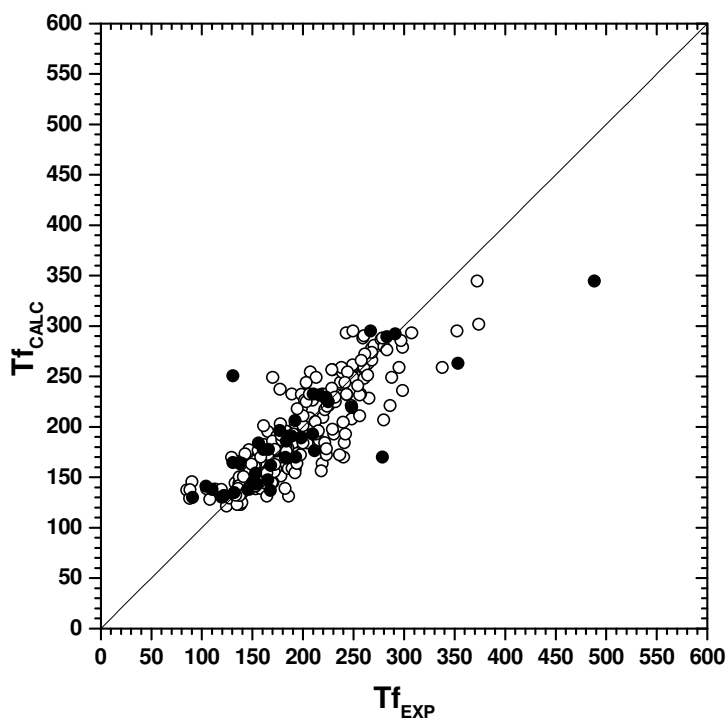


Figura V.11 – Pontos de fusão estimados pela CGM-RNA versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

De qualquer modo, os coeficientes para o ajuste linear (CGM-RLM) e os parâmetros da rede neural com cinco nós na camada oculta e utilizando a função de transferência tangente hiperbólica para ambas as camadas de processamento, obtidos no segundo ciclo de validação, são apresentados nas Tabelas V.18 a V.21, respectivamente.

Tabela V.18 – Coeficientes da regressão linear ao modelo CGM-RLM para temperatura normal de fusão.

a₁	a₂	a₃	a₄	a₅	a₆	a₇	a₈
44,223	13,098	-25,925	-21,695	49,791	14,607	-24,223	27,479
a₉	a₁₀	a₁₁	a₁₂	a₁₃	a₁₄	a₁₅	a₁₆
69,689	25,918	32,947	-17,695	-23,014	23,461	9,9345	114,94

Tabela V.19 – “Biases” da camada oculta e da camada de saída no modelo CGM-RNA para temperatura normal de fusão de componentes puros.

CAMADA OCULTA					SAÍDA
1	2	3	4	5	
1,80890	1,76900	2,28620	1,36930	1,68330	-0,16721

Tabela V.20 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo CGM-RNA para temperatura normal de fusão de componentes puros.

NEURÔNIOS OCULTOS						
		1	2	3	4	5
NÓS DA CAMADA DE ENTRADA	G1	-0,08407	0,06546	-0,00706	0,30041	-0,19997
	G2	0,18208	-0,26016	0,14547	0,03887	0,37846
	G3	0,03440	-0,10394	-0,14647	-0,20477	0,20894
	G4	0,63257	-0,35549	-0,29760	-0,29050	-0,53451
	G5	-0,01798	0,27709	0,03941	0,19069	-0,25771
	G6	0,33716	-0,10418	-0,00310	-0,08687	-0,01919
	G7	-0,73685	-0,85517	-1,48920	-0,26832	-0,50815
	G8	-0,56314	-0,03458	0,27870	0,59242	0,89804
	G9	-0,69553	0,40975	-0,11466	0,92328	0,91751
	G10	-0,21307	-0,14190	-0,29978	-0,07507	-0,64498
	G11	0,04132	-0,24999	0,03808	0,31320	-0,00308
	G12	-0,00109	0,22460	-0,44570	-0,29202	-0,28556
	G13	0,05873	1,36440	0,98679	-0,92988	-0,74836
	G14	-0,13627	-0,03428	0,07100	0,20042	0,07239
	G15	-0,30776	-0,08348	0,08774	0,01322	-0,00373
	G16	0,58861	-0,99147	0,73106	-0,33911	-0,65095

Tabela V.21 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo CGM-RNA para temperatura normal de fusão de componentes puros.

NEURÔNIOS OCULTOS					
	1	2	3	4	5
SAÍDA	-0,34158	-0,22339	0,71106	0,60509	-0,31836

Embora considerando uma menor base de compostos, os desvios observados tanto na regressão quanto na predição de temperaturas normais de fusão através do CGM-RNA são ainda comparáveis, em média, ou mesmo inferiores aos valores obtidos por outros autores para diferentes bases de dados, como reportado na Tabela V.22.

Tabela V.22 – Comparação de diversos modelos na correlação de temperaturas de fusão de compostos orgânicos.

MÉTODO	CGM-RNA	1	2	3	4	5
N	229	388	312	339	529	1094
E_{abs} (K)	19,6	22,6	14,03	16,77	14,52	33,2
E_{rel} (%)	10,52	11,2	7,23	7,96	6,80	-

1- Joback e Reid (1987); 2 - Constantinou e Gani (1994); 3 – Wen e Qiang (2002a);
 4 – Wen e Qiang (2002b); 5 – Jain, Yang e Yalkowsky (2004).

V.3.4. DENSIDADE RELATIVA

Para a densidade relativa (D) um total de 243 dados de componentes puros foi utilizado no treinamento e avaliação dos modelos aqui considerados. Para a regressão linear múltipla, estes dados foram divididos em uma série de regressão, com 207 destes registros, e uma série de teste com 36. No caso do modelo CGM-RNA, a série de regressão foi ainda subdividida em duas, um conjunto de treinamento, com 159 daqueles dados, e um conjunto de validação com outros 48 registros. As Tabelas V.23 e Tabela V.24 mostram os parâmetros estatísticos de avaliação para ambos os modelos testados.

Tabela V.23 – Avaliação do modelo CGM-RLM para densidade relativa a 20°C.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y	E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
CICLO 1	0,0315	3,92	38,88	0,0524	0,0329	4,07	16,20	0,0478
CICLO 2	0,0322	3,99	38,98	0,0527	0,0392	4,98	13,41	0,0478
CICLO 3	0,0247	3,09	39,24	0,0416	0,0546	6,62	37,16	0,0940

Tabela V.24 – Avaliação do modelo CGM-RNA para densidade relativa a 20°C.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y	E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
CICLO 1	0,0092	1,19	7,96	0,0129	0,0139	1,74	7,99	0,0204
CICLO 2	0,0096	1,24	15,14	0,0166	0,0095	1,27	8,19	0,0144
CICLO 3	0,0079	1,00	7,47	0,0111	0,0229	3,05	21,88	0,0407

A preeminência do modelo CGM-RNA desenvolvido quando comparada ao modelo CGM-RLM mais uma vez se confirma. As Figuras V.12 e V.13 dispendo graficamente as densidades observadas e as previstas pelo modelo CGM-RLM e CGM-RNA, respectivamente, corroboram esta afirmação.

A Tabela V.25 apresenta os coeficientes ajustados na regressão linear múltipla realizada com as séries de dados selecionadas naquele ciclo. Dentre as redes progressivas testadas, aquela selecionada como a melhor no segundo ciclo de validação, constituída por 6 (seis) neurônios ocultos e um nó de saída, todos com sinal de saída modulado pela função logística, tem suas polarizações e pesos sinápticos apresentados nas Tabelas V.26 e V.27.

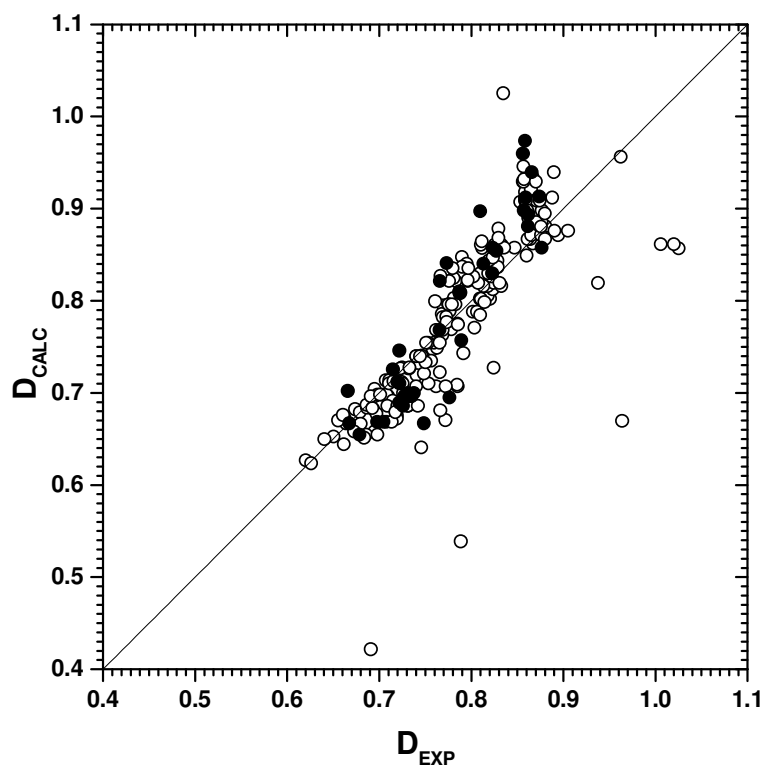


Figura V.12 – Densidades estimadas através da CGM-RLM versus observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

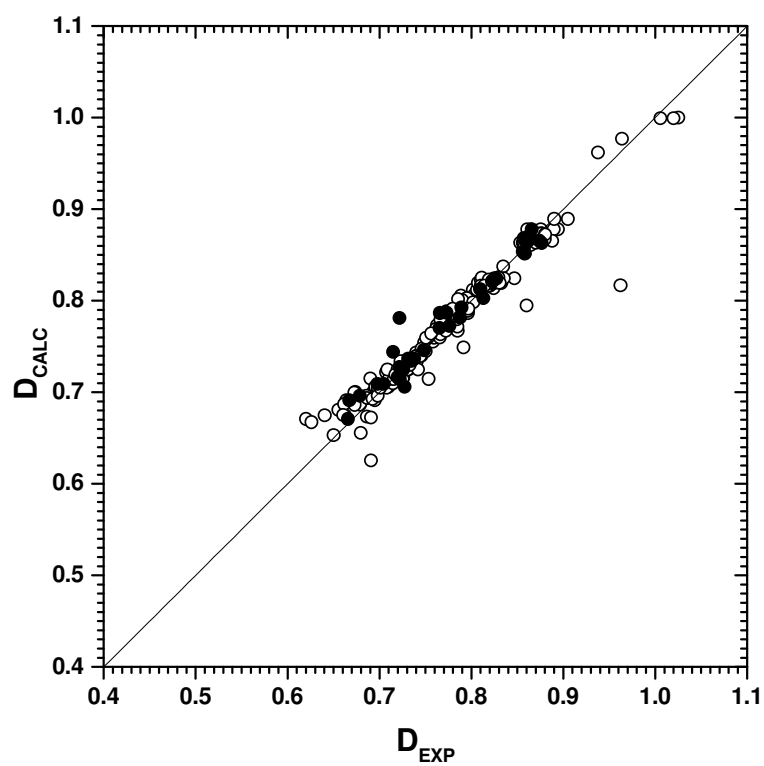


Figura V.13 – Densidades estimadas através da GCM-RNA versus observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

Tabela V.25 – Coeficientes da regressão linear ao modelo CGM-RLM para densidades relativas a 20°C.

a₁	a₂	a₃	a₄	a₅	a₆	a₇	a₈
0,29085	0,01392	-0,25965	-0,50897	0,29375	0,03722	-0,23676	0,04786
a₉	a₁₀	a₁₁	a₁₂	a₁₃	a₁₄	a₁₅	a₁₆
0,32146	0,05844	0,12815	-0,13651	-0,39801	0,14292	-0,14332	0,45207

Tabela V.26 – “Biases” da camada oculta e da camada de saída no modelo CGM-RNA para densidades relativas a 20°C de componentes puros.

CAMADA OCULTA						SAÍDA
1	2	3	4	5	6	
-3,94260	-3,45930	0,45626	1,64940	0,85720	3,47000	-4,09320

Tabela V.27 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo CGM-RNA para densidades relativas a 20°C de componentes puros.

NEURÔNIOS OCULTOS							
	1	2	3	4	5	6	
NÓS DA CAMADA DE ENTRADA	G1	-0,56255	0,28113	1,57380	-0,31872	1,75730	0,10027
	G2	-0,14343	-0,58857	1,51420	-0,17692	1,37260	0,59305
	G3	0,28139	-0,89249	0,33006	-0,07139	-0,00927	0,58790
	G4	0,79827	0,91502	1,28420	0,24517	-1,06650	-0,18199
	G5	0,60595	0,66890	0,62055	-0,26002	1,07870	-0,67336
	G6	-0,38997	0,27225	0,35186	-0,23487	-0,73929	0,94387
	G7	-2,09580	0,52934	0,09336	0,39200	-0,07244	1,02280
	G8	2,19570	2,35260	-0,05824	2,75530	0,54995	-2,12680
	G9	-1,72300	1,28330	-0,83117	-0,60488	2,40800	-2,00320
	G10	0,30680	-0,83483	0,78317	-0,56446	-0,53787	-0,47775
	G11	0,26227	0,05490	0,59449	-0,41577	0,65647	-0,18709
	G12	-0,10485	0,14602	-0,89614	-0,17968	-0,03866	0,72248
	G13	-1,96270	-1,38180	1,40580	-0,13028	1,55010	2,17490
	G14	0,47676	-0,35116	1,03740	-0,37936	1,85110	0,05963
	G15	0,89339	0,32082	0,54124	-0,44310	1,09310	-0,30141
	G16	-1,97590	-0,99634	2,72170	-3,20170	-0,72465	0,41751

Tabela V.28 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo CGM-RNA para densidades relativas a 20°C de componentes puros.

NEURÔNIOS OCULTOS						
	1	2	3	4	5	6
SAÍDA	2,84680	1,32880	2,10620	-1,38090	1,96100	1,48510

O erro padrão calculado tanto para os dados da regressão quanto para os dados de teste podem ser comparados àqueles obtidos por Dyekjær e Jónsdóttir (2003), mostrando-se um pouco melhores.

V.3.5. NÚMERO DE OCTANO MOTOR (MON)

Foram utilizados 77 dados de octanagem no treinamento e avaliação dos modelos considerados neste estudo. Para a regressão linear múltipla, estes dados foram divididos em uma série de regressão, com 66 destes registros, e uma série de teste com 11. No caso do modelo CGM-RNA, a série de regressão foi ainda subdividida em duas, um conjunto de treinamento, com 51 daqueles dados, e um conjunto de validação com outros 15 registros. Haja vista que nenhum dos exemplos de treinamento compilado apresenta subgrupos moleculares do tipo G9 e G10, estas variáveis de entrada foram suprimidas nas redes avaliadas. Ressalta-se ainda que foram testadas RNA progressivas com até cinco neurônios intermediários.

As Tabelas V.29 e V.30 mostram os parâmetros estatísticos de avaliação determinados tanto na regressão como na predição para ambos os tipos de modelos testados.

Tabela V.29 – Parâmetros de avaliação do modelo CGM-RLM para MON.

CICLO	REGRESSÃO				TESTE			
	E _{ABS}	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y	E _{ABS}	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y
1	7,2617	9,8703	54,799	9,0882	12,669	18,481	72,49	21,378
2	8,6582	11,876	62,739	10,973	8,107	8,8716	24,407	9,7502
3	8,2363	11,461	61,666	10,552	9,8784	10,771	27,153	12,12

Tabela V.30 – Parâmetros de avaliação do modelo CGM-RNA para MON.

CICLO	REGRESSÃO				TESTE			
	E _{ABS}	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y	E _{ABS}	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y
1	5,6541	7,723	52,614	7,12	9,6955	13,639	39,33	12,083
2	5,5725	7,8112	39,839	7,6206	3,7169	4,115	8,789	4,455
3	5,6379	7,5737	42,887	7,6966	7,3159	8,1604	17,724	8,5065

A Tabela V.31 dispõe os coeficientes ajustados na regressão linear múltipla realizada com as séries de dados selecionadas naquele ciclo. Dentre as redes progressivas testadas, aquela selecionada como a melhor no segundo ciclo de validação, constituída por 5 (cinco) neurônios ocultos e um nó de saída, todos com sinal de saída modulado pela função logística. As “*biases*” e pesos sinápticos para a RNA obtida são apresentados nas Tabelas V.32 a V.34.

Tabela V.31 – Coeficientes da regressão linear ao modelo CGM-RLM para números de octano motor (MON).

a₁	a₂	a₃	a₄	a₅	a₆
42,607	-7,700	-40,063	-69,750	42,158	3,617
a₉	a₁₀	a₁₁	a₁₂	a₁₃	a₁₄
-48,011	14,667	-33,777	16,630	-22,093	75,815

Tabela V.32 – “Biases” da camada oculta e da camada de saída no modelo CGM-RNA para números de octano motor (MON) de componentes puros.

CAMADA OCULTA					SAÍDA
1	2	3	4	5	
2,5944	3,1447	-5,1707	-1,3429	-1,302	-3,4765

Tabela V.33 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo CGM-RNA para números de octano motor (MON).

NEURÔNIOS OCULTOS						
		1	2	3	4	5
NÓS DA CAMADA DE ENTRADA	G1	-0,92015	0,77536	-0,23673	1,33740	-0,46372
	G2	-0,66439	-1,51960	0,26653	0,18589	-0,14834
	G3	-0,79283	-1,37330	0,93569	-1,00280	0,85088
	G4	-0,25678	0,47584	0,60665	1,20390	1,14180
	G5	1,79820	0,58405	3,12570	0,33338	-1,27500
	G6	0,80140	0,22149	0,01763	-0,60173	-1,08030
	G7	-2,94710	-1,33610	-0,06953	0,13991	-1,10880
	G8	0,45505	0,23438	0,22255	-1,21620	0,07105
	G11	-0,06548	0,76527	0,11551	0,89101	0,11535
	G12	1,09670	-0,13317	-0,47183	1,36780	-0,73504
	G13	-0,02227	-0,53326	0,71885	0,24872	-0,56635
	G14	0,49486	3,41100	1,14940	-0,55675	0,39508

Tabela V.34 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo CGM-RNA para números de octano motor (MON) de componentes puros.

NEURÔNIOS OCULTOS						
		1	2	3	4	5
SAÍDA		1,3067	1,9045	-0,4952	2,6071	4,0159

Observa-se mais uma vez que, de maneira geral, a utilização de RNA para a correlação de propriedades de hidrocarbonetos e álcoois produz erros de regressão e predição normalmente bem inferiores àqueles obtidos por modelos lineares. Embora os erros verificados no CGM-RNA ainda possam ser considerados elevados, eles são bastante satisfatórios considerando a restrita base de dados de treinamento utilizada, sendo inclusive comparáveis aos desvios de regressão obtidos por Smolenskii et al. (2004). As Figuras V.14 e V.15 ilustram melhor a qualidade do

ajuste e predição dos números de octano motor estimados através dos modelos CGM-RLM e CGM-RNA, respectivamente.

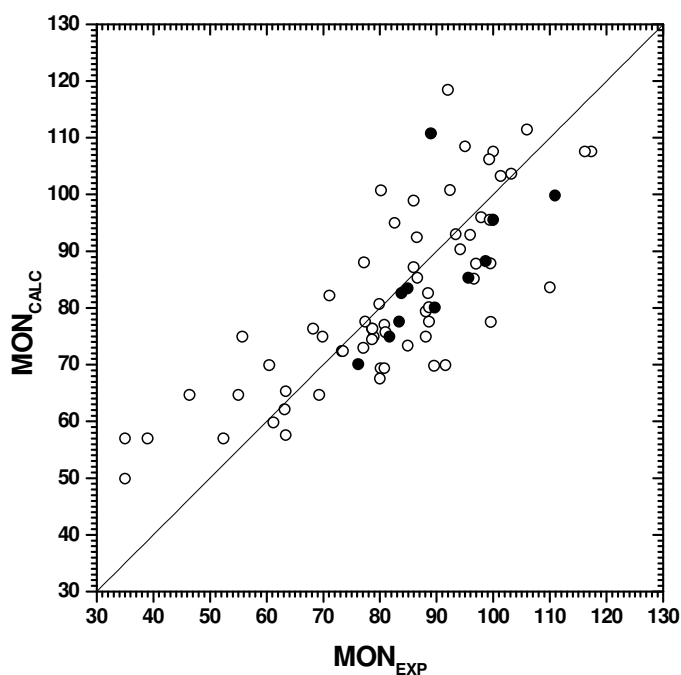


Figura V.14 – MON estimados pela CGM-RLM versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

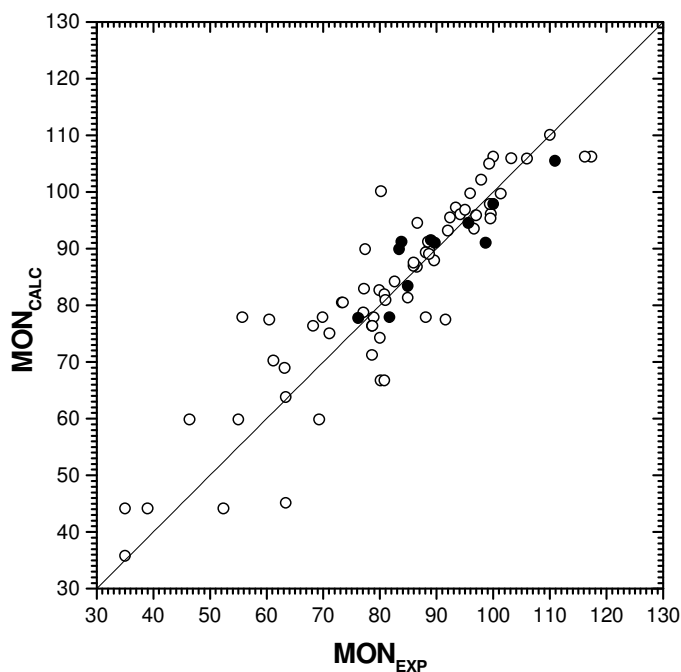


Figura V.15 – MON estimados através da GCM-RNA versus observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

V.4. PREDIÇÃO DAS PROPRIEDADES DE MISTURAS.

