

7. Resultados

As Tabelas 7.1 e 7.2 informam os valores dos erros padrão e dos coeficientes de determinação para os modelos PLS das propriedades estudadas das misturas sintéticas e gasolinas comerciais, respectivamente.

Tabela 7.1 - Raiz quadrada do erro médio padrão de validação / predição (RMSEP) e coeficiente de correlação (r). Sistema misturas sintéticas (MS)

Propriedade	Faixa espectral		Nº de componentes (PC)	Calibração/Validação		Predição	
	Nº de onda (cm ⁻¹)	Nº de variáveis preditoras		RMSEP	r	RMSEP	r
Teor % de n-heptano	(719-879) (2810-3000)	350	5	0,791996	0,963959	0,830106	0,953105
	(668-1105) (2830-3107)	391	8	0,893289	0,953689	0,864699	0,951700
	(798-806) (2864-2970)	57	6	1,367490	0,888951	0,919946	0,946068
	(740-166) (2733-3138)	655	6	0,953120	0,949902	0,879583	0,948017
	(98-3600)	1817	7	1,099068	0,938707	0,803190	0,957788
Teor % de Isooctano	(668-1105) (2830-3107)	714	6	0,661635	0,905949	0,592762	0,817622
	(798-806) (2864-2970)	57	3	0,760071	0,864705	0,843999	0,748036
	(740-166) (2733-3138)	655	6	0,711494	0,892003	0,508909	0,855758
	(98-3600)	1817	7	0,895782	0,845522	0,589276	0,801053
Teor % de Saturados	(98-3600)	1817	6	0,985541	0,983119	1,196204	0,980241
	(740-1666) (2733-3138)	665	8	0,734890	0,990360	0,646120	0,992549
	(668-1105) (2830-3107)	372	9	0,650283	0,992453	1,090826	0,986796
	(630-1105) (2831-3106)	391	9	0,650283	0,992453	1,125810	0,988019
Teor % de Benzeno	(740-1070) (2830-3100)	313	6	0,158921	0,984845	0,154468	0,982511
Teor % de Tolueno	(229-1100) (3000-3120)	515	6	0,363275	0,978745	0,200153	0,994678
Teor % de o-xileno	(509-817) (1056-1220)	247	5	0,3307295	0,946941	0,380183	0,915182
	(509-817)	161	5	0,323397	0,939831	0,483627	0,884456
	(1056-1220)	89	5	0,747641	0,620324	0,528298	0,733655

Tabela 7.1 (Continuação...)

Teor % de m-xileno	(509-817) (1056-1220)	247	5	0,317973	0,936892	0,206329	0,972188
	(509-817)	161	5	0,310862	0,935356	0,210909	0,976393
	(1056-1