Para a predição das propriedades de misturas foram testados os modelos PIANO-RNA e CGM-RNA. O modelo PIANO-RNA foi aplicado a gasolinas comerciais brasileiras por Côcco, Yamamoto e Von Meien (2005), que utilizaram como dados de entrada das RNA testadas percentuais volumétricos dos grupos PIANO_{Ox}, além do mesmo tipo de teor para os compostos não identificados, diferentemente do aqui realizado. Embora a natureza destes dados seja algo diferente, os resultados obtidos naquele estudo podem servir como referência para comparação dos resultados obtidos neste trabalho de doutoramento.

Destaca-se também que para o treinamento e avaliação das RNA testadas para correlacionar e prever propriedades de misturas, o mesmo procedimento de validação cruzada e de estatísticas de avaliação anteriormente aplicado tem sido usado.

V.4.1. DENSIDADES

Inicialmente, avaliou-se a predição das densidades relativas a 20°C das gasolinas comerciais analisadas neste estudo, a partir do modelo PIANO-RNA obtido através da regressão usando somente dados de componentes puros.

Para o treinamento e teste das RNA obtidas a partir da composição em termos dos grupos PIANO_{Ox}, foram utilizados 53 dados experimentais de densidades e composições de gasolinas comerciais. Para a regressão linear múltipla, estes dados foram divididos em uma série de treinamento, com 46 destes registros, e uma série de teste com 7 (sete) pontos experimentais. Para o treinamento da rede neural, a série de treinamento foi ainda subdividida em duas, um conjunto de estimação, com 36 daqueles dados, e um conjunto de validação com outros 10 registros. As Tabelas V.35 e Tabela V.36 mostram os parâmetros estatísticos de avaliação para ambos os modelos testados.

Tabela V.35 – Avaliação do modelo PIANO-RLM para densidade relativa a 20°C de gasolinas comerciais brasileiras.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y	E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
CICLO 1	0.0059	0.80	2.21	0.0072	0.0120	1.59	4.64	0.0166
CICLO 2	0.0066	0.88	2.16	0.0079	0.0038	0.51	1.12	0.0047
CICLO 3	0.0062	0.83	2.18	0.0075	0.0066	0.89	2.07	0.0079

Tabela V.36 – Avaliação do modelo PIANO-RNA para densidade relativa a 20°C de gasolinas comerciais brasileiras.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y	E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
CICLO 1	0.0022	0.30	1.41	0.0032	0.0055	0.74	1.61	0.0070
CICLO 2	0.0021	0.28	0.93	0.0028	0.0017	0.22	0.44	0.0018
CICLO 3	0.0018	0.24	1.10	0.0024	0.0016	0.21	0.38	0.0017

A Figura V.16 ilustra esquematicamente a RNA mais apropriada para relacionar a composição PIANO_x à densidade das gasolinas comerciais estudadas. Os nós ocultos têm sua saída modulada pela função tangente hiperbólica, enquanto que o neurônio da camada de saída utiliza a função logística.

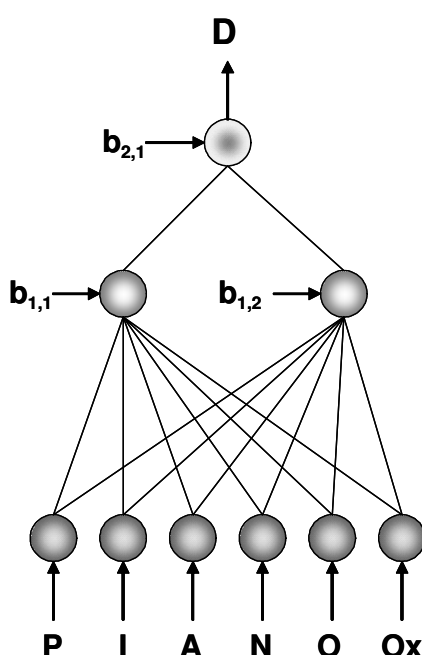


Figura V.16 – Esquema ilustrativo da RNA obtida para a predição de densidades de gasolinas comerciais a partir da composição PIANO_x.

A preeminência do modelo PIANO-RNA desenvolvido quando comparada ao modelo PIANO-RLM se confirma. As Figuras V.18 e V.19 dispendo graficamente as densidades observadas e as previstas pelo modelo PIANO-RLM e PIANO-RNA, respectivamente, corroboram esta afirmação.

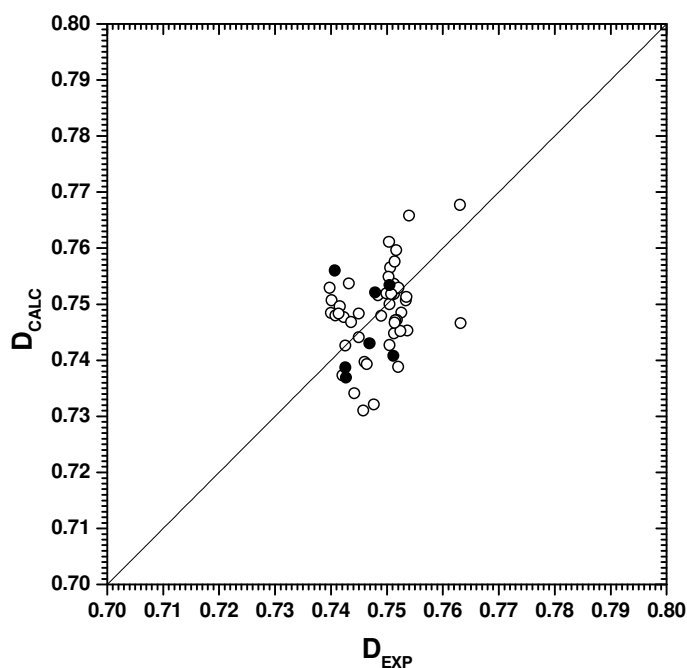


Figura V.17 – Densidades estimadas através da PIANO-RLM versus observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

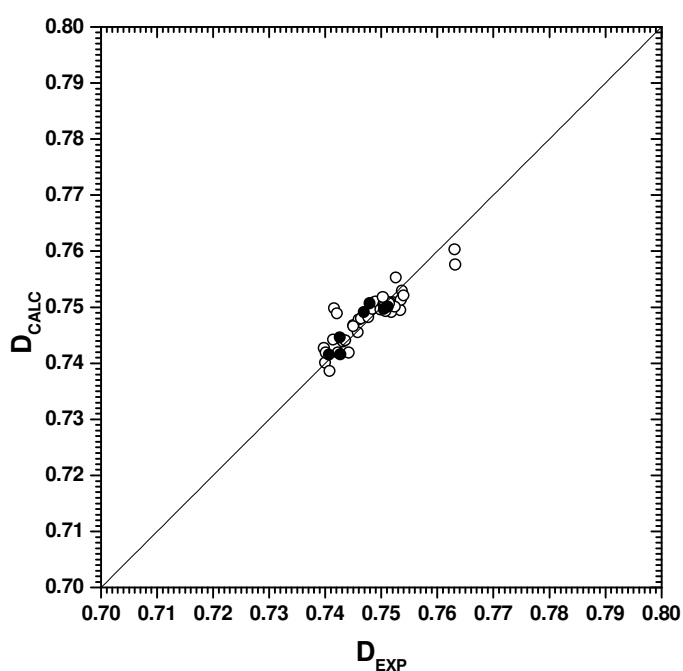


Figura V.18 – Densidades estimadas através da PIANO-RNA versus observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

A Tabela V.37 dispõe os coeficientes ajustados na regressão linear múltipla realizada com as séries de dados selecionadas naquele ciclo. As Tabelas V.38, V.39 e V.40 relacionam, respectivamente, as polarizações (“*biases*”) para os nós das camadas ocultas e de saída, os pesos sinápticos entre a camada de entrada e a camada oculta, e os pesos para as conexões entre a camada oculta e a camada de saída.

Tabela V.37 – Coeficientes da regressão linear ao modelo PIANO-RLM para densidades relativas a 20°C de gasolinas comerciais.

a₁	a₂	a₃	a₄	a₅	a₆
0.70810	0.70111	1.08940	0.69441	0.83764	0.82235

Tabela V.38 – “*Biases*” da camada oculta e da camada de saída no modelo PIANO-RNA para densidades relativas a 20°C de gasolinas comerciais.

CAMADA OCULTA		SAÍDA
1	2	
-4.59970	-1.35930	4.88840

Tabela V.39 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo PIANO-RNA para densidades relativas a 20°C de componentes puros.

NEURÔNIOS DA CAMADA DE ENTRADA							
		P	I	A	N	O	Ox
NÓS OCULTOS	1	5.8568	-1.8741	-7.7044	35.8170	1.4998	7.3614
	2	-4.2076	8.6272	14.8540	-18.3330	11.0980	-3.4042

Tabela V.40 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo PIANO-RNA para densidades relativas a 20°C de componentes puros.

NEURÔNIOS OCULTOS			
		1	2
NÓS DE SAÍDA		-1.3444	-2.0096

A rede neural desenvolvida é bastante satisfatória, considerando que com apenas 2 neurônios intermediários ela foi capaz de correlacionar adequadamente os dados apresentados no seu treinamento, como também prever dados de teste não fornecidos a ela durante a fase de treinamento. Côcco, Yamamoto e Von Meien (2005) obtiveram para a mesma propriedade erros relativos médios de 0,23 e 0,11% para séries de treinamento e predição, respectivamente, usando redes neurais com 10 nós ocultos, contra os respectivos valores de 0,24 e 0,21% conseguidos neste trabalho.

Ademais, utilizando-se o modelo CGM-RNA proposto, tentou-se prever as densidades relativas a 20°C das misturas multicomponentes e das gasolinas comerciais analisadas neste estudo, através da regressão usando somente dados de componentes puros. A RNA de 6 neurônios ocultos descrita nas Tabelas V.26 a V.28 foi alimentada com os dados de frequência de grupos das misturas binárias e quaternárias, bem como das gasolinas comerciais avaliadas. Na Tabela V.41 são dispostos os erros obtidos para a predição desta propriedade para tais misturas. As Figuras V.19 e V.20 retratam as predições para as misturas binárias e quaternárias de hidrocarbonetos e álcoois, como também para as gasolinas comerciais já citadas.

Tabela V.41 – Predição da densidade a 20°C de misturas a partir de dados de componentes puros usando o modelo CGM-RNA.

MISTURAS BINÁRIAS E QUATERNÁRIAS			
E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
0,0213	2,86	10,93	0,0266
GASOLINAS COMERCIAIS BRASILEIRAS			
E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
0,0094	1,25	1,97	0,0095

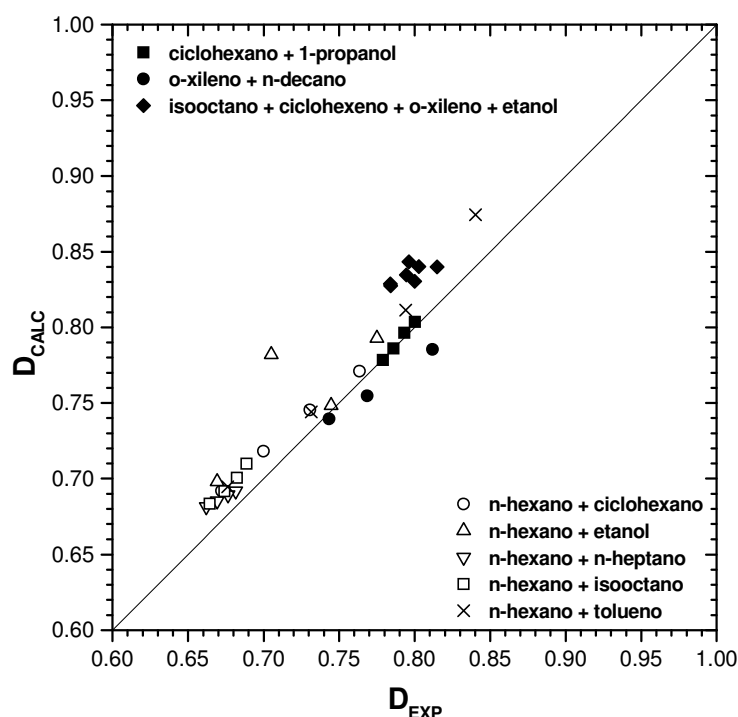


Figura V.19 – Predição das densidades a 20°C de misturas binárias e quaternárias de hidrocarbonetos e álcoois a partir de dados de componentes puros usando CGM-RNA.

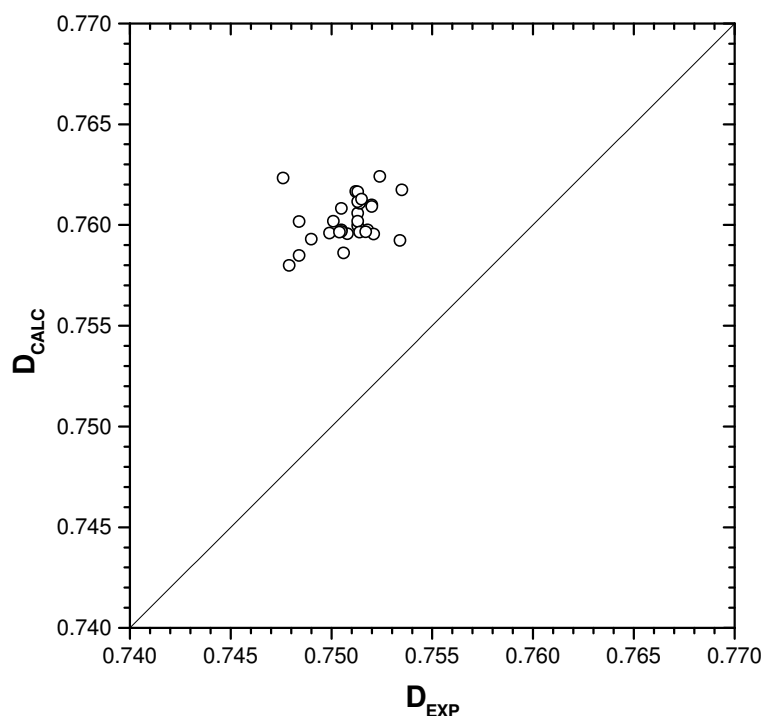


Figura V.20 – Predição das densidades a 20°C de gasolinas comerciais brasileiras a partir de dados de componentes puros usando CGM-RNA.

Os erros apresentados nestas predições são relativamente elevados e sugerem que as RNA treinadas somente com dados de componentes puros são incapazes de representar dados multicomponentes. Ainda pode ser observado que para misturas de componentes contendo compostos de diferentes polaridades, ou mesmo para misturas com um maior número de compostos, os erros de predição tornam-se maiores. Tal comportamento já era esperado, haja vista que as redes neurais previamente obtidas aproximaram funções que representavam apenas interações intramoleculares, enquanto que numa mistura de distintos componentes devam existir interações intermoleculares de diferentes naturezas que devem ser contabilizadas para uma representação mais adequada das propriedades destas misturas multicomponentes.

Assim, com o intuito de obter um modelo GCM-RNA mais adequado para a correlação e predição de propriedades de misturas multicomponentes, novas RNA foram treinadas e testadas, utilizando agora grupos de contribuição tanto dos componentes puros previamente já usados, como também das misturas sintetizadas neste estudo. A capacidade de prever as densidades de misturas ainda mais complexas (i.e., gasolinas comerciais) também foi avaliada considerando o modelo CGM-RNA obtido com 4 nós ocultos e a função logística como função de ativação.

A Tabela V.42 relaciona não somente os erros médios de correlação e predição das densidades relativas a 20°C para as misturas binárias e quaternárias, mas também os erros médios de predição obtidos para as amostras de gasolinas comerciais. Embora, quando estes erros são comparados àqueles mostrados na Tabela V.41, verifica-se melhoria na representatividade do CGM-RNA para sistemas multicomponentes complexos, os valores de erros encontrados ainda não podem ser considerados satisfatórios, particularmente se forem consideradas as predições realizadas através do PIANO-RNA já apresentadas.

Tabela V.42 – Correlação e predição da densidade a 20°C de misturas a partir de dados de componentes puros e misturas binárias e quaternárias usando CGM-RNA.

MISTURAS BINÁRIAS E QUATERNÁRIAS			
E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
0,0155	2,04	7,41	0,0207
GASOLINAS COMERCIAIS BRASILEIRAS			
E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
0,0060	0,79	1,76	0,0063

As Figuras V.21, V.22 e V.23 ilustram estes resultados ora discutidos. Acredita-se que a inabilidade do modelo CGM-RNA acima comentado em predizer adequadamente as densidades de gasolinas comerciais, apesar da melhora sutil, deva-se particularmente a uma restrita base de dados de misturas e, inclusive, que alguns grupos moleculares (e.g. os grupos de ligações triplas G9 e G10) não puderam ser contemplados nas soluções binárias e quaternárias preparadas.

Por este motivo, modelos de CGM-RNA foram treinados com dados de componentes puros, misturas binárias, quaternárias, e gasolinas comerciais com o intuito de determinar o mais satisfatório, dentro dos critérios de treinamento e teste adotados, avaliando sua representatividade na predição de densidade de compostos e misturas orgânicas, especialmente de gasolinas comerciais brasileiras. O processo de treinamento foi realizado com séries de estimação constituindo-se de 243 padrões de entrada e saída, séries de validação contendo 61 outros padrões e séries de teste com 46 dos dados de grupos e densidades relativas. RNA com até 10 neurônios ocultos foram testadas.

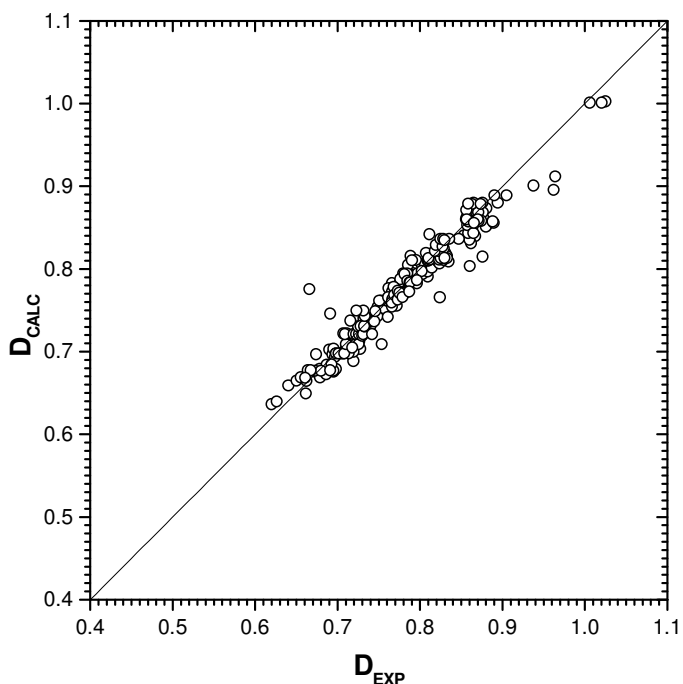


Figura V.21 – Correlação e predição das densidades a 20°C de hidrocarbonetos e álcoois a partir de dados dos componentes puros e misturas binárias usando CGM-RNA.

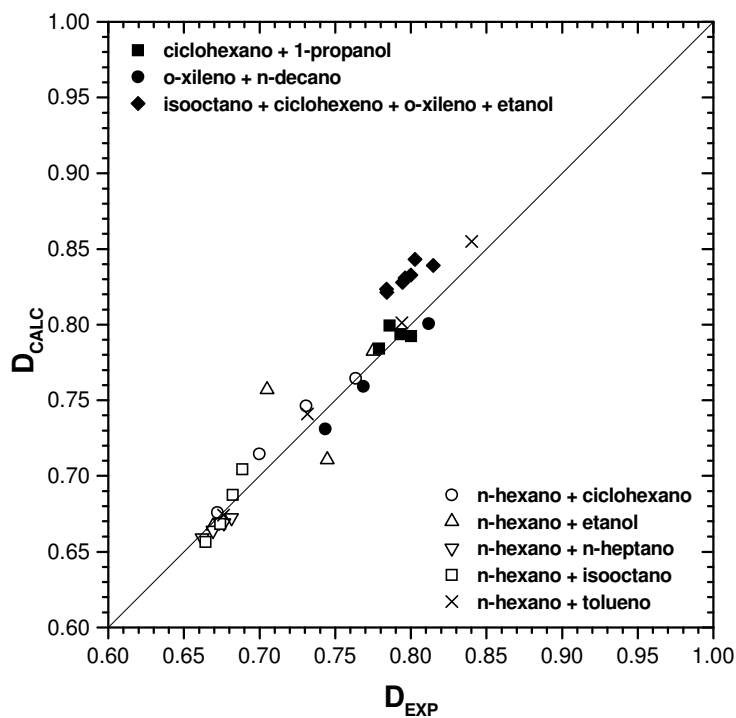


Figura V.22 – Correlação e predição das densidades a 20°C de misturas de hidrocarbonetos e álcoois a partir de dados dos componentes puros e misturas binárias usando CGM-RNA.

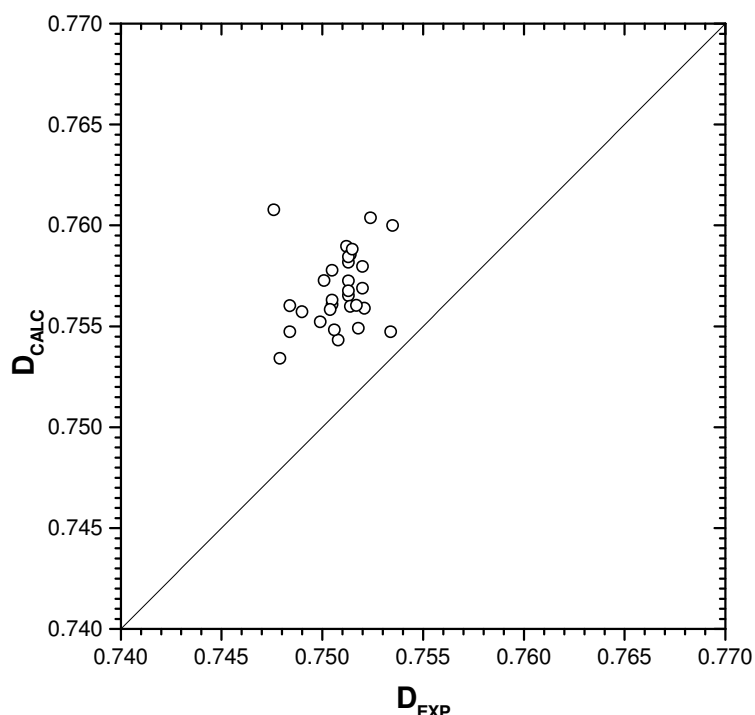


Figura V.23 – Correlação e predição das densidades a 20°C de gasolinas comerciais brasileiras a partir de dados dos componentes puros e misturas binárias usando CGM-RNA.

A Tabela V.43 apresenta os parâmetros de avaliação das redes testadas nos três ciclos de validação. O modelo CGM-RNA de melhor desempenho para todo o sistema considerado (puros e misturas) foi aquele com 9 (nove) nós intermediários resultante do segundo ciclo de validação.

Tabela V.43 – Avaliação do modelo CGM-RNA para densidade relativa a 20°C de hidrocarbonetos, álcoois e suas misturas.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E _{ABS}	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y	E _{ABS}	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y
CICLO 1	0,0080	1,02	8,16	0,0114	0,0123	1,54	10,54	0,0211
CICLO 2	0,0069	0,90	21,75	0,0127	0,0100	1,28	6,56	0,0148
CICLO 3	0,0075	0,97	6,73	0,0106	0,0125	1,63	12,59	0,0226

A Tabela V.44 particulariza estes parâmetros para cada subconjunto de dados, isto é, componentes puros, misturas binárias e quaternárias, e gasolinas comerciais. Pode ser observada uma considerável melhoria para a correlação e predição das densidades dos compostos puros e suas misturas, com relação aos modelos CGM-RNA previamente obtidos. Porém, é bastante notável a média dos erros obtidos na predição de densidades relativas de gasolinas comerciais, inferior inclusive que os erros apresentados em outros estudos já aqui discutidos.

Tabela V.44 – Correlação e predição da densidade a 20°C de misturas a partir de dados de componentes puros e misturas multicomponentes usando o modelo CGM-RNA obtido no segundo ciclo de validação.

COMPONENTES PUROS			
E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
0,0078	1,01	21,75	0,0139
MISTURAS BINÁRIAS E QUATERNÁRIAS			
E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
0,0094	1,27	5,21	0,0125
GASOLINAS COMERCIAIS BRASILEIRAS			
E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
0,0013	0,17	0,77	0,0018

Avaliando-se os mesmos parâmetros estatísticos (Tabelas V.45 e V.46) para os outros ciclos de validação, procurando verificar se houve alguma grande influência da divisão das séries de treinamento e teste no resultado obtido, percebe-se que de maneira geral, os erros obtidos mantêm a mesma ordem de grandeza para os dados monocomponentes e de misturas binárias e quaternárias e que, de maneira geral, estes se apresentam pelo menos da mesma ordem de grandeza que aqueles obtidos a partir de modelos PIANO-RNA, inclusive os reportados por Cocco et al. (2005). Nas Tabelas V.47 a V.49 estão relacionadas, respectivamente, as polarizações para os nós das camadas ocultas e de saída, os pesos sinápticos entre a camada de entrada e a camada oculta, e os pesos para as conexões entre a camada oculta e a camada de saída para o modelo de RNA obtido no segundo ciclo de validação.

Tabela V.45 – Correlação e predição da densidade a 20°C de misturas a partir de dados de componentes puros e misturas multicomponentes usando o modelo CGM-RNA obtido no primeiro ciclo de validação.

COMPONENTES PUROS			
E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
0,0091	1,14	10,54	0,0136
MISTURAS BINÁRIAS E QUATERNÁRIAS			
E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
0,0115	1,54	8,16	0,0166
GASOLINAS COMERCIAIS BRASILEIRAS			
E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
0,0017	0,22	0,70	0,0020

Tabela V.46 – Correlação e predição da densidade a 20°C de misturas a partir de dados de componentes puros e misturas multicomponentes usando o modelo CGM-RNA obtido no terceiro ciclo de validação.

COMPONENTES PUROS			
E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
0,0085	1,09	12,60	0,0136
MISTURAS BINÁRIAS E QUATERNÁRIAS			
E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
0,0110	1,46	6,73	0,0152
GASOLINAS COMERCIAIS BRASILEIRAS			
E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
0,0030	0,40	0,92	0,0034

Tabela V.47 – “Biases” da camada oculta e da camada de saída no modelo CGM-RNA para densidades relativas a 20°C de hidrocarbonetos, álcoois e suas misturas.

CAMADA OCULTA									SAÍDA
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
-0,1795	4,2776	2,4778	-0,5728	1,0927	2,5633	-4,3307	-2,9141	-4,8292	1,0260

Tabela V.48 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo CGM-RNA para densidades relativas a 20°C de hidrocarbonetos, álcoois e suas misturas.

NEURÔNIOS OCULTOS										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
NÓS DA CAMADA DE ENTRADA	G1	-0.4673	-0.2236	1.0016	-0.5500	0.4306	0.1819	-0.4859	-0.6814	0.1764
	G2	0.1246	-0.0427	0.2459	0.2112	0.1321	0.4526	-0.2559	0.2264	-0.0351
	G3	0.7718	0.0566	-0.2225	1.0315	-0.0759	-0.0382	0.1574	0.3963	-0.1690
	G4	-0.1255	-1.7803	-0.5540	-0.9879	0.1355	-1.2868	-0.4260	-0.9031	0.6871
	G5	0.2487	-0.7186	-0.0920	0.3374	-0.5796	0.4183	-0.0742	0.7325	0.7389
	G6	0.2965	-0.6686	-0.4367	0.3302	-0.1342	-0.2448	0.4377	0.0188	0.5622
	G7	-2.6568	0.3153	2.2586	1.3741	-0.6827	0.5367	1.8385	2.0504	-1.3715
	G8	2.5033	-2.3359	-0.2946	0.2155	0.1179	2.6377	2.1942	1.1096	-2.4907
	G9	-2.1070	-0.0495	-2.5796	-0.6706	-1.6024	-1.8666	-1.3704	-2.7286	2.8261
	G10	0.4016	-0.1985	-0.2628	0.6696	0.0291	0.4932	0.5798	-0.5004	0.4404
	G11	-0.1420	0.2107	-0.0219	-0.0043	0.5492	0.3295	0.1225	0.1463	0.5137
	G12	-0.2358	-0.6823	-0.0703	0.6367	0.9634	0.5767	0.8457	0.4832	0.1958
	G13	0.2392	-1.6747	2.2042	-1.3507	-1.7716	-0.8790	-1.7269	0.0686	1.4410
	G14	-0.2208	-0.2986	-0.3478	-0.0759	0.5125	0.4004	-0.3505	-0.1132	-0.2731
	G15	0.1916	-0.3086	-0.7672	0.9789	0.8234	0.1258	0.0968	0.2130	-0.1360
	G16	0.2131	-0.3658	-0.6777	0.8675	1.5408	0.8766	-0.8505	-1.9354	2.6743

Tabela V.49 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo CGM-RNA para densidades relativas a 20°C de hidrocarbonetos, álcoois e suas misturas.

NEURÔNIOS OCULTOS									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SAÍDA	-0.5754	-1.8460	-2.2884	1.2823	2.0451	1.6390	-3.4653	-0.3545	1.6778

Isto se mostra bastante interessante, haja vista se poder utilizar um modelo generalizado, que permita prever as propriedades tanto de compostos puros como também de misturas bem mais complexas destes compostos. Acredita-se inclusive que um novo treinamento com padrões de entrada cobrindo uma maior faixa de valores de densidade e de subgrupos moleculares poderia melhorar substancialmente a capacidade preditiva do modelo proposto. As Figuras V.24 a V.27 retratam a eficácia do modelo CGM-RNA na predição de densidades relativas a 20°C de hidrocarbonetos e álcoois puros e suas misturas, inclusive gasolinas brasileira comerciais obtidas em postos revendedores do Estado do Ceará.

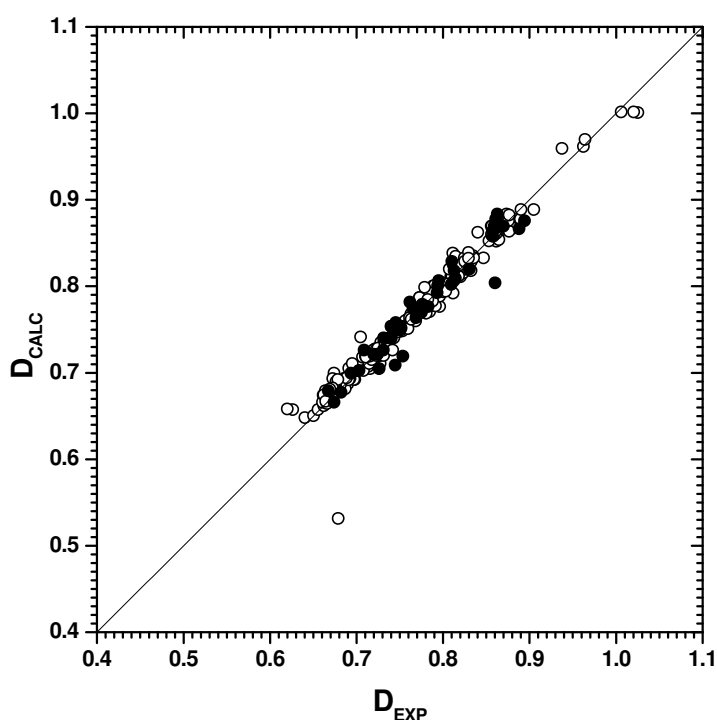


Figura V.24 – densidades relativas a 20°C estimadas pela CGM-RNA a partir de dados de componentes puros e misturas versus densidades observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

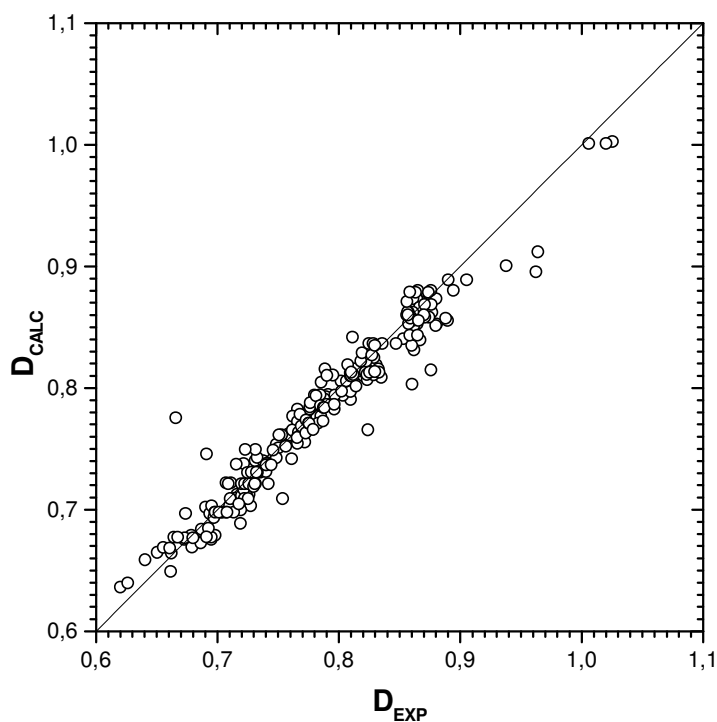


Figura V.25 – Correlação e predição das densidades a 20°C de hidrocarbonetos e álcoois a partir de dados de componentes puros e misturas, inclusive gasolinas, usando CGM-RNA.

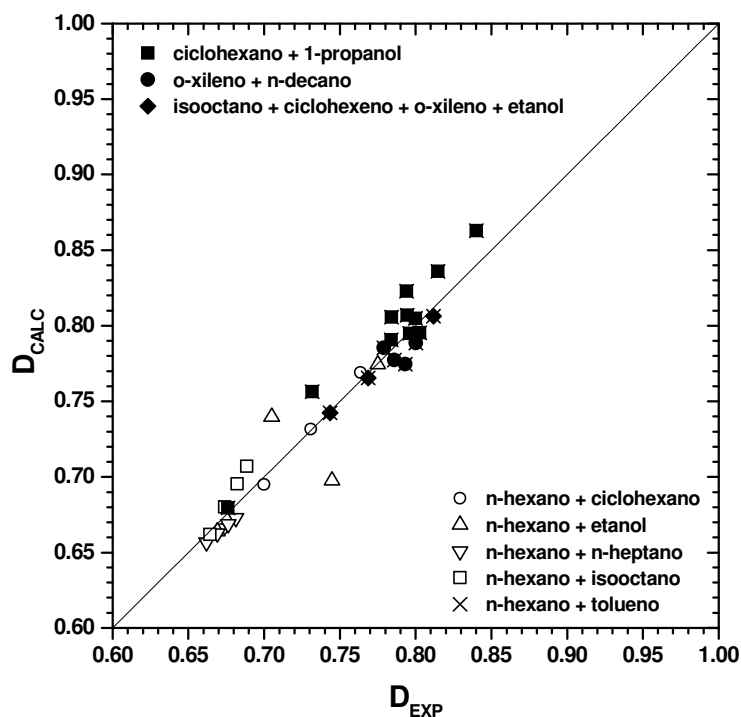


Figura V.26 – Correlação e predição das densidades a 20°C de misturas de hidrocarbonetos e álcoois a partir de dados de componentes puros e misturas, inclusive gasolinas, usando CGM-RNA.

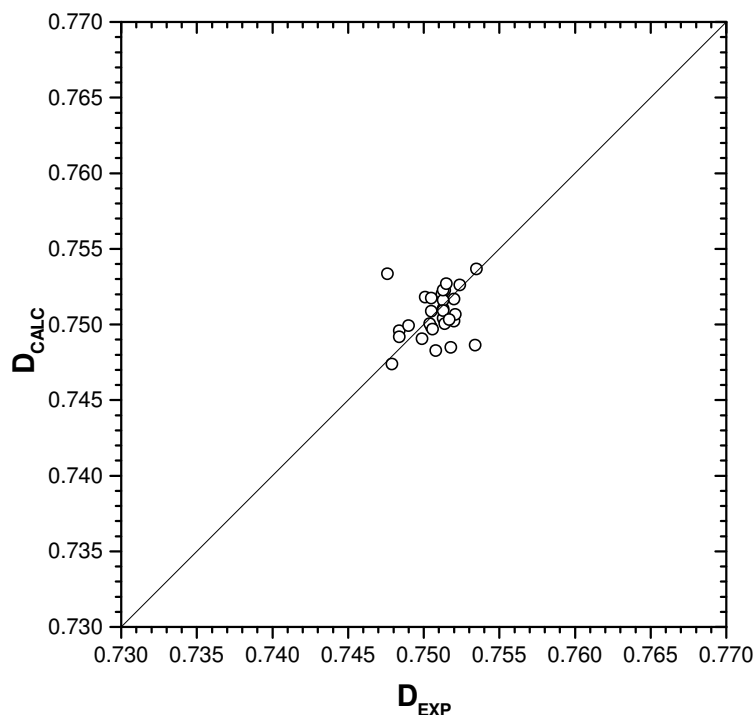


Figura V.27 – Correlação e predição das densidades a 20°C de gasolinas comerciais brasileiras a partir de dados dos componentes puros e misturas, inclusive gasolinas, usando CGM-RNA.

V.4.2. PRESSÃO DE VAPOR REID

Para o treinamento e teste das RNA obtidas para correlação e predição da PVR de gasolinas comerciais, a partir da composição em termos dos grupos PIANOx, foram utilizados 24 dados experimentais de PVR e composições destes combustíveis. Os valores mínimos e máximos de pressão de vapor Reid para os dados utilizados foram, respectivamente, 55,3 e 83,0 kPa. Este último valor foi utilizado na normalização destes dados. Para a regressão linear múltipla, estes dados foram divididos em uma série de treinamento, com 21 destes registros, e uma série de teste com apenas 3 (três) pontos experimentais. Para o treinamento da rede neural, a série de treinamento foi ainda subdividida em duas, um conjunto de estimação, com 17 daqueles dados, e um conjunto de validação com outros 4 registros. As Tabelas V.50 e Tabela V.51 mostram os parâmetros estatísticos de avaliação para ambos os modelos testados.

Tabela V.50 – Avaliação do modelo PIANO-RLM para PVR de gasolinas comerciais.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E_{ABS} (kPa)	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y (kPa)	E_{ABS} (kPa)	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y (kPa)
CICLO 1	2.8	4.57	14.9	4.0	2.4	4.06	4.82	2.4
CICLO 2	2.8	4.61	15.0	4.0	1.7	3.00	6.24	2.2
CICLO 3	0.7	1.28	3.6	0.9	9.2	11.59	29.56	14.2

Tabela V.51 – Avaliação do modelo PIANO-RNA para PVR de gasolinas comerciais.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E_{ABS} (kPa)	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y (kPa)	E_{ABS} (kPa)	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y (kPa)
CICLO 1	2.5	4.08	16.63	3.6	1.1	1.97	2.85	1.2
CICLO 2	2.2	3.66	19.67	3.4	1.6	2.67	3.49	1.7
CICLO 3	0.7	1.12	3.98	0.8	8.6	10.51	30.20	14.5

A Tabela V.52 dispõe os coeficientes ajustados na regressão linear múltipla realizada com as séries de dados selecionadas no primeiro ciclo de validação. Os dois nós ocultos para a RNA obtida no supracitado ciclo, bem como o nós da camada de saída, têm suas saídas moduladas pela função logística. As Tabelas V.53, V.54 e V.55 relacionam, respectivamente, as polarizações (“*biases*”) para os nós das camadas ocultas e de saída, os pesos sinápticos entre a camada de entrada e a camada oculta, e os pesos para as conexões entre a camada oculta e a camada de saída.

Tabela V.52 – Coeficientes da regressão linear ao modelo PIANO-RLM para pressões de vapor de gasolinas comerciais.

a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
-172.430	-78.102	-359.560	-452.360	-342.790	861.920

Tabela V.53 – “*Biases*” da camada oculta e da camada de saída no modelo PIANO-RNA para PVR de gasolinas comerciais.

CAMADA OCULTA		SAÍDA
1	2	
-38.574	21.349	4.1851

Tabela V.54 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo PIANO-RNA para PVR de gasolinas comerciais.

NEURÔNIOS DA CAMADA DE ENTRADA							
		P	I	A	N	O	Ox
NÓS OCULTOS	1	-98.574	60.345	-84.704	-108.050	51.122	188.610
	2	40.144	-94.683	161.990	157.340	24.171	-153.550

Tabela V.55 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo PIANO-RNA para PVR de gasolinas de gasolinas comerciais.

NEURÔNIOS OCULTOS			
		1	2
NÓS DE SAÍDA		-0.054362	-3.444900

A superioridade do modelo PIANO-RNA desenvolvido quando comparada ao modelo PIANO-RLM mais uma vez se confirma. As Figuras V.28 e V.29 dispendo graficamente as PVR observadas e as previstas pelo modelo PIANO-RLM e PIANO-RNA, respectivamente, corroboram esta afirmação.

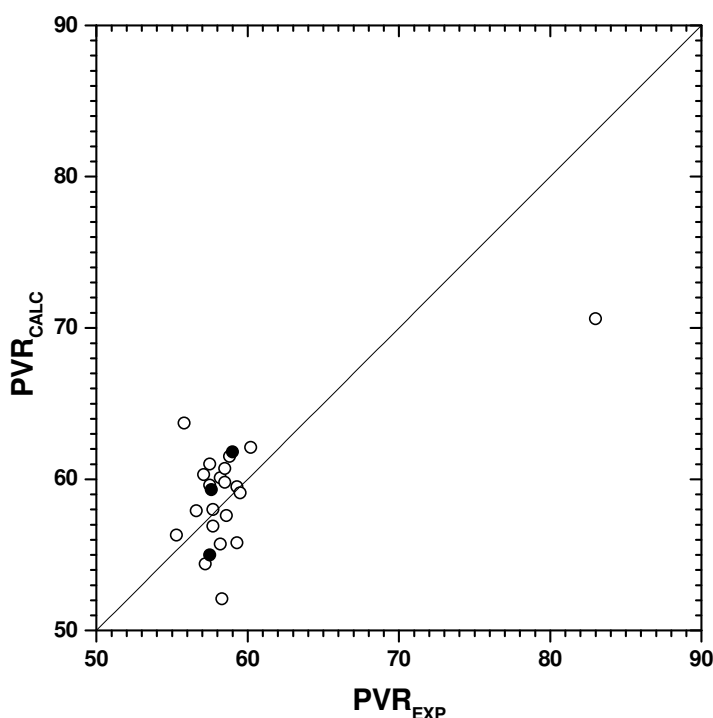


Figura V.28 – PVR estimadas através da PIANO-RLM versus observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

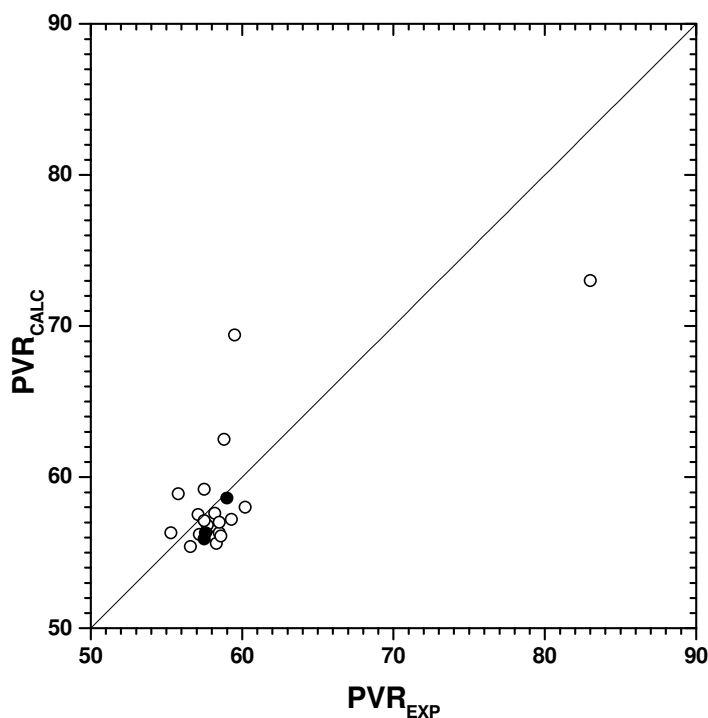


Figura V.29 – PVR estimadas através da PIANO-RNA versus observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

A rede neural desenvolvida é bastante satisfatória, considerando que, novamente, com apenas 2 (dois) neurônios intermediários, foi-se capaz de correlacionar adequadamente os dados apresentados no seu treinamento, como também prever dados de teste não fornecidos à ela durante a fase de treinamento. Embora os erros ainda possam ser considerados elevados, eles são da mesma ordem de grandeza que aqueles reportados por Côcco, Yamamoto e Von Meien (2005), mas novamente, com um número de nós de entrada e intermediários bem inferiores aos conseguidos no supracitado estudo.

Na modelagem dos dados de PVR utilizando o modelo GCM-RNA proposto, tentou-se correlacionar e prever os valores desta propriedade para hidrocarbonetos, álcoois e suas misturas, inclusive gasolinas comerciais brasileiras. Para tanto, realizou-se uma regressão usando todos os dados disponíveis para esta propriedade, haja vista que o conjunto completo de dados possuía apenas 64 padrões de treinamento e teste. Além disso, nenhum dos padrões apresentados às RNA possuía os grupos moleculares G9 e G10 em sua composição. Deste modo, as redes foram treinadas considerando apenas os demais grupos moleculares. Os parâmetros de avaliação das RNA obtidas estão dispostos na Tabela V.56.

Tabela V.56 – Avaliação do modelo CGM-RNA para correlação e predição de PVR de hidrocarbonetos, álcoois e suas misturas.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E_{ABS} (kPa)	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y (kPa)	E_{ABS} (kPa)	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y (kPa)
CICLO 1	3,9	10,99	83,12	7,7	1,8	5,92	14,78	2,10
CICLO 2	2,0	5,68	76,83	3,6	2,2	9,82	34,66	2,99
CICLO 3	3,1	9,85	116,1	5,3	1,5	3,18	11,66	2,57

O modelo CGM-RNA que apresentou os melhores resultados foi aquele obtido no terceiro ciclo de validação com 3 (três) neurônios ocultos e função logística como função de ativação para as camadas de processamento. A Figura V.30 ilustra o modelo CGM-RNA obtido para a modelagem da PVR de hidrocarbonetos, álcoois e suas misturas (e.g., gasolinas comerciais). As Tabelas V.57 a V.59 apresentam, respectivamente, as “*biases*” para os nós das camadas ocultas e de saída, os pesos sinápticos entre a camada de entrada e a camada oculta, e os pesos para as conexões entre a camada oculta e a camada de saída para o modelo obtido.

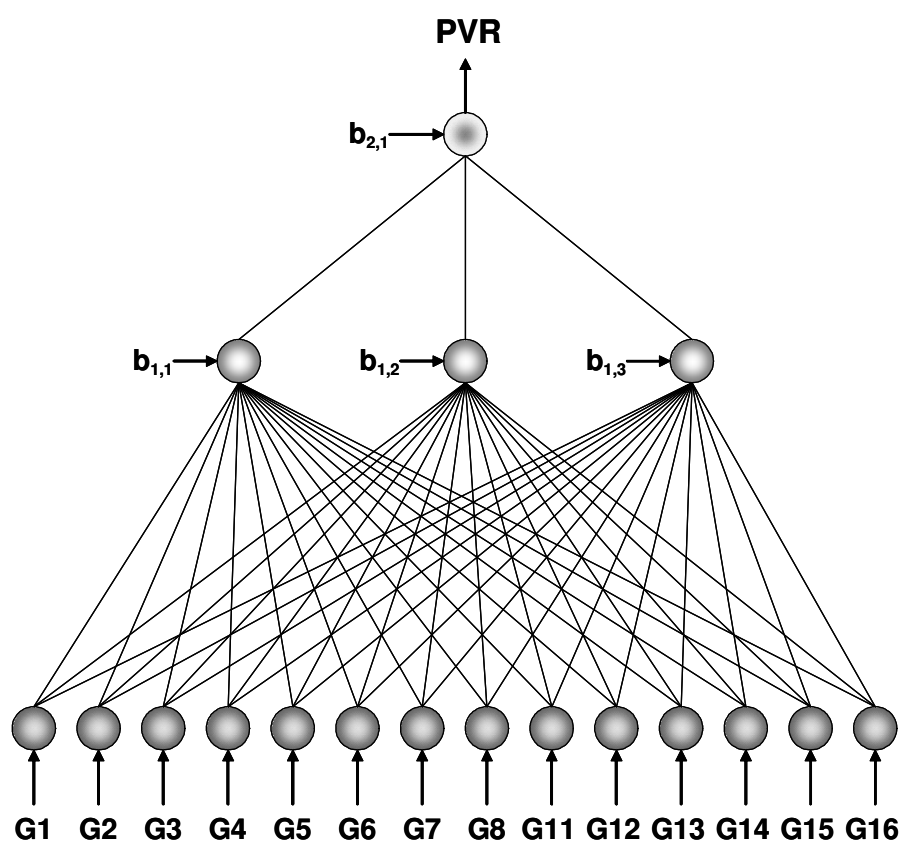


Figura V.30 – Esquema ilustrativo da RNA obtida para a predição de PVR de hidrocarbonetos, álcoois e gasolinas comerciais usando CGM-RNA.

Tabela V.57 – “Biases” da camada oculta e da camada de saída no modelo CGM-RNA para PVR de hidrocarbonetos, álcoois e misturas.

CAMADA OCULTA			SAÍDA
1	2	3	
1.5503	-1.4971	4.0963	-0.2514

Tabela V.58 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo CGM-RNA para PVR de hidrocarbonetos, álcoois e misturas.

NEURÔNIOS OCULTOS				
		1	2	3
NÓS DA CAMADA DE ENTRADA	G1	0.54237	-0.02349	0.39587
	G2	-0.04667	0.81739	-0.01076
	G3	-0.44408	1.57510	-1.81060
	G4	-1.55030	2.73040	-3.54470
	G5	-2.59050	-1.39040	-2.41220
	G6	-1.32910	0.57869	1.08450
	G7	0.05820	1.80990	2.04650
	G8	-1691.00000	-1298.80000	512.56000
	G11	-0.68322	0.27286	-0.27264
	G12	-9.56610	-3.95950	2.08430
	G13	52.24400	-364.80000	-32.93600
	G14	0.36529	0.80070	0.01985
	G15	1.46320	1.36630	-1.45360
	G16	-0.90267	1.52490	2.28760

Tabela V.59 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo PIANO-RNA para PVR de hidrocarbonetos, álcoois e misturas.

NEURÔNIOS OCULTOS			
	1	2	3
NÓS DE SAÍDA	1.9541	-4.4940	2.1039

É importante comentar que os valores mais elevados de pesos sinápticos observados entre os nós G8 e G13 da camada de entrada e os nós da camada oculta são resultados da baixa frequência desses grupos nos padrões de entrada fornecidos no treinamento do modelo.

De qualquer modo, pode ser verificado que os erros médios globais apresentados são da mesma ordem de grandeza daqueles obtidos pelo uso de modelos PIANO-RNA, com a característica adicional de poder ser usado na predição não somente de gasolinas comerciais, mas também de componentes puros e até mesmo de misturas menos complexas. As Figuras V.31 e V.32 permitem uma percepção visual da qualidade da correlação e predição desta propriedade para os dados utilizados.

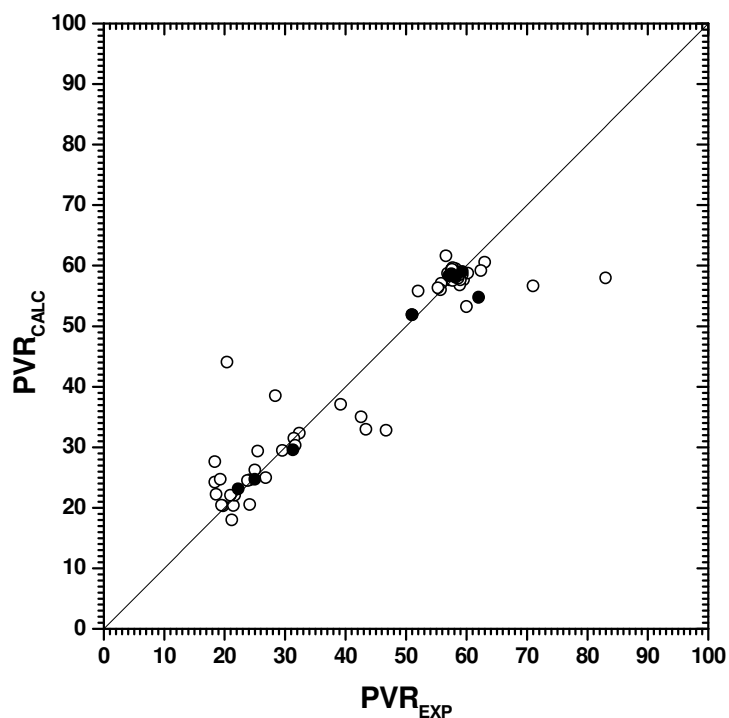


Figura V.31 – PVR estimadas através do CGM-RNA versus PVR observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

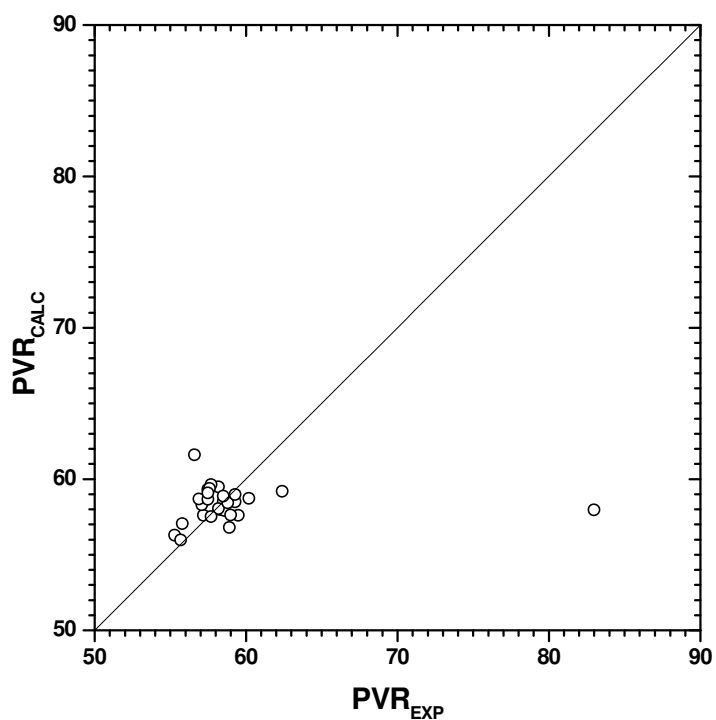


Figura V.32 – Correlação e predição das PVR de gasolinas comerciais brasileiras a partir de dados dos componentes puros e misturas, inclusive gasolinas, usando CGM-RNA.

V.4.3. CURVA DE DESTILAÇÃO ASTM

Para modelagem das propriedades de destilação das gasolinas comerciais analisadas, foram avaliados somente modelos PIANO-RNA, em virtude da restrita faixa de valores obtida para as temperaturas de destilação destas gasolinas juntamente com a reduzida quantidade de padrões de entrada (apenas trinta), o que poderia fornecer um modelo CGM-RNA sem nenhuma generalização.

Assim sendo, para o treinamento e teste das RNA obtidas para correlação e predição de pontos da curva de destilação ASTM de gasolinas comerciais, a partir da composição em termos dos grupos PIANO O_x , foram utilizados 51 dados experimentais de curvas de destilação ASTM e composições destes combustíveis. Procurou-se correlacionar e prever os pontos na curva de destilação correspondentes aos percentuais volumétricos de 10, 50 e 90% (T10, T50 e T90), como também o ponto final de ebulição das gasolinas estudadas. Os valores mínimos e máximos para estas temperaturas são apresentados na Tabela V.60. Os valores máximos foram utilizados na normalização daquelas temperaturas.

Tabela V.60 – Valores mínimos e máximos para pontos da curva de destilação ASTM das gasolinas comerciais estudadas.

LIMITES	PONTO DA CURVA DE DESTILAÇÃO ASTM			
	T10	T50	T90	PFE
MÍNIMO	46,0	69,0	146,5	160,0
MÁXIMO	58,0	73,0	170,0	206,0

Para a regressão linear múltipla, o total de dados foi dividido em uma série de treinamento, com 46 destes registros, e uma série de teste com sete pontos experimentais. Para o treinamento da rede neural, a série de treinamento foi ainda subdividida em duas, um conjunto de estimação, com 36 daqueles dados, e um conjunto de validação com outros 10 registros.

As Tabelas V.61 a V.68 mostram os parâmetros estatísticos de avaliação para ambos os modelos testados nas selecionadas temperaturas da curva de destilação ASTM.

Tabela V.61 – Avaliação do modelo PIANO-RLM para T10 de gasolinas comerciais.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E _{ABS} (kPa)	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y (kPa)	E _{ABS} (kPa)	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y (kPa)
CICLO 1	1.3	2.48	5.41	1.4	2.7	5.41	25.28	4.8
CICLO 2	1.2	2.45	6.44	1.5	1.4	2.77	4.26	1.6
CICLO 3	1.3	2.57	6.09	1.5	1.1	2.04	5.03	1.4

Tabela V.62 – Avaliação do modelo PIANO-RNA para T10 de gasolinas comerciais.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E _{ABS} (kPa)	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y (kPa)	E _{ABS} (kPa)	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y (kPa)
CICLO 1	1.7	3.39	9.28	2.0	1.8	3.50	5.20	2.0
CICLO 2	1.1	2.22	5.88	1.4	1.8	3.60	9.81	2.2
CICLO 3	1.8	3.59	11.71	2.2	1.2	2.42	4.85	1.5

Tabela V.63 – Avaliação do modelo PIANO-RLM para T50 de gasolinas comerciais.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E _{ABS} (kPa)	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y (kPa)	E _{ABS} (kPa)	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y (kPa)
CICLO 1	0.8	1.12	2.68	0.9	0.7	0.93	2.31	0.8
CICLO 2	0.8	1.11	2.57	0.9	0.7	1.00	3.19	1.0
CICLO 3	0.8	1.09	2.46	0.9	0.8	1.07	2.07	0.9

Tabela V.64 – Avaliação do modelo PIANO-RNA para T50 de gasolinas comerciais.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E _{ABS} (kPa)	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y (kPa)	E _{ABS} (kPa)	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y (kPa)
CICLO 1	0.6	0.80	1.87	0.7	0.5	0.74	1.25	0.6
CICLO 2	0.5	0.76	2.25	0.7	0.6	0.90	2.02	0.7
CICLO 3	0.5	0.69	2.02	0.6	0.7	0.93	1.66	0.7

Tabela V.65 – Avaliação do modelo PIANO-RLM para T90 de gasolinas comerciais.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E _{ABS} (kPa)	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y (kPa)	E _{ABS} (kPa)	E _{REL} (%)	E _{MAX} (%)	S _y (kPa)
CICLO 1	2.9	1.82	6.12	3.5	2.9	1.80	5.14	3.9
CICLO 2	2.9	1.82	5.91	3.6	3.0	1.82	3.40	3.4
CICLO 3	2.8	1.75	5.47	3.5	4.4	2.69	3.94	4.6

Tabela V.66 – Avaliação do modelo PIANO-RNA para T90 de gasolinas comerciais.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E_{ABS} (kPa)	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y (kPa)	E_{ABS} (kPa)	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y (kPa)
CICLO 1	2.4	1.51	5.67	3.0	2.2	1.37	2.98	2.6
CICLO 2	2.5	1.56	7.24	3.1	2.0	1.23	2.06	2.2
CICLO 3	1.7	1.06	4.16	2.2	2.0	1.21	2.05	2.2

Tabela V.67 – Avaliação do modelo PIANO-RLM para PFE de gasolinas comerciais.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E_{ABS} (kPa)	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y (kPa)	E_{ABS} (kPa)	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y (kPa)
CICLO 1	4.3	2.28	19.05	6.7	3.8	1.88	5.10	4.9
CICLO 2	4.4	2.34	18.87	6.8	3.1	1.54	4.32	4.0
CICLO 3	2.9	1.47	11.09	4.5	8.9	5.16	24.53	15.4

Tabela V.68 – Avaliação do modelo PIANO-RNA para PFE de gasolinas comerciais.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E_{ABS} (kPa)	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y (kPa)	E_{ABS} (kPa)	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y (kPa)
CICLO 1	3.5	1.88	24.40	7.1	15.8	8.42	47.67	33.4
CICLO 2	3.8	2.05	23.39	6.9	3.6	1.80	3.47	4.4
CICLO 3	3.0	1.55	8.12	4.1	8.5	5.03	25.90	16.0

Todos os modelos PIANO-RNA obtidos e avaliados como os melhores para a correlação e predição dos pontos da curva de destilação apresentaram 3 (três) nós intermediários e, com exceção do modelo PIANO-RNA determinado para o PFE das gasolinas, que utilizou a função de ativação logística em suas camadas de processamento, todas as demais RNA apresentaram a função de ativação tangente hiperbólica na camada interna e a função logística na camada de saída.

Pode ser percebido que os erros obtidos a partir dos modelos PIANO-RNA desenvolvidos foram, quase sempre, somente pouco menores, em média, que aqueles resultantes da correlação e predição de pontos de destilação usando modelos lineares, sendo inclusive superiores aos erros deste modelo no caso da temperatura dos 10% de destilado. As Figuras V.33 e V.34 dispoem graficamente as temperaturas de destilação observadas e as previstas pelo modelo PIANO-RLM e as Figuras V.35 e V.36 dispoem tais propriedades considerando o modelo PIANO-RNA corroboram esta afirmação.

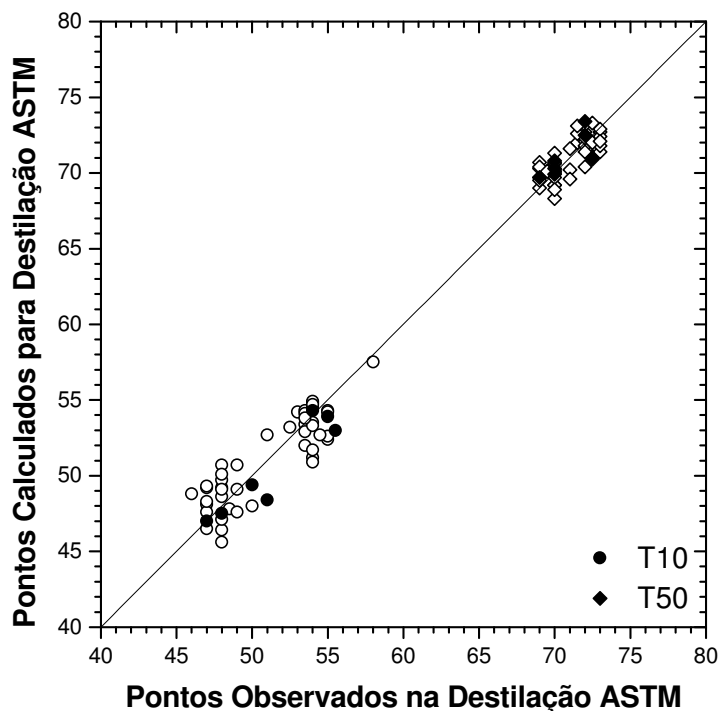


Figura V.33 – Pontos da destilação ASTM estimados através do PIANO-RLM versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

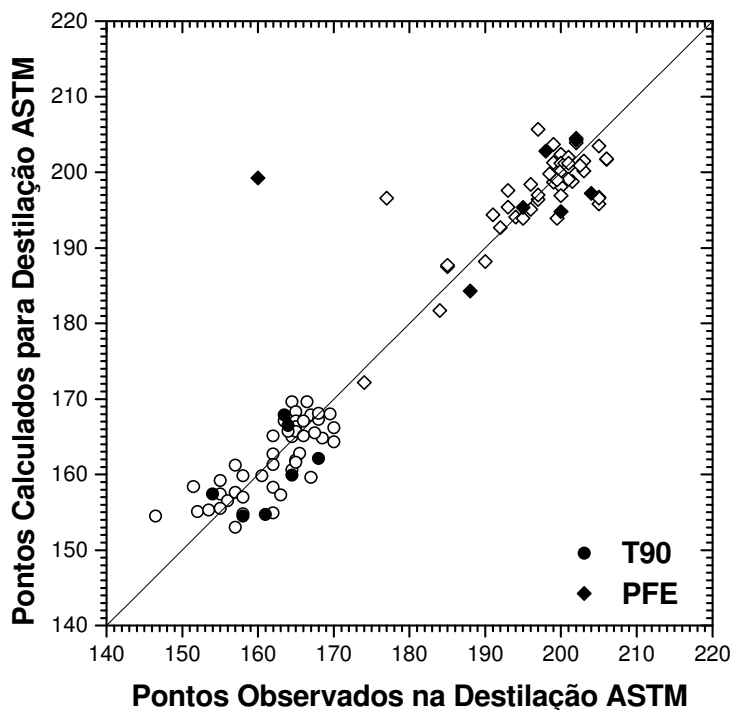


Figura V.34 – Pontos da destilação ASTM estimados através do PIANO-RLM versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

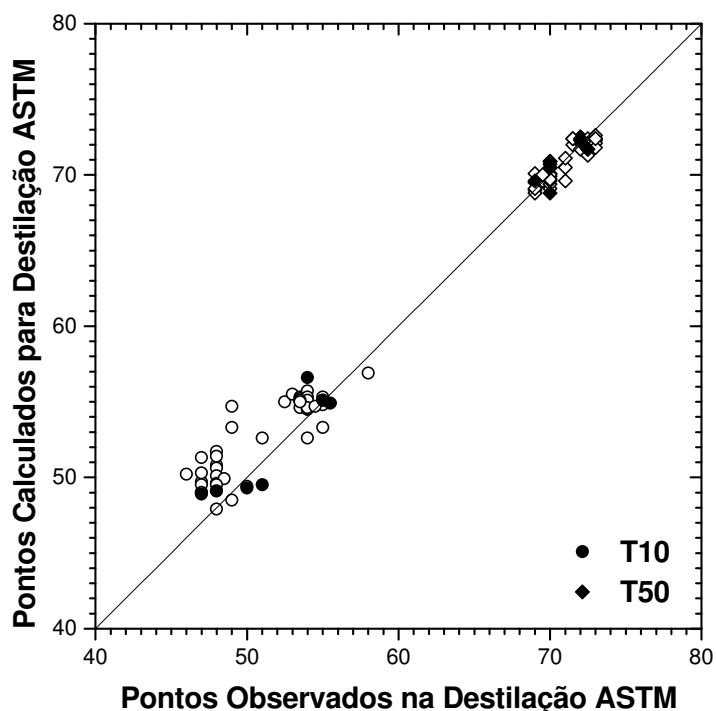


Figura V.35 – Pontos da destilação ASTM estimados através do PIANO-RNA versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

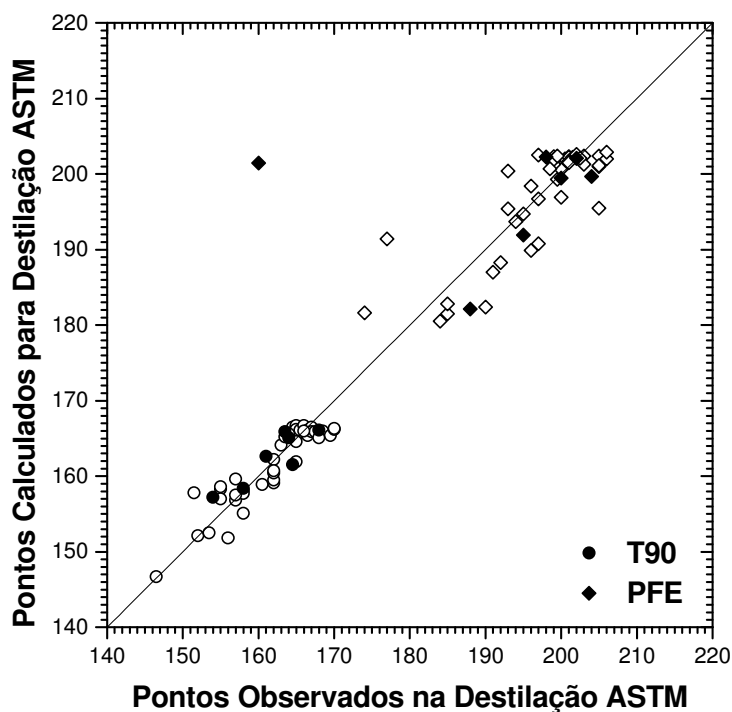


Figura V.36 – Pontos da destilação ASTM estimados através do PIANO-RNA versus observados. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

A Tabela V.69 dispõe os coeficientes ajustados na regressão linear múltipla realizada para os modelos PIANO-RLM determinados como os mais adequados.

Tabela V.69 – Coeficientes da regressão linear ao modelo PIANO-RLM para os pontos da curva de destilação ASTM avaliados.

TEMPERATURA PARA 10% DE EVAPORADOS					
a₁	a₂	a₃	a₄	a₅	a₆
-15.610	90.577	99.006	-15.739	41.513	59.083
TEMPERATURA PARA 50% DE EVAPORADOS					
a₁	a₂	a₃	a₄	a₅	a₆
53.226	72.403	113.280	36.409	84.797	79.525
TEMPERATURA PARA 90% DE EVAPORADOS					
a₁	a₂	a₃	a₄	a₅	a₆
6.308	182.830	272.420	175.780	180.380	180.020
PONTO FINAL DE EBULIÇÃO					
a₁	a₂	a₃	a₄	a₅	a₆
138.660	197.700	184.380	181.400	342.840	221.320

As polarizações (“*biases*”) para os nós das camadas ocultas e de saída, os pesos sinápticos entre a camada de entrada e a camada oculta, e os pesos para as conexões entre a camada oculta e a camada de saída, igualmente para todos os modelos PIANO-RNA obtidos estão dispostos respectivamente nas Tabelas V.70, V.71 e V.72.

Tabela V.70 – “*Biases*” da camada oculta e da camada de saída no modelo PIANO-RNA para os pontos da curva de destilação ASTM avaliados.

TEMPERATURA PARA 10% DE EVAPORADOS			
CAMADA OCULTA			CAMADA DE SAÍDA
1	2	3	
0.82900	-3.53510	-3.30350	1.31400
TEMPERATURA PARA 50% DE EVAPORADOS			
CAMADA OCULTA			CAMADA DE SAÍDA
1	2	3	
-3.33650	10.24500	3.70640	2.25820
TEMPERATURA PARA 90% DE EVAPORADOS			
CAMADA OCULTA			CAMADA DE SAÍDA
1	2	3	
-3.102700	-6.80850	-7.91850	0.95448
PONTO FINAL DE EBULIÇÃO			
CAMADA OCULTA			CAMADA DE SAÍDA
1	2	3	
-4.08690	12.81600	12.56400	2.05330

Tabela V.71 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo PIANO-RNA para PVR de gasolinas comerciais.

NEURÔNIOS DA CAMADA DE ENTRADA							
TEMPERATURA PARA 10% DE EVAPORADOS							
	P	I	A	N	O	Ox	
NÓS OCULTOS	1	-2.6798	4.9852	14.8870	7.3320	-16.8560	-2.9557
	2	10.8830	13.942	-13.8660	25.0010	8.9748	-6.0899
	3	8.6065	-14.755	6.6039	57.3140	7.5663	-2.8221
TEMPERATURA PARA 50% DE EVAPORADOS							
	P	I	A	N	O	Ox	
NÓS OCULTOS	1	11.3580	-3.4845	20.5030	-21.5800	10.2350	-2.7766
	2	-2.2729	-13.6350	-15.6340	-3.8497	-6.7010	3.2183
	3	-18.8080	-4.6034	12.4370	-16.0960	-7.2479	-4.9312
TEMPERATURA PARA 90% DE EVAPORADOS							
	P	I	A	N	O	Ox	
NÓS OCULTOS	1	-13.0270	11.3410	24.9300	8.7952	-3.4908	-2.4256
	2	-0.5042	-0.4155	21.8310	23.3490	14.3990	0.6488
	3	0.7441	9.9539	27.8710	25.1400	3.7046	-2.8347
PONTO FINAL DE EBULIÇÃO							
	P	I	A	N	O	Ox	
NÓS OCULTOS	1	32.7070	-14.4250	-21.0510	41.2050	18.2340	-9.5656
	2	-30.4390	-17.9390	-33.9240	-30.2020	-11.5620	10.1750
	3	-20.4550	-19.3820	-38.1350	-43.8380	16.7270	2.7886

Tabela V.72 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo PIANO-RNA para PVR de gasolinas de gasolinas comerciais.

TEMPERATURA PARA 10% DE EVAPORADOS			
NEURÔNIOS OCULTOS			
	1	2	3
NÓS DE SAÍDA	1.48690	0.09884	-1.11170
TEMPERATURA PARA 50% DE EVAPORADOS			
NEURÔNIOS OCULTOS			
	1	2	3
NÓS DE SAÍDA	-1.44190	1.71350	2.35780
TEMPERATURA PARA 90% DE EVAPORADOS			
NEURÔNIOS OCULTOS			
	1	2	3
NÓS DE SAÍDA	3.08450	-0.26345	-1.47850
PONTO FINAL DE EBULIÇÃO			
NEURÔNIOS OCULTOS			
	1	2	3
NÓS DE SAÍDA	-0.40064	-1.35510	3.27060

Além disso, pode ser comentado que o desempenho das redes neurais propostas por Côcco, Yamamoto e Von Meien (2005), embora sempre melhores para a predição dos pontos de destilação ASTM, e assim desejáveis para predições mais precisas, podem ser preteridas por RNA menores, caso a precisão desejada tenha sua importância diminuída de alguns pontos percentuais.

V.4.4. OCTANAGEM

Com relação à octanagem, dados de misturas de hidrocarbonetos e álcoois, bem como dados de frequência de grupos moleculares não se fizeram disponíveis para a determinação e avaliação de modelos CGM-RNA. Contudo, MON e RON de gasolinas comerciais avaliadas quanto a seus teores PIANO_{Ox} foram experimentalmente determinados utilizando-se o método Motor (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001a, 2001b).

Para o treinamento e teste das RNA obtidas para correlação e predição do MON de gasolinas comerciais, a partir da composição em termos dos grupos PIANO_{Ox}, foram utilizados 28 dados experimentais de octanagem e composições destes combustíveis. Os valores mínimos e máximos de MON para os dados utilizados foram, respectivamente, 81,6 e 83,6, enquanto que para os dados de RON foram, 92,1 e 97,5. Os valores máximos foram utilizados na normalização dos dados.

Para a regressão linear múltipla, estes dados foram divididos em uma série de treinamento, com 24 destes registros, e uma série de teste com apenas 4 (quatro) pontos experimentais. Para o treinamento da rede neural, a série de treinamento foi ainda subdividida em duas, um conjunto de estimação, com 19 daqueles dados, e um conjunto de validação com outros 5 registros. As Tabelas V.73 a V.76 mostram os parâmetros estatísticos de avaliação para ambos os modelos testados e propriedades.

Tabela V.73 – Avaliação do modelo PIANO-RLM para MON de gasolinas comerciais.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E_{ABS} (kPa)	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y (kPa)	E_{ABS} (kPa)	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y (kPa)
CICLO 1	0.8	0.91	2.49	0.9	0.6	0.79	2.01	0.9
CICLO 2	0.8	0.92	2.46	0.9	0.6	0.75	1.50	0.8
CICLO 3	0.7	0.90	2.29	0.9	0.8	0.93	1.86	0.9

Tabela V.74 – Avaliação do modelo PIANO-RNA para MON de gasolinas comerciais.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y	E_{ABS}	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y
CICLO 1	0.3	0.33	1.31	0.4	0.6	0.78	1.82	0.8
CICLO 2	0.2	0.24	0.71	0.3	0.1	0.11	0.23	0.1
CICLO 3	0.3	0.41	2.64	0.5	0.1	0.17	0.31	0.2

Tabela V.75 – Avaliação do modelo PIANO-RLM para RON de gasolinas comerciais.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E_{ABS} (kPa)	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y (kPa)	E_{ABS} (kPa)	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y (kPa)
CICLO 1	1.0	1.05	2.61	1.2	1.1	1.14	2.42	1.4
CICLO 2	0.8	0.89	2.94	1.1	1.9	2.06	4.65	2.5
CICLO 3	1.1	1.12	3.08	1.2	0.7	0.74	0.93	0.7

Tabela V.76 – Avaliação do modelo PIANO-RNA para RON de gasolinas comerciais.

VALIDAÇÃO	REGRESSÃO				TESTE			
	E_{ABS} (kPa)	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y (kPa)	E_{ABS} (kPa)	E_{REL} (%)	E_{MAX} (%)	S_y (kPa)
CICLO 1	0.5	0.57	2.56	0.7	0.4	0.42	0.56	0.4
CICLO 2	0.8	0.84	4.20	1.2	0.3	0.35	0.50	0.4
CICLO 3	0.5	0.54	1.80	0.7	0.4	0.44	0.65	0.4

Os dois nós ocultos e o nó da camada de saída para a RNA obtida no segundo ciclo de validação para o MON, têm suas saídas moduladas, respectivamente, pelas funções logística e linear (Equação III.4). Para o caso do RON, as funções de ativação para os dois neurônios da camada intermediária e para o nó de saída são, respectivamente, a tangente hiperbólica e a função logística. A preeminência do modelo PIANO-RNA desenvolvido quando comparada ao modelo PIANO-RLM mais uma vez se confirma. As Figuras V.13 e V.14 dispendo graficamente as densidades observadas e as previstas pelo modelo PIANO-RLM e PIANO-RNA, respectivamente, corroboram esta afirmação.

A Tabela V.77 dispõe os coeficientes ajustados na regressão linear múltipla, enquanto que as Tabelas V.78, V.79 e V.80 relacionam, respectivamente, as polarizações (“*biases*”) para os nós das camadas ocultas e de saída, os pesos sinápticos entre a camada de entrada e a camada oculta, e os pesos para as conexões entre a camada oculta e a camada de saída.

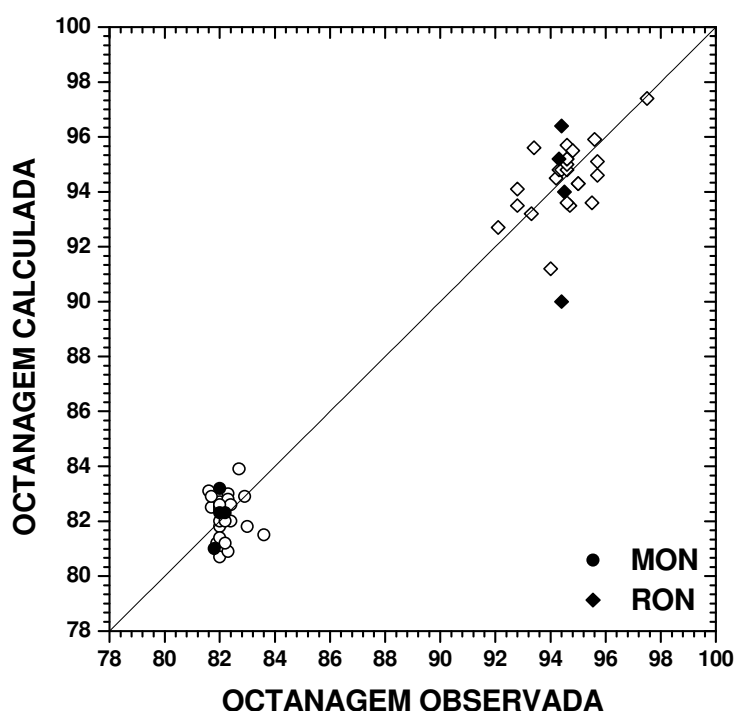


Figura V.37 – MON e RON estimados através da PIANO-RLM versus observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

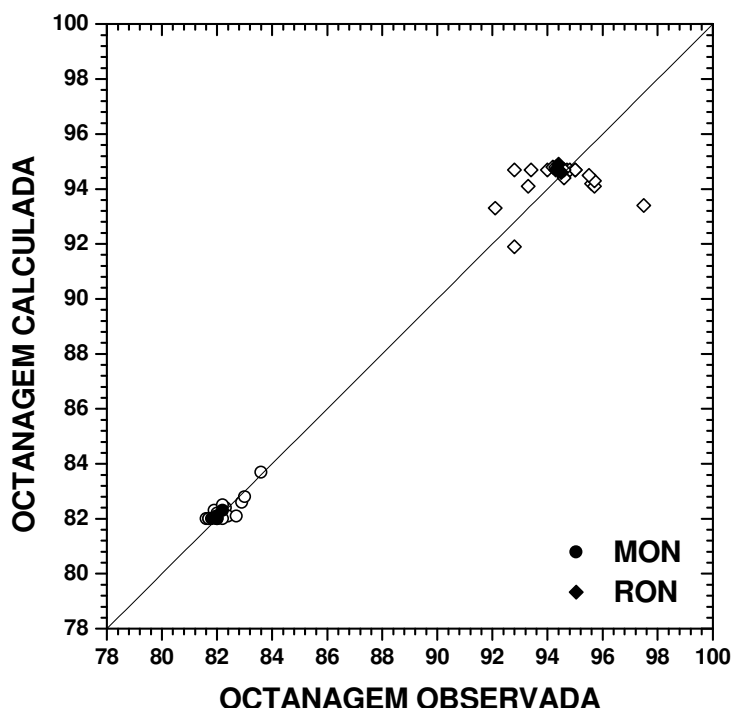


Figura V.38 – MON e RON estimados através da PIANO-RNA versus observadas. Pontos vazados são dados da série de regressão; pontos cheios são dados da série de teste.

Tabela V.77 – Coeficientes da regressão linear ao modelo PIANO-RLM para a octanagem das gasolinas comerciais estudadas.

MON					
a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
76.364	75.566	123.600	77.534	99.485	86.553
RON					
a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6
113.300	73.722	140.350	23.382	150.150	105.430

Tabela V.78 – “Biases” da camada oculta e da camada de saída no modelo PIANO-RNA para MON e RON de gasolinas comerciais.

NÚMERO DE OCTANO MOTOR		
CAMADA OCULTA		SAÍDA
1	2	
-6.1540	-15.4820	0.9957
NÚMERO DE OCTANO DE PESQUISA		
CAMADA OCULTA		SAÍDA
1	2	
-2.1996	2.5896	1.5470

Tabela V.79 – Pesos sinápticos entre camada de entrada e camada oculta no modelo PIANO-RNA para MON e RON de gasolinas comerciais.

NEURÔNIOS DA CAMADA DE ENTRADA							
MON							
	P	I	A	N	O	Ox	
NÓS OCULTOS	1	26.8540	-24.5190	40.4390	9.9360	-7.6690	-4.8584
	2	17.7120	13.7400	14.9330	82.5990	6.6498	9.7109
RON							
	P	I	A	N	O	Ox	
NÓS OCULTOS	1	-11.8480	1.6365	13.2670	-15.9670	13.9800	2.8239
	2	-16.7740	3.8626	0.3290	-39.3360	-10.8830	3.4899

Tabela V.80 – Pesos sinápticos entre camada oculta e camada de saída no modelo PIANO-RNA para MON e RON de gasolinas comerciais.

MON		
NEURÔNIOS OCULTOS		
	1	2
NÓS DE SAÍDA	0.02817	-0.01715
RON		
NEURÔNIOS OCULTOS		
	1	2
NÓS DE SAÍDA	-0.11811	-1.92750

A partir dos erros observados, pode-se concluir que os modelos PIANO-RNA determinados para MON e RON são excelentes, uma vez que em média seus erros são comparáveis àqueles obtidos na reprodutibilidade da metodologia experimental (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001a, 2001b).

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES.

Uma metodologia experimental foi desenvolvida para a determinação da composição de gasolinas comerciais através de cromatografia gasosa. Testes de exatidão e repetibilidade foram realizados, habilitando a técnica implementada, dentro das limitações do método, a determinar com boa precisão o perfil composicional de gasolinas comerciais brasileiras. A metodologia cromatográfica desenvolvida foi utilizada no levantamento experimental de dados de composição de todas as amostras de gasolinas analisadas.

Um modelo de contribuição de grupos, no qual propriedades de componentes puros e de misturas possam ser indistintamente correlacionadas e preditas através de relações não-lineares determinadas empiricamente pelo treinamento de redes neurais artificiais, foi proposto e avaliado. Especificamente para componentes puros, foram avaliados: o índice de refração, a temperatura de ebulição, a temperatura normal de fusão, a densidade e a octanagem (número de octano motor). Um modelo de contribuição de grupos de natureza linear, semelhante ao proposto por Joback e Reid (1987) também foi avaliado na correlação e predição destas propriedades, e serviu de referência para análise sobre o uso de RNA no método proposto.

Com exceção das estimativas para o ponto normal de fusão, todas as propriedades para componentes puros foram satisfatoriamente correlacionadas e preditas pelo modelo aqui proposto (CGM-RNA), fornecendo, inclusive, erros de estimativas comparáveis ou muitas vezes inferiores aos obtidos pelo uso de outros modelos estabelecidos na literatura para distintas bases de dados.

Embora a comparação realizada possa dar uma idéia da satisfatoriedade do modelo desenvolvido, é necessário comparar este e os diferentes modelos propostos na literatura utilizando uma mesma base de dados. Para tanto, intenta-se, em trabalhos futuros, não somente ampliar a base de dados utilizada no desenvolvimento e avaliação dos modelos para propriedades de componentes puros, como também testar modelos existentes com tal base de dados, permitindo-se uma avaliação mais apropriada da superioridade ou não dos modelos aqui propostos.

No caso das temperaturas de fusão, embora os erros obtidos sejam comparáveis aos já reportados na literatura, seus elevados valores sugerem a ineficiência dos modelos CGM-RNA testados na estimativa desta propriedade. Isto vem confirmar que características de empacotamento e rotação sejam significativas no processo de fusão e devem ser consideradas para uma satisfatória correlação e predição desta propriedade. Sugere-se, de modo a melhorar aperfeiçoar o modelo desenvolvido, uma ampliação da base de dados utilizada concomitantemente a uma divisão desta base em subgrupos de compostos com características similares de empacotamento e rotação.

Outrossim, as estimativas fornecidas pelo CGM-RNA para componentes puros foram sempre mais acuradas que aquelas obtidas através do modelo equivalente linear (CGM-RNA). Vale destacar que todas as redes neurais testadas nos modelos CGM-RNA possuíam a maioria das polarizações (“*biases*”) com valores relativamente elevados e que estes parâmetros podem ser vistos como termos independentes que aumentam a força correlativa das RNA. Por outro lado, os modelos CGM-RLM foram determinados para termos independentes nulos. Obviamente, o ajuste dos modelos lineares com mais este parâmetro poderia melhorar consideravelmente os seus resultados de correlação e predição. Isto torna deficiente a comparação entre ambos os modelos. Assim, sugere-se para estudos posteriores, não somente testar os modelos CGM-RLM com termos independentes, mas também modelos CGM-RNA com polarizações nulas, permitindo-se uma comparação mais adequada dos modelos.

Para a estimativa de propriedade de misturas multicomponente e, mais especificamente, de gasolinas comerciais brasileiras, três tipos de abordagens foram avaliados e algumas vezes comparados: modelos de regressão linear múltipla (PIANO-RLM e CGM-RLM), redes neurais artificiais a partir de dados de composição PIANO_x (PIANO-RNA) e a técnica híbrida de redes neurais artificiais e contribuição de grupos (CGM-RNA) proposta neste estudo. Novamente, como esperado, os modelos lineares foram, em geral, inferiores àqueles não-lineares fornecidos através das aproximações de função conduzidas pelas redes neurais artificiais.

Todos estes modelos foram apreciados na estimativa de densidades relativas a 20°C e de pressões de vapor Reid de gasolinas comerciais. Pode ser verificado que o modelo CGM-RNA ótimo determinado para a correlação e predição de densidades relativas é superior aos demais modelos avaliados, com a vantagem adicional de ainda predizer densidades de misturas menos complexas e mesmo de componentes puros com boa acurácia. No caso das PVR, o modelo aqui proposto forneceu bons resultados, mas a pequena base de dados de regressão e validação, aliada com a carência de uma mais ampla faixa de valores para esta propriedade e para grupos de contribuição pode ter comprometido a obtenção de um modelo melhor.

Destaque-se também que para a satisfatória utilização dos modelos CGM-RNA, estes devem ser treinados com padrões de entrada contendo informações de misturas multicomponentes, de modo a propiciar que o modelo represente apropriadamente não somente as interações intramoleculares, mas também as intermoleculares.

Os modelos obtidos por redes neurais a partir de dados de composição PIANO_x (PIANO-RNA) foram, em geral, bastante apropriados para a predição das propriedades de gasolinas comerciais avaliadas neste estudo: densidades relativas a 20°C, PVR, pontos da curva de destilação (T10, T50, T90 e PFE), MON e RON. Foi verificado que mesmo pequenas redes neurais podem fornecer estimativas acuradas destas propriedades, destacando-se o excelente desempenho de um modelo PIANO-RNA, com apenas dois neurônios internos, na correlação e predição da octanagem de gasolinas.

É ainda conveniente ressaltar que os erros obtidos pelo uso dos modelos PIANO-RLM e PIANO-RNA, na estimativa das temperaturas de destilação, foram bastante próximos, não se fazendo vantajoso o uso do modelo mais complexo (PIANO-RNA). Para as demais propriedades de gasolinas o modelo PIANO-RLM foi sempre inferior em qualidade de correlação e predição.

Finalmente, considera-se bastante promissor a utilização de modelos CGM-RNA na predição de propriedades de componentes puros e misturas, sugerindo-se avaliá-lo para maiores bases de dados, bem como para diferentes redes neurais, inclusive com diferentes algoritmos e parâmetros de treinamento.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

ABRAMS, D.S.; PRAUSNITZ, J.M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE Journal*, 21, p. 116-128, 1975.

ALBAHRI, T.A.; RIAZI, M.R.; ALQATTAN, A.A. Analysis of quality of the petroleum fuels. *Energy & Fuels*, v. 17, p. 689-693, 2003.

AMBROSE, D. Correlation and estimation of vapor-liquid critical properties: I. Critical temperatures of organic compounds. *NPL Rep. Chem.*, v. 92, National Physical Laboratory, Teddington, 1978.

AMBROSE, D. Correlation and estimation of vapor-liquid critical properties: II. Critical pressures and volumes of organic compounds. *NPL Rep. Chem.*, v. 98, National Physical Laboratory, Teddington, 1979.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 2699 – Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel*. In: Annual Book of ASTM Standards, vol. 5, 2001a.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 2700 – Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel*. In: Annual Book of ASTM Standards, vol. 5, 2001b.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 86 – Distillation of Petroleum Products*. In: Annual Book of ASTM Standards, vol. 5, 2001c.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 1298 – Density, Relative Density (Specific Gravity), of API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method*. In: Annual Book of ASTM Standards, vol. 5, 2001d.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 4052 – Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter*. In: Annual Book of ASTM Standards, vol. 5, 2001e.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 976 – Methods for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels*. In: Annual Book of ASTM Standards, vol. 5, 2001f.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 4737 – Methods for Calculated Cetane Index by Four Variable Equation*. In: Annual Book of ASTM Standards, vol. 5, 2001g.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 5482 – Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method – Atmospheric)*. In: Annual Book of ASTM Standards, vol. 5, 2001h.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 6277 – Determination of Benzene in Spark-Ignition Engine Fuels Using Mid Infrared Spectroscopy*. In: Annual Book of ASTM Standards, vol. 5, 2001i.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 3710 – Boiling Range Distribution of Gasoline and Gasoline Fractions by Gas Chromatography*. In: Annual Book of ASTM Standards, vol. 5, 2001j.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D 5134 – Detailed Analysis of Petroleum Naphthas through n-Nonane by Capillary Gas Chromatography*. In: Annual Book of ASTM Standards, vol. 5, 2001k.

ANDRADE, J.M.; SANCHEZ, M.S.; SARABIA, L.A. Applicability of high-absorbance MIR spectroscopy in industrial quality control of reformed gasolines. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 46, p. 41-55, 1999.

ANTOON PAAR – DMA 4500 / 5000 – Instruction Handbook, Viena: ANTOON PAAR Gmbh. Versão 4.510d, 2001.

ANTOSIK, M.; SANDLER, S.I. Vapour-liquid equilibria of hydrocarbons and tert-amyl methyl ether. *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 39, p. 584-587, 1994.

ARAÚJO, L.C.; CARVALHO, F.R.; STRAGEVITCH, L. Aplicação da termodinâmica contínua na modelagem da pressão de vapor da gasolina automotiva. In: Anais do 2º Congresso Nacional em P&D em Petróleo e Gás Natural (CD-ROM), 15 a 18 de junho de 2003, Rio de Janeiro: UFRJ, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *MB 457 – Combustível – Determinação das características antidetonantes – Índice de octano – Método Motor*, 1972.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 13.992 – Gasolina Automotiva – Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC)*, 1997.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 14.149 – Gasolina e misturas de gasolina com produtos oxigenados – Determinação da pressão de vapor – método seco*, 1998a.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 14.065 – Destilados de Petróleo e Óleos Viscosos – Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital*, 1998b.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 7.148 – Petróleo e Produtos de Petróleo – Determinação da massa específica, densidade relativa, °API – Método do densímetro*, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 9.619 – Produtos de Petróleo – Determinação das propriedades de destilação*, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 14.156 – Produtos de Petróleo – Determinação da pressão de vapor – Mini Método*, 2006.

BAKER, C. *Origin of Petroleum*. In: In: GRAYSON, M.; ECKROTH, D. (editors). *Encyclopedia of Chemical Technology: Kirk-Othmer*, 3rd ed., v. 17, p. 113-118, New York: John Wiley & Sons, 1980.

BARBEIRA, P.J.S. Using statistical tools to detect gasoline adulteration. *Thermal Engineering*, special edition, v. 2, p. 48-50, 2002.

BARMAN, B.N.; CEBOLLA, V.L.; MEMBRADO, L. Chromatographic Techniques for Petroleum and Related Products. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, v. 30, p. 75-120, 2000.

BENSON, S.W.; CRUICKSHANK, F.R.; GOLDEN, D.M.; HAUGEN, G.R.; O'NEAL, H.E.; ROGERS, A.S.; SHAW, R.; WALSH, R. Additive rules for the estimation of thermochemical properties. *Chem. Rev.*, v. 69, p. 279, 1969.

BRASIL. Lei do Petróleo - Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo. Lei nº 9.478, de 06 de agosto de 1997.

BRASIL. *Decreto nº 2.455*. Implanta a Agência Nacional do Petróleo – ANP, autarquia sob regime especial, aprova sua Estrutura Regimental e o Quadro Demonstrativo dos Cargos em Comissão e Funções de Confiança e dá outras providências. Decreto nº 2.455, de 14 jan. 1998.

BRASIL. *Lei nº 10.203, de 22 de fevereiro de 2001*. Dá nova redação aos arts. 9º e 12 da Lei nº 8.723, de 28 de outubro de 1993, que dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Presidência da República, 23 de fevereiro, 2001a.

BRASIL: Agência Nacional do Petróleo. *Portaria nº 309 de 27 de dezembro de 2001*. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. Diário Oficial da União, 28 de dezembro, 2001b.

BRASIL: Agência Nacional do Petróleo. *Portaria nº 231 de 13 de dezembro de 2002*. Altera a redação do artigo 2º, incluindo os parágrafos 1º e 2º, e do artigo 3º e parágrafo 2º, incluindo o parágrafo 3º, e ratifica os demais dispositivos da Portaria ANP nº 274, de 1º de novembro de 2001 que estabelece a obrigatoriedade de adição de marcador a solvente e a derivados de petróleo eventualmente indicados pela ANP bem como a proibição da presença de marcador na gasolina. Diário Oficial da União, 16 dez. 2002.

BRASIL: Agência Nacional de Petróleo. Anuário Estatístico 2005. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/conheca/anuario_2005.asp>. Acessado em: 02 mar. 2006a.

BRASIL. Conselho Interministerial do Açúcar e do Alcool. Resolução nº 35, de 22 fev. 2006. Dispõe sobre a adição de álcool etílico anidro combustível à gasolina. Diário Oficial da União, Presidência da República, seção 1, p. 4, 18 fev. 2006b.

BRASIL: Agência Nacional do Petróleo. Programa de Monitoramento de Qualidade de Combustíveis. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/programa_monitoramento.asp>. Acesso: 23 fev. 2006c.

BRASIL: Agência Nacional do Petróleo. *Boletim de Qualidade*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/conheca/boletim.asp>>. Acessado em: 26 fev. 2006d.

BRIKER, Y.; RING, Z.; IACCHELLI, A.; McLEAN, N.; RAHIMI, P.M.; FAIRBRIDGE, C.; MALHOTRA, R.; COGGIOLA, M.A.; YOUNG, S.E. Diesel fuel analysis by GC-FIMS: aromatics, n-paraffins, and isoparaffins. *Energy & Fuels*, v. 15, p. 23-37, 2001.

BRUDZEWSKIA, K; KESIKB, A.; KOŁODZIEJCZYKB, K.; ZBOROWSKAB, U.; ULACZYKC, J. Gasoline quality prediction using gas chromatography and FTIR spectroscopy: An artificial intelligence approach. *Fuel*, v. 85, p. 553-558, 2006.

BURNS, J.A.; WHITESIDES, G.M. Feed-Forward Neural Networks in Chemistry: Mathematical Systems for Classification and Pattern Recognition. *Chemical Reviews*, v. 93, p. 2583-2601, 1993.

CARUANA, R.; LAWRENCE, S.; GILES, L. Overfitting in nets: backpropagation, conjugate gradient, and early stopping. In: *Neural Information Processing Systems*, Denver, Colorado, USA, November, 28-30, 2000.

CAUDILL, M.; BUTLER, C. *Naturally Intelligent Systems*, MIT Press, Cambridge, 1990.

CAVALCANTE JR., C.L.; BUARQUE, H.L.B.; VIEIRA, R.S.; MARTINS JR., A.E. Influência da adição de metanol nas características das gasolinas automotivas brasileiras. In: *Livro de Resumos do 1º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, Natal: UFRN, 2001.

CERQUEIRA, E.O.; ANDRADE, J.C.; POPPI, R.J.; MELLO, C. Redes neurais e suas aplicações em calibração multivariada. *Química Nova*, 24, 864-873, 2001

CHEVRON – Chevron Oil Trading Company. *31.0ºAPI Iranian Heavy Crude Oil*, 1971.

CLARK, A.Q.; McBAIN, S.E.; KILNER, J. Vapour-liquid equilibrium of (ethers+hydrocarbons or methanol or water) for motor gasoline modelling. *Fluid Phase Equilibria*, v. 133, p. 239-246, 1997.

CÔCCO, L.C.; YAMAMOTO, C.I.; VON MEIEN, O.F. Study of correlations for physicochemical properties of Brazilian gasoline. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 76, p. 55-63, 2005.

CONSTANTINOU, L.; GANI, R. New group contribution method for estimating properties of pure compounds. *AIChE Journal*, v. 40, p. 1697-1710, 1994.

CONSTANTINOU, L.; PRICKETT, S.E.; MAVROVOUNIOTIS, M.L. Estimation of Thermodynamic and Physical Properties of Acyclic Hydrocarbon Using the ABC Approach and Conjugation Operators. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, p. 1734-1746, 1993.

COOKSON, D.J.; ILIOPOULOS, P.; SMITH, B.E. Composition-property relations for jet and diesel fuels of variable boiling point range. *Fuel*, v. 74, p. 70-74, 1995.

COOPER, J.B. Chemometric analysis of Raman spectroscopic data for process control applications. *Chemometrics and Intelligent laboratory Systems*, v. 46, p. 231-247, 1999.

CRAWFORD, N.R.; HELLMUTH, W.W. Refinery octane blend modelling using principal components regression of gas chromatography data. *Fuel*, v. 69, p.443-447, 1990.

DAUZACKER, E.R.; PALOMBO, F. Impacto das futuras especificações na formulação da gasolina brasileira. *Boletim Técnico Petrobras*, Rio de Janeiro, v. 46, p. 256-269, jul./dez., 2003.

DEMUTH, H.; BEALE, M. Neural Network Toolbox for Use with MATLAB. User's Guide, version 4, The MathWorks, Inc., Natick, 2002.

DIEHL, J.W.; DI SANZO, F.P. Determination of aromatic hydrocarbons in gasolines by flow modulated comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1080, p. 157-165, 2005.

DOS ANJOS, L.C.A. Desenvolvimento e aplicação de modelos matemáticos baseados em redes neurais artificiais e modelos estatísticos na predição de propriedades físico-químicas da gasolina petroquímica. *Dissertação de mestrado*. Recife: UFPE-PPGEQ, 2003.

DREW, L.J. *Petroleum (Resources)*. In: GRAYSON, M.; ECKROTH, D. (editors). Encyclopedia of Chemical Technology: Kirk-Othmer, 3rd ed., v. 17, p. 132-142, New York: John Wiley & Sons, 1980.

DYEKJÆR, J.D.; JÓNSDÓTTIR, S.O. QSPR models based on molecular mechanics and quantum chemical calculations. 2. Thermodynamic properties of alkanes, alcohols, polyols, and ethers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 4241-4259, 2003.

ELLIOTT, J.J.; MELCHIOR, M.T. In: GRAYSON, M.; ECKROTH, D. (editors). *Encyclopedia of Chemical Technology: Kirk-Othmer*, 3rd ed., v. 17, p. 119-131, New York: John Wiley & Sons, 1980.

ERICKSEN, D.; WILDING, W.V.; OSCARSON, J.L.; ROWLEY, R.L. Use of the DIPPR Database for the development of QSPR Correlations: Normal Boiling Point. *J. Chem. Eng. Data*, v. 47, p. 1293-1302, 2002.

ESPINOSA, A.; LAMBERT, D.C.; MARTENS, A.; PASQUIER, A.; VENTON, G. Method for the Direct Determination of Physical Properties of Hydrocarbon Products. *U.S. Patent number 5,475,612*. Dec. 12, 1995.

EWING, G.W. *Instrumental Methods of Chemical Analysis*. 3rd ed., Chapter 21, New York: McGraw-Hill, 1969.

FELÍCIO, C.C.; BRÁS, L.P.; LOPES, J.A.; CABRITA, L.; MENEZES, J.C. Comparison of PLS algorithms in gasoline and gas oil parameter monitoring with MIR and NIR. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 78, p. 74-80, 2005.

FERNANDEZ, L.; KELLER, A.A. Cost-benefit analysis of methyl tert-butyl ether and alternative gasoline formulations. *Environmental Science & Policy*, v. 3, p.173-188, 2000.

FISHER, K.; GMEHLING, J. Further development, status and results of the PSRK method for the prediction of vapor-liquid equilibria and gas solubilities. *Fluid Phase Equilibria*, v. 112, p. 1-22, 1995.

FLECHER, P.E.; COOPER, J.B.; VESS, T.M.; WELCH, W.T. Remote fiber optic Raman analysis of benzene, toluene, and ethylbenzene in mock petroleum fuels using partial least squares regression analysis. *Spectrochimica Acta – Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 52, p.1235-1244, 1996.

FREDENSLUND, Aa.; JONES, R.L.; PRAUSNITZ, J.M. Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Mixtures. *AIChE Journal*, v. 21, p.1086-1099, 1975.

GMEHLING, J.; LI, J.; SCHILLER, M. A modified UNIFAC Model. 2. Present parameter matrix and results for different thermodynamic properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 32, p. 178-193, 1993a.

GMEHLING, J.; FISCHER, K.; LI, J.; SCHILLER, M. Status and results of group contribution methods. *Pure & Applied Chemistry*, v. 65, p. 919-926, 1993b.

GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. 2. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 21, p. 118-127, 1982.

HANSEN, H.K.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. SCHILLER, M.; GMEHLING, J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 5. Revision and Extension. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, p. 2352-2355, 1991.

HATZIOANNIDIS, I.; VOITSAS, E.C.; LOIS, E.; TASSIOS, D.P. Measurement and prediction of Reid vapor pressure of gasoline in the presence of additives. *J. Chem. Eng. Data*, v. 43, p. 386-392, 1998.

HAYKIN, S. Neural Networks: Comprehensive Foundation, 2nd ed., ISBN 0-132-73350-1, Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999. 842p.

HAYNES JR., H.W.; MATTHEWS, M.A. Continuous-mixture vapor-liquid equilibria computations based on true boiling point distillations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 30, p.1911-1915, 1991.

HEALY, W.C.; MAASSEN JR., C.W.; PETERSON, R.T. Predicting octane numbers of multi-component blends. *Report number RT-70*. Detroit, USA: Ethyl Corporation, April 1, 1959.

HEBB, D.O. The Organization of Behavior, New York: John Wiley, 1949.

HERZOG GmbH, W. Manual for the Automatic Distillation System, Version 3.0A. Lauda-Königshofen, Germany: Walter Herzog GmbH, 2000.

HERZOG GmbH, W. Operating Instructions Mini Vapour Pressure, MP 920, Version 2.2C. Lauda-Königshofen, Germany: Walter Herzog GmbH, 2001.

HOBSON, G.D. (eds.) Modern petroleum technology, 5th ed., Part III, New York: Wiley, 1984.

HOFFMAN, H.L.. Petroleum: Products. In: GRAYSON, M.; ECKROTH, D. (editors). Encyclopedia of Chemical Technology: Kirk-Othmer, 3rd ed., v. 17. New York: Wiley, 1980. p. 257-271.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA, NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE. Portaria nº 29 de 10 de março de 1995. Rio de Janeiro: INMETRO, 1995.

IOB, A.; BUENAFE, R.; ABBAS, N.M. Determination of oxygenates in gasoline by FTIR. Fuel, v. 77, p. 1861-1864, 1998.

IPIRANGA. *Empresas de Petróleo Ipiranga :: Refinaria*. Disponível em: <http://www.ipiranga.com.br/petroleo/refinaria/conteudo_producao_mercado.htm>. Acessado em: 12 fev. 2006.

JAHNIG, C.E. Petroleum: Refinery Processes, Survey. In: GRAYSON, M.; ECKROTH, D. (editors). Encyclopedia of Chemical Technology: Kirk-Othmer, 3rd ed., v. 17. New York: Wiley, 1980. p. 183-256.

JAIN, A.; YANG, G.; YALKOWSKY, S.H. Estimation of Melting Points of Organic Compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 7618-7621, 2004.

JOBACK, K.G.; REID, R.C. Estimation of pure-component properties from group-contributions. *Chemical Engineering Communications*, v. 57, p. 233-243, 1987.

KALFADELIS, C.D.; SHAW, H. *Fuels , Synthetic (Liquid)*. In: GRAYSON, M.; ECKROTH, D. (editors). Encyclopedia of Chemical Technology: Kirk-Othmer, 3rd ed., v. 11. New York: Wiley, 1980. p. 447-489.

KAWAKAMI, A.; SHIKADA, A.; MIYAO, K. Control Method for Brake Vapor Lock in Automobiles. *JSAE Review*, 21, 73-78, 2000.

KEHLEN, H.; RATZSCH, M.T.; RUZICKA JR., V.; SADOWSKI, G. Continuous thermodynamics of the liquid-liquid equilibrium for systems containing petroleum fractions. *Z. Phys. Chemie Lipzig*, v. 269, p. 908-916, 1988.

KING, R.W. Automotive gasoline: its composition and manufacture – past, present, and future. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, v. 2, p. 9-22, 1992.

KLASS, D.L. *Alcohol Fuels*. In: In: GRAYSON, M.; ECKROTH, D. (editors). *Encyclopedia of Chemical Technology: Kirk-Othmer*, 3rd ed., Supplement, p. 1-42, New York: John Wiley & Sons, 1980.

KLINCEWICZ, K.M.; REID, R.C. Estimation of Critical Properties with Group-Contribution Methods. *AIChE Journal*, v. 30, p. 137-142, 1984.

KOJIMA, K.; TOCHIJI, K. *Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method*. New York: Elsevier, 1979.

KORRES, D.M.; ANASTOPOULOS, G.; LOIS, E.; ALEXANDRIDIS, A.; SARIMVEIS, H.; BAFAS, G. A neural network approach to the prediction of diesel fuel lubricity. *Fuel*, v. 81, p. 1243-1250, 2002.

KOVÁCS, Z.L. *Redes neurais artificiais: fundamentos e aplicações*. 3^a edição. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2002.

KRAUSKOPF, K. B. *Introdução à Geoquímica*. Volume I, São Paulo: Polígono, 1972.

KRAUSKOPF, K. B.; BIRD, D. K. *Introduction to Geochemistry*. 3rd ed., ISBN 0-07-035820-6, New York: McGraw-Hill, 1995.

LANE, J.C. *Gasoline and other motor fuels*. In: GRAYSON, M.; ECKROTH, D. (editors). *Encyclopedia of Chemical Technology: Kirk-Othmer*, 3rd ed., v. 11, p. 652-695, New York: John Wiley & Sons, 1980.

LANZER, T.; VON MEIEN, O.F.; YAMAMOTO, C.I. A predictive thermodynamic model for the Brazilian gasoline. *Fuel*, v. 84, p. 1099-1104, 2005.

LARSEN, B.L.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. A Modified UNIFAC Group Contribution Model for Prediction of Phase Equilibria and Heats of Mixing. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 26, p. 2274-2286, 1987.

LIDE, D.R (editor-in-Chief). Handbook of Chemistry and Physics. 76th edition. Boca Raton: CRC Press, 1995.

LONG, R. B.; SPEIGHT, J.G. *The composition of Petroleum*. In: SPEIGHT, J. G. (ed.) Petroleum Chemistry and Refining. Bristol, USA: Taylor & Francis, 1998.

LYDERSEN, A.L. Estimation of critical properties of organic compounds. Coll. Eng. Univ. Winsconsin, Engineering Experimental Station Rept. 3, Madison, WI, 1955.

MACEDO, E.A.; WEIDLICH, U.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. 3. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 22, p. 676-678, 1983.

MANAFI, H.; MANSOORI, G.A.; GHOTBI, S. Phase behavior prediction of petroleum fluids with minimum characterization data. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 22, p. 67-93, 1999.

MANGUINHOS: Manguinhos Refinaria. *Manguinhos Refinaria*. Disponível em: <<http://www.manguinhosrefinaria.com.br/index.jsp>>. Acessado em: 12 fev. 2006.

MANSOORI, G. A.; MOHAMED, R. S.; SCHIOZER, D. J. An introduction to petroleum production research in Brazil. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 32, 73-77, 2001.

MAPLES, R.E. Petroleum Refinery Process Economics. Tulsa: Pennwell Books, 1993.

MARINHO JR., I. P. *Petróleo: política e poder (Um novo choque do petróleo?)*. Rio de Janeiro: José Olympio, 1989.

MARRERO-MOREJÓN, J.; PARDILLO-FONTDEVILA, E. Estimation of Pure Compound Properties Using Group-Interaction Contributions. *AIChE Journal*, v. 45, p. 615-621, 1999.

MARTENS, H.; NAES, T. *Multivariate Calibration*. New York: John Wiley & Sons, 1989.

McCAIN Jr., W. D. The Properties of Petroleum Fluids. 2nd ed. Tulsa: Pennwell Books, 1990.

McCULLOCH, W.S.; PITTS, W. A logical calculus of ideas immanent in nervous activity. *Bulletin of Mathematical Biophysics*, 5, 115-133, 1943.

MEHROTRA, K.; MOHAN, C.K.; RANKA, S. Elements of Artificial Neural Networks, ISBN 0-262-13328-8, Cambridge: MIT Press, 1997. 344p.

MENDES JR., R. Aplicação de redes neurais no gerenciamento de construções. In: *Anais do III Congresso Brasileiro de Redes Neurais*, Florianópolis, SC, Brasil, 1997.

MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M. VOGEL – Análise Química Quantitativa, 6^a edição, Rio de Janeiro: LTC, 2002.

MEUSINGER, R. Gasoline analysis by ¹H nuclear resonance spectroscopy. *Fuel*, v. 75, p. 1235-1243, 1996.

MEUSINGER, R. Qualitative and quantitative determination of oxygenates in gasolines using ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, v. 391, p. 277-288, 1999.

MEUSINGER, R.; MOROS, R. Determination of octane numbers of gasoline compounds from their chemical structure by ¹³C NMR spectroscopy and neural networks, *Fuel*, v. 80, 613-621, 2001.

MICYUS, N.J.; McCURRY, J.D.; SEELEY, J.V.. Analysis of aromatic compounds in gasoline with flow-switching comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1086, p. 115-121, 2005.

MORRIS, W.E. Optimum blending gives best pool octane. *Oil & Gas Journal*, v. 20, p 63-66, 1986,

MORRIS, W.E. The interaction approach to gasoline blending. *NPRA 73rd Annual Meeting*, San Antonio, March, 1975.

MOTTA, R.S.; FERREIRA, L.R. The Brazilian national alcohol programme: an economic reappraisal and adjustments. *Energy Economics*, v. 10, p. 229-234, 1988.

MULGREW, B. Applying Radial Basis Functions. *IEEE Signal Processing Magazine*, 13, 50-65, 1996.

MUSCHIK, W.; PAPENFUSS, C.; EHRENTAUT, H. A sketch of continuum thermodynamics. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, v. 96, p. 255-290, 2001.

MYERS JR., M.E.; STOLLSTEIMER, J.; WIMS, A.M. Determination of gasoline octane numbers from chemical composition. *Analytical Chemistry*, v. 47, p. 2301-2304, 1975.

NARS, G.E; BADR, E.A.; JOUN, C. Backpropagation neural networks for modeling gasoline consumption. *Energy Conversion and Management*, v. 44, p. 893–905, 2003.

PALOMBO, F. Current and future fuels in Brazil. In: Palestra proferida no dia 03/12/2004 no Workshop sobre Oportunidades para Eficiência de Combustíveis, Hotel Renaissance, São Paulo, 02 e 03 dez. 2004.

PARDILLO-FONTDEVILA, E.; GONZÁLEZ-RUBIO, R. A group-interaction contribution approach. A new strategy for the estimation of physico-chemical properties of branched isomers. *Chem. Eng. Commun.*, v. 163, p.245-254, 1997.

PASADAKIS, N.; GAGANIS, V.; FOTEINOPOULOS, C. Octane number prediction for gasoline blends. *Fuel Processing Technology*, Article in Press (Corrected Proof), 2006.

PASCHOA, A.S. Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) and Petroleum Origin. *Applied Radiation and Isotopes*, v. 48, p. 1391-1396, 1997.

PENG, D.Y.; ROBINSON, D.B. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Res. Fundam.*, v. 15, p. 59, 1976.

PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B. Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. *Química Nova*, v. 21, p. 744-754, 1998.

PERKINS, J.H. Method for Predicting Intrinsic Properties of a Mixture. *U.S. Patent number 6,159,255*. Dec. 12, 2000.

PETROBRAS: Petróleo Brasileiro S.A. *Sala de Aula*. Disponível em: <<http://www2.petrobras.com.br/portugues/index.asp#>>. Acesso em: 01 fev. 2006.

PONTES, L. *O combustível automotivo no Brasil: qualidade e preço. Por que tanta confusão?* Disponível: <<http://www.comciencia.br/reportagens/petroleo/pet18.shtml>>. Acessado em: 01 fev. 2006.

PRATES, J.-P.; HESTER, A.; FRICKMANN, A. Special Report – Brazil's petroleum sector evolves: Brazil's petroleum prospects bright. *Oil & Gas Journal*, p. 78-86, Sept. 11, 2000.

PUMPHREY, J.A.; BRAND, J.I.; SCHELLER, W.A. Vapour pressure measurements and predictions for alcohol-gasoline blends. *Fuel*, v. 79, p. 1405-1411, 2000.

RIGA, A.T. *Technology of Fuels, Additives and Lubricants*. Apostila do Curso. Natal: UFRN, 2001.

ROSILLO-CALLE, F.; CORTEZ, L.A.B. Towards ProAlcool II - a review of the Brazilian bioethanol programme. *Biomass and Bioenergy*, v. 14, p. 115-124, 1998.

SELLEY, R. C. *Elements of Petroleum Geology*. 2th ed. San Diego: Academic Press, 1998.

SERRA, J.M.; CORMA, A.; CHICA, A.; ARGENTE, E.; BOTTI, V. Can artificial neural networks help the experimentation in catalysis? *Catalysis Today*, 81, 393-403, 2003.

SHELL: Shell International Petroleum Company Ltd. *The Petroleum Handbook*. Sixth Edition. Amsterdam: Elsevier, 1983.

SHIN, Y.; GHOSH, J. The pi-sigma network: an efficient higher order network for pattern classification and function approximation. *Proceedings of International Joint Conference on Neural Networks*, v. 11, p. 205-210, 1992.

SIDOROVA, A.B.; BASKIN, I.I.; PETELIN, D.E.; PALYULIN, V.A.; ZEFIROV, N.S. Structure octane numbers of hydrocarbons relationships studies. *Doklady Physical Chemistry*, v. 350, p. 254-258, 1996.

SINGH, A.P.; MUKHERJI, S.; TEWARI, A.K.; KALSI, W.R.; SARPAL, A.S. Determination of benzene and total aromatics in commercial gasolines using packed column GC and NMR techniques. *Fuel*, v. 82, p. 23-33, 2003.

SKJOLD-JØRGENSEN, S.; KOLBE, B.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, v. 18, p. 714-722, 1979.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R. Analytical Chemistry: an introduction. 7th edition, Philadelphia: Harcourt Brace College Publishers, 2000.

SMITH, J.M.; VAN NESS, H.C.; ABBOTT, M.M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. Fifth edition. New York: McGraw-Hill, 1996.

SMOLENSKII, E.A.; VLASOVA, G.V.; LAPIDUS, A.L. A study of the structure-octane number relationship for hydrocarbons. *Doklady Physical Chemistry*, v. 397, p. 145-149, 2004.

SOJÁK, L.; ADDOVÁ, G.; KUBINEC, R.; KRAUS, A.; BOHÁ, A. Capillary gas chromatography – mass spectrometry of all 93 acyclic octenes and their identification in fluid catalytic cracked gasoline. *Journal of Chromatography A*, v. 1025, p. 237-253, 2004.

SPEIGHT, J.G. *Petroleum Analysis and Evaluation*. In: SPEIGHT, J. G. (ed.) *Petroleum Chemistry and Refining*. Bristol, USA: Taylor & Francis, 1998.

SPIEGEL, M.R. *Estatística*. Rio de Janeiro: McGraw-Hill do Brasil, 1971.

STEFANIS, E.; CONSTANTINOU, L.; PANAYIOTOU, C. A group-contribution method for predicting pure component properties of biochemical and safety interest. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 6253-6261, 2004.

STEINHAGEN, V.; SANDLER, S.I. Vapour-liquid equilibria of hydrocarbons and ethyl tert-butyl ether. *Journal of Chemical Engineering Data*, v. 39, p. 588-590, 1994.

SUPELCO. Qualitative Reference Naphtha (T710021A). Bellefonte, USA : Sigma-Aldrich, 1997.

THE MATHWORKS, INC. MATLAB® - The Language of Technical Computing, version 6.5.0.196271, Release 13.0.1., PDF DOCUMENTATION in CD-ROM, 2002.

TIEGS, D.; GMEHLING, J.; RASMUSSEN, P.; FREDENSLUND, Aa. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 4. Revision and extension. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 26, p. 159-161, 1987.

TISSOT, B. How Petroleum Forms. *Recherche*, v. 8, p. 326-334, 1977.

USA. Department of Energy: Energy Information Administration. *Brazil Country Analysis Brief*. Disponível em: <<http://www.eia.doe.gov/emeu/cabs/brazil.html>>. Acesso em: 02 Mar. 2006.

VAKILI-NEZHAAD, G.R.; MODARRES, H.; MANSOORI, G.A. Continuous thermodynamics of petroleum fluids fractions. *Chemical Engineering and Processing*, v. 40, p. 431-435, 2001.

VAN DYKE, K. *Fundamentals of Petroleum*. 4th ed. Austin (USA): University of Texas, 1997.

VAN LEEUWEN, J.A.; JONKER, R.J.; GILL, R. Octane number prediction based on gas chromatographic analysis with non-linear regression techniques. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 25, p. 325-340, 1994.

VARIAN. StarDHA™ - Detailed Hydrocarbon Analysis Software: Operation Manual, Walnut Creek: Varian Analytical Instruments, 2000.

VINCI TECHNOLOGIES. Carburane™ Software - Chromatographic data processing software for fuel characterization. Saint Cyr au Mont D'or, France, 2002.

WEI, D.-P.; SPIKES, H.A. Fuel Lubricity – Fundamentals and Review. *Fuels International*, 1, 45, 2000.

WEN, X.; QIANG, Y. Group vector space method for estimation melting and boiling points of organic compounds. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 41, p. 5534-5537, 2002a.

WEN, X.; QIANG, Y. Group vector space (GVS) method for estimation boiling and melting points of hydrocarbons. *J. Chem. Eng. Data*, v. 47, p. 286-288, 2002b.

WENYING, W.; JINYU, H.; WEN, X. Group vector space method for estimating the normal boiling temperature and enthalpy of vaporization of organic compounds. *J. Chem. Eng. Data*, v. 49, p. 1249-1253, 2004.

WIEDEMANN, L.S.M.; D'ÁVILA, L.A.; AZEVEDO, D.A. Brazilian Gasoline Quality: Study of Adulteration by Statistical Analysis and Gas Chromatography. *Journal of Brazilian Chem. Soc.*, v. 16, p. 139-146, 2005.

WILLIAMS, B. Brazil's energy learning curve. *Oil & Gas Journal*, v. 98, p. 27, 2000.

WILSON, G.M. Vapor-Liquid Equilibrium: XI. A new expression for the excess free energy of mixing. *Journal of the American Chemical Society*, v. 86, p. 127-130, 1964.

WITTIG, R.; LOHMANN, J.; GMEHLING, J. Vapor-liquid equilibria by UNIFAC group contribution. 6. Revision and extension *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 42, p. 183-188, 2003.

YANG, H.; RING, Z.; BRIKER, Y.; McLEAN, N.; FRIESEN, W.; FAIRBRIDGE, C. Neural network prediction of cetane number and density of diesel fuel from its chemical composition determined by LC and GC-MS. *Fuel*, v. 81, p. 65-74, 2002.

ZHU, G.-S.; REITZ, R.D. A model for high-pressure vaporization of droplets of complex liquid mixtures using continuous thermodynamics. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, v. 45, p. 495-507, 2002.

ZUDKEVITCH, D.; MURTHY, A.K.S.; GMEHLING, J. Thermodynamic aspects of reformulation of automotive fuels. *Hydrocarbon Processing*, v. 74, p. 93-103, 1995.

APÊNDICES

APÊNDICE A

DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS NESTE ESTUDO

Tabela A.1 – Composições mássicas e propriedades de misturas binárias de hidrocarbonetos e álcoois.

N.O.	DESCRIÇÃO	MASSAS		TÍTULO %/m/m	PVR (kPa)	D ^{20°C/4°C}
		[1]	[1] + [2]			
	Hexano [1] + Ciclohexano [2]	4.2670g	40.3040g	10.59%	23.8	0.7635
		15.3590g	43.1308g	35.61%	26.8	0.7308
		25.0490g	40.5160g	61.82%	29.6	0.7000
		36.0578g	41.1040g	87.72%	32.4	0.6722
	Hexano [1] + Etanol [2]	4.0670g	41.0690g	9.90%	28.4	0.7751
		12.0390g	40.4320g	29.78%	39.2	0.7049
		24.1201g	40.7340g	59.21%	42.6	0.7447
		36.0310g	40.0725g	89.91%	43.4	0.6692
	Hexano [1] + Heptano [2]	4.0053g	39.9940g	10.01%	13.3	0.6814
		12.0802g	39.4307g	30.64%	18.4	0.6764
		24.0560g	40.0635g	60.04%	25.5	0.6693
		36.0201g	40.0549g	89.93%	31.5	0.6621
	Hexano [1] + Isooctano [2]	4.0240g	40.2240g	10.00%	14.4	0.6887
		12.0975g	40.5960g	29.80%	19.8	0.6823
		21.5430g	39.2820g	54.84%	25.0	0.6741
		35.9660g	42.1608g	85.31%	31.3	0.6644
	Hexano [1] + Tolueno [2]	4.0500g	40.0362g	10.12%	12.5	0.8403
		12.0745g	41.0648g	29.40%	18.4	0.7940
		23.9800g	40.6665g	58.97%	25.0	0.7317
		36.0570g	40.1245g	89.86%	31.7	0.6762
	Ciclohexano [1] + 1-Propanol [2]	4.0475g	40.0531g	10.11%	11.7	0.8002
		12.4195g	40.0285g	31.03%	19.3	0.7933
		22.8989g	40.0228g	57.21%	22.3	0.7860
		36.2710g	40.5627g	89.42%	24.2	0.7791
	o-Xileno [1] + n-Decano [2]	4.0432g	37.6075g	10.75%	1.1	0.7434
		12.0520g	40.0954g	30.06%	1.1	0.7688
		24.0277g	40.1004g	59.92%	1.3	0.8119

Tabela A.2 – Composições mássicas e propriedades de misturas quaternárias de hidrocarbonetos e etanol.

DESCRIÇÃO	TÍTULO (%m/m)				PVR (kPa)	D ^{20°C/4°C}
	[1]	[2]	[3]	[4]		
Isooctano [1] + Ciclohexano [2] + o-Xileno [3] + Etanol [4]	26.63%	23.43%	25.02%	24.92%	21.5	0.7840
	24.94%	16.72%	37.13%	24.33%	19.5	0.7945
	25.00%	12.57%	25.25%	38.07%	21.7	0.7841
	25.14%	25.08%	37.15%	12.52%	21.2	0.7962
	12.97%	12.49%	46.33%	31.72%	18.6	0.8149
	12.67%	25.31%	24.82%	37.44%	21.0	0.8000
	12.64%	38.71%	25.20%	23.74%	24.2	0.8028

Tabela A.3 – Propriedades e composições PIANOx para gasolinas comerciais utilizadas neste estudo.

ORIGEM	CARACTERIZAÇÃO POR MÉTODOS PRIMÁRIOS												CROMATOGRAFIA GASOSA RESUMIDA (%M/M)						
	ABNT/ASTM			DESTILAÇÃO ASTM (D86)						MOTOR ASTM			P	I	A	N	O	Ox	NI
NA	AEAC	DR	PVR	PIE	10%	50%	90%	PFE	RES	MON	RON	IAD							
G-001	22	0.7537	-	-	48.0	70.0	158.0	184.0	1.5	83.0	94.4	88.7	15.411	20.158	17.081	12.614	5.649	21.135	7.954
G-002	19	0.7408	-	-	48.0	69.0	152.0	191.0	1.3	81.7	94.2	88.0	14.667	21.368	14.271	10.298	12.719	19.548	7.132
G-003	21	0.7503	-	-	54.0	71.0	162.0	185.0	1.6	82.3	93.3	87.8	13.149	28.195	17.075	7.431	6.608	20.810	6.731
G-004	20	0.7400	-	-	47.0	69.0	153.5	196.0	1.3	82.0	94.3	88.2	14.383	20.852	13.888	10.006	12.667	21.100	7.106
G-005	19	0.7426	-	-	47.0	69.0	155.0	194.0	1.0	82.0	95.0	88.5	12.226	20.712	14.933	9.295	13.198	21.043	8.598
G-006	21	0.7442	-	-	48.5	70.0	162.0	200.0	1.2	81.8	94.6	88.2	12.226	23.522	11.207	8.923	14.822	21.207	8.092
G-007	21	0.7407	-	-	47.0	69.0	154.0	189.5	1.3	81.7	94.4	88.1	11.234	24.077	10.909	11.791	11.209	19.677	11.107
G-008	22	0.7540	-	-	58.0	72.0	162.0	190.0	1.8	82.7	92.8	87.8	12.987	31.301	18.127	6.501	5.195	20.462	5.427
G-009	22	0.7503	-	-	49.0	71.0	164.0	200.0	1.3	82.3	96.0	89.2	8.336	20.527	16.555	7.559	16.369	20.386	10.269
G-010	21	0.7427	-	-	47.0	69.0	155.0	195.0	1.3	82.0	94.7	88.4	12.488	20.692	14.032	9.704	13.652	20.524	8.909
G-011	19	0.7526	-	-	47.0	70.0	161.0	188.0	3.2	82.2	92.8	87.5	14.983	19.293	16.550	8.379	6.255	26.297	8.245
G-012	21	0.7450	-	-	48.0	70.0	157.0	192.0	1.4	82.4	94.5	88.5	11.077	21.354	16.818	9.359	11.878	20.973	8.543
G-013	21	0.7450	-	-	47.0	69.0	158.0	193.0	1.3	82.0	94.6	88.3	10.944	20.718	15.902	8.956	14.235	20.274	8.976
G-014	23	0.7470	-	-	48.0	70.0	160.5	194.0	1.4	82.1	94.8	88.5	9.845	16.109	15.273	9.663	13.316	14.753	21.045
G-015	21	0.7538	-	-	52.0	71.0	177.0	212.0	1.2	82.9	96.7	89.8	6.523	22.984	12.294	5.851	16.573	25.251	10.525
G-016	21	0.7632	-	-	48.0	71.0	157.0	174.0	2.2	83.6	94.0	88.8	17.061	20.437	20.392	8.384	0.824	23.736	9.167
G-017	21	0.7460	-	-	47.0	69.5	160.5	193.0	1.4	82.4	94.6	88.5	10.025	20.428	15.391	8.576	16.249	19.720	9.611
G-018	23	0.7594	-	-	61.0	73.0	194.0	262.0	1.4	78.7	85.8	82.3	11.815	25.781	13.557	8.998	5.764	23.517	10.571
G-019	21	0.7631	-	-	48.0	70.0	162.0	185.0	4.4	82.3	92.1	87.2	10.984	13.755	13.680	9.686	0.642	45.212	6.041
G-020	22	0.7436	-	-	51.0	71.0	162.0	205.0	1.0	82.0	94.6	88.3	12.094	20.503	14.699	9.089	13.403	22.113	8.103
G-021	26	0.7551	-	-	52.0	72.5	168.5	201.5	1.7	82.9	96.3	89.6	7.152	21.404	12.436	7.737	14.227	26.599	10.448
G-022	21	0.7476	-	-	49.0	70.0	167.0	203.0	1.2	82.0	95.6	88.8	8.960	19.541	15.383	7.634	15.974	22.307	10.203
G-023	20	0.7469	-	-	48.0	70.0	165.0	199.0	1.3	82.2	95.6	88.9	8.939	20.561	15.215	7.854	16.327	21.701	9.408
G-024	21	0.7494	-	-	48.0	71.0	163.0	191.0	1.4	82.4	96.0	89.2	8.332	20.069	15.574	7.617	16.271	22.100	10.038
G-025	21	0.7432	-	-	46.0	69.0	151.5	177.0	1.2	81.6	93.4	87.5	13.351	22.175	14.614	9.159	12.886	21.026	6.791

NA - Número da Amostra

AEAC - Álcool Etilíco Anidro Combustível

DR - Densidade Relativa

PVR - Pressão de Vapor Reid

Tabela A.3 – Propriedades e composições PIANOx para gasolinas comerciais utilizadas neste estudo (continuação).

ORIGEM	CARACTERIZAÇÃO POR MÉTODOS PRIMÁRIOS												CROMATOGRAFIA GASOSA RESUMIDA (%M/M)						
	ABNT/ASTM			DESTILAÇÃO ASTM (D86)						MOTOR ASTM									
NA	AEAC	DR	PVR	PIE	10%	50%	90%	PFE	RES	MON	RON	IAD	P	I	A	N	O	Ox	NI
G-026	21	0.7458	-	-	48.0	70.0	163.0	201.5	1.0	82.0	95.5	88.8	10.062	23.061	11.689	8.282	15.645	22.151	9.111
G-027	26	0.7416	-	-	51.0	72.0	165.0	202.0	1.4	82.9	97.5	90.2	6.468	19.367	14.770	6.839	17.200	26.204	9.151
G-028	21	0.7426	-	-	47.0	70.0	146.5	16.0	1.3	82.2	95.0	88.6	12.574	22.337	9.803	8.501	13.690	25.852	7.241
G-029	21	0.7490	-	-	49.0	70.5	170.0	205.5	1.3	82.6	96.2	89.4	6.632	19.050	16.354	7.151	16.388	23.124	11.305
G-030	21	0.7477	-	-	49.0	70.0	167.0	206.0	1.2	82.3	95.7	89.0	8.463	23.077	11.422	7.298	16.971	23.486	9.284
G-031	20	0.7401	-	-	48.0	69.5	154.0	195.0	1.3	82.0	94.4	88.2	13.169	20.162	14.066	9.809	12.056	23.566	7.174
G-032	20	0.7398	-	-	48.0	69.0	156.0	196.0	1.4	81.7	94.4	88.1	13.573	19.332	13.122	9.037	13.462	24.659	6.819
G-033	21	0.7522	-	-	51.5	71.5	170.0	205.0	1.3	82.1	96.3	89.2	6.742	19.008	16.682	7.160	16.480	22.356	11.571
G-034	21	0.7407	-	-	48.0	70.0	155.0	197.0	1.2	82.0	94.3	88.2	12.931	20.954	14.324	9.681	11.789	23.778	6.549
G-035	21	0.7423	-	-	49.0	70.0	157.0	200.0	1.3	82.0	94.8	88.4	12.430	19.626	14.466	9.296	14.164	22.040	7.980
G-036	20	0.7421	-	-	49.0	70.0	158.0	199.5	1.4	81.9	94.6	88.3	12.581	23.748	10.692	6.982	14.499	23.746	7.753
G-037	21	0.7414	-	-	50.0	70.0	158.0	197.0	1.3	82.0	94.6	88.3	13.082	20.928	14.012	8.851	13.864	21.734	7.530
G-038	21	0.7464	-	-	50.0	70.0	164.5	205.0	1.3	82.0	95.7	88.9	9.621	19.317	15.362	8.233	15.394	22.169	9.906
G-039	21	0.7501	-	-	50.0	71.0	169.0	207.5	1.3	82.4	96.0	89.2	8.066	19.191	15.746	7.314	17.214	22.272	10.200
G-040	20	0.7445	-	-	50.0	71.0	168.5	205.0	1.3	82.3	95.8	89.1	7.771	19.205	15.559	7.387	17.081	22.826	10.175
G-151	24	0.7476	62.4		52.5	71.5	164.0	201.0	1.3	-	-	-	8.039	21.737	12.136	6.428	16.237	23.645	11.788
G-152	24	0.7512	58.6		53.5	72.5	165.5	205.0	1.0	-	-	-	8.868	22.243	12.831	6.848	15.192	24.044	9.973
G-153	25	0.7535	56.6		55.0	73.0	169.5	202.5	1.2	-	-	-	6.629	21.125	14.349	5.936	17.377	24.580	10.021
G-154	24	0.7513			55.0	73.0	170.0	201.0	1.4	-	-	-	8.292	22.334	12.759	6.647	16.135	24.246	9.599
G-155	25	0.7524	57.2		54.0	72.5	165.0	200.0	1.0	-	-	-	10.410	20.504	14.049	7.063	14.203	23.994	9.776
G-156	24	0.7514	58.3		53.5	72.0	165.0	199.0	1.3	-	-	-	7.852	22.544	13.569	6.551	15.982	23.764	9.744
G-157	24	0.7484	57.1		52.5	71.5	164.0	198.5	1.3	-	-	-	8.645	23.182	12.792	6.915	15.324	24.495	8.663
G-158	25	0.7508	83.0		53.5	72.5	166.0	201.0	1.1	-	-	-	8.820	23.041	12.026	6.713	15.756	25.295	8.356
G-159	24	0.7479	59.5		54.0	71.5	165.0	199.0	1.2	-	-	-	6.662	23.685	12.551	6.160	17.680	24.373	8.896
G-160	24	0.7518	55.8		54.0	72.5	168.0	204.0	1.3	-	-	-	10.458	23.031	12.129	7.127	14.072	24.532	8.655

NA - Número da Amostra

AEAC - Álcool Etilíco Anidro Combustível

DR - Densidade Relativa

PVR - Pressão de Vapor Reid

Tabela A.3 – Propriedades e composições PIANOx para gasolinas comerciais utilizadas neste estudo (continuação).

ORIGEM	CARACTERIZAÇÃO POR MÉTODOS PRIMÁRIOS												CROMATOGRAFIA GASOSA RESUMIDA (%M/M)						
	ABNT/ASTM			DESTILAÇÃO ASTM (D86)						MOTOR ASTM									
NA	AEAC	DR	PVR	PIE	10%	50%	90%	PFE	RES	MON	RON	IAD	P	I	A	N	O	Ox	NI
G-161	25	0.7513	58.2		53.5	72.0	163.5	199.0	1.0	-	-	-	7.862	22.687	13.280	6.562	16.461	24.281	8.874
G-162	25	0.7520	55.3		54.0	72.0	164.5	199.5	1.2	-	-	-	10.253	22.316	12.866	7.009	13.765	23.749	10.022
G-163	25	0.7513	56.9		54.5	72.0	165.5	200.5	1.2	-	-	-	7.491	22.803	12.070	6.609	15.558	24.961	10.517
G-164	25	0.7499	60.2		55.5	72.5	167.5	200.0	1.3	-	-	-	8.746	22.822	12.789	6.818	15.564	24.616	8.655
G-165	25	0.7520	55.7		52.5	72.0	167.0	200.0	1.1	-	-	-	10.391	22.414	11.969	6.988	13.593	24.379	10.250
G-166	25	0.7501	58.9		54.5	72.0	167.0	201.0	1.2	-	-	-	6.430	21.961	13.059	5.849	17.934	24.363	10.453
G-167	25	0.7513	58.6		54.5	72.0	166.0	202.0	1.1	-	-	-	7.442	22.099	13.059	6.367	16.386	24.281	10.376
G-168	25	0.7505	58.5		53.5	72.0	166.0	200.5	1.1	-	-	-	7.067	21.820	13.472	6.281	17.087	24.682	9.605
G-169	24	0.7484	59.3		53.5	72.0	163.5	198.0	1.1	-	-	-	6.860	22.676	13.168	6.193	17.621	24.196	9.298
G-171	25	0.7534	58.2		54.5	73.0	168.5	203.0	1.0	-	-	-	8.948	22.769	12.592	6.849	15.748	24.425	8.679
G-172	24	0.7521	59.0		55.0	72.0	167.0	205.0	0.7	-	-	-	6.826	21.898	13.228	5.910	18.087	24.784	9.272
G-173	24	0.7490	58.8		53.0	72.0	165.0	201.0	1.2	-	-	-	6.724	22.806	12.941	5.926	17.514	24.465	9.633
G-174	25	0.7513	57.5		55.0	73.0	168.0	206.0	1.0	-	-	-	7.266	22.182	13.317	6.266	17.051	24.673	9.256
G-175	24	0.7505	57.5		54.0	72.0	164.0	200.0	1.2	-	-	-	8.270	22.626	13.112	6.870	16.238	24.204	8.690
G-176	24	0.7514	57.7		53.5	73.0	168.0	200.0	1.1	-	-	-	7.841	22.814	13.319	6.561	16.623	24.460	8.353
G-177	25	0.7515	57.6		54.0	73.0	170.0	201.0	1.1	-	-	-	7.199	21.720	13.253	6.092	17.341	24.487	9.950
G-178	25	0.7517	59.3		54.0	72.5	166.5	202.0	1.1	-	-	-	6.928	22.639	13.461	6.195	17.591	24.769	8.423
G-181	25	0.7505	57.7		55.0	72.0	164.5	203.0	0.8	-	-	-	7.106	21.485	12.243	6.697	17.994	24.387	10.102
G-182	25	0.7504	58.5		54.0	72.0	164.5	202.0	1.0	-	-	-	7.155	22.526	13.450	6.293	17.525	24.858	8.203
G-183	25	0.7506	57.5		54.0	71.5	166.5	197.0	1.2	-	-	-	6.197	22.296	12.880	6.311	18.741	24.801	8.783

NA - Número da Amostra

AEAC - Álcool Etilíco Anidro Combustível

DR - Densidade Relativa

PVR - Pressão de Vapor Reid

APÊNDICE B

CÓDIGO-FONTE DA ROTINA MATLAB®

```

%%%%%%%%%%
%
%                               Program GCMRNA                               %
%
%                               Created by Hugo L. B. Buarque on 10/12/2004      %
%                               Last Modified on 08/02/2006                      %
%
%%%%%%%%%%

clear %limpa o conteudo do Workspace do MATLAB
clc; %limpa o Command Window do MATLAB

%***** Parametros de entrada *****%
beep on; %ativa emissao de sons
maxnos=2; %determina o numero maximo de nos ocultos da RNA
maxiter=10000; %determina o numero maximo de iteracoes de treinamento
tentativas=30; %numero de tentativas de ajuste da RNA
validacoes=3; %determina o numero de validacoes cruzadas
arquivoin='d:\Hugo Buarque\MONCGMRNA.txt'; %nome do arquivo de dados
arquivooout='d:\Hugo Buarque\MONCGMRNA1.dat'; %nome do arquivo de saida
%*****

%***** Padroes de Entrada *****%
otarg=load(arquivoin,'-ascii'); %lendo todo o conjunto de dados
maxt=max(otarg(:,1:1)); %valor maximo da propriedade
mint=min(otarg(:,1:1)); %valor minimo da propriedade
otarg(:,1:1)=otarg(:,1:1)/maxt; %normaliza o valor da propriedade
%*****

%***** Inicializando variaveis *****%
R_RLM=[]; %criando matriz de resultados RLM
R_RNA=[]; %criando matriz de resultados RNA
b=[];
treinf=[]; %criando matriz de dados de treinamento da RNA
validf=[]; %criando matriz de dados de validação da RNA
testef=[]; %criando matriz de dados de teste da RNA
valida = 1; %inicializando indicador valida
%*****

disp('Iniciando regressoes...');
while valida <= validacoes; %realiza nova validação ate condição satisfeita

MSEi = mse(otarg(:,1:1)); %calcula um valor para o MSE inicial

%***** Divide aleatoriamente os dados em series de *****%
%***** treinamento (targv), validação (targv) e teste (targt) *****%

temp = size(otarg,1); %atribui a variavel temp o
per=randperm(temp); %cria uma permutação aleatoria de inteiros
targt=[]; targv=[]; %cria os vetores vazios targt e targv

for i=1:fix(0.15*temp);
    targt=[targt; otarg(per(i):per(i,:))];
end;

for i=1+fix(0.15*temp):fix(0.15*temp)+fix(0.20*temp);
    targv=[targv; otarg(per(i):per(i,:))];
end;

per(:,1+fix(0.15*temp)+fix(0.20*temp):size(per,2))=[];
per=sort(per);
targ = otarg;
for i=1:fix(0.15*temp) + fix(0.20*temp);
    targ(per(i)-i+1:per(i)-i+1,:)=[];
end;

```

Figura B.1 – Código-fonte da rotina de treinamento e avaliação das RNA testadas.

```

clear temp per %remove temp e per da memoria
%*****%
%***** Inputing Patterns
inp=targ;
inp(:,1:1)=[];
targ(:,2:size(targ,2))=[];
inpv=targv;
inpv(:,1:1)=[];
targv(:,2:size(targv,2))=[];
val.P=inpv';
val.T=targv';

inpt=targ;
inpt(:,1:1)=[];
targt(:,2:size(targt,2))=[];
test.P=inpt';
test.T=targt';

%*****

%***** Regressao Multipla Linear *****%

a = [inp;inpv][targ;targv]; %determina o vetor dos coeficientes da RLM

N = [size([targ;targv],1); size(targt,1)];
Eabs = maxt*[mae([targ;targv] - [inp;inpv]*a); mae(targt - inpt*a)];
Erel = mean(abs([targ;targv] - [inp;inpv]*a)./[targ;targv]);
Erel = 100*[Erel; mean(abs(targt - inpt*a)./targt)];
Emax = max(abs([targ;targv] - [inp;inpv]*a)./[targ;targv]);
Emax = 100*[Emax; max(abs(targt - inpt*a)./targt)];

S = sqrt(sse(maxt*([targ;targv] - [inp;inpv]*a))/size([targ;targv],1));
S = [S; sqrt(sse(maxt*(targt - inpt*a))/size(targt,1))];

R_RLM = [R_RLM; Eabs Erel Emax S];

%*****%

for j=1:3;

switch j
case 1
HF = 'logsig';
case 2
HF = 'tansig';
case 3
HF = 'purelin';
otherwise
error('This is impossible')
end
for l=1:2;
switch l
case 1
OF = 'logsig';
case 2
OF = 'tansig';
case 3
OF = 'purelin';
otherwise
error('This is impossible')
end

for k=1:maxnos;
for i=1:tentativas;

net = newff(minmax(inp'),[k,1],{HF, OF},'traingda');
net = init(net);

```

Figura B.1 – Código-fonte da rotina de treinamento e avaliação das RNA testadas (cont.).


```

net.trainParam.show = NaN;
net.trainParam.epochs = maxiter;
net.trainParam.lr = 10;
net.trainParam.lr_inc = 2;
net.trainParam.lr_dec = 0.5;
net.trainParam.goal = 1e-6;
net.trainParam.min_grad=1.e-15;
net.trainParam.time = 12000;
net.trainParam.max_fail = 15;
net.trainParam.max_perf_inc = 1.02;

[net,tr,t,E]=train(net,inp',targ',[],[],val);

MSEr=tr.perf';
tam = MSEr(size(MSEr,1));
if tam < MSEi
iw=getx(net);
MSEi = tam;
Nit=size(MSEr,1)-1;
HFj = j;
OFj = l;
HFf = HF;
OFf = OF;
HN = k;
Ni=i;
MSEv = tr.vperf(size(tr.vperf,1));
plotperf(tr);
end
end
end
end

net = newff(minmax(inp'),[HN,1],[HFf, OFf],'traingda');
net = setx(net,iw);
[trein] = sim(net,inp');
[valid] = sim(net,val.P);
[teste] = sim(net,test.P);
trein = trein';
valid = valid';
teste = teste';

%***** Estatísticas de Avaliação da RNA

N = [size([targ;targv],1); size(target,1)];
Eabs = maxt*[mae([targ;targv] - [trein;valid]); mae(target - teste)];
Erel = mean(abs([targ;targv] - [trein;valid])./[targ;targv]);
Erel = 100*[Erel; mean(abs(target - teste)./target)];
Emax = max(abs([targ;targv] - [trein;valid])./[targ;targv]);
Emax = 100*[Emax; max(abs(target - teste)./target)];

S = sqrt(sse(maxt*([targ;targv] - [trein;valid]))/size([targ;targv],1));
S = [S; sqrt(sse(maxt*(target - teste))/size(target,1))];

R_RNA = [R_RNA; N [mint; maxt] [HFj; OFj] [HN; Ni] [MSEi; Nit] Eabs Erel Emax S ];
netfunctions = [HFf; OFf];
treinf = [treinf maxt*[targ trein inp*a] inp];
validf = [validf maxt*[targv valid inpv*a] inpv];
testef = [testef maxt*[targt teste inpt*a] inpt];

```

Figura B.1 – Código-fonte da rotina de treinamento e avaliação das RNA testadas (cont.).

```
switch valida;
case 1
    iw1=iw;
    rede1=net;
case 2
    iw2=iw;
    rede2=net;
case 3
    iw3=iw;
    rede3=net;
otherwise
    error('This is impossible');
end;
b=[b maxt*a];

clear N Eabs Erel Emax S HN Nit k a;
clear inp targ val test E t tr tam MSEr MSEi MSEv i j k l Ni;
clear valid trein teste HFn OFn inpv inpt targv targt iw;

disp(valida);
valida = valida + 1;

end;

R = [R_RNA R_RLM];

save(arquivoout,'arquivoin','b','iw1','iw2','iw3','rede1','rede2','rede3','treinf','validf','testef','R');
for i = 1: 500
    beep
    beep
end
clear arquivoin arquivoout netfunctions tentativas validacoes HF HFf OF OFf maxnos valida;
clear otarg mint maxt i R_RNA R_RLM maxiter;
disp('Fim');
```

Figura B.1 – Código-fonte da rotina de treinamento e avaliação das RNA testadas (cont.).

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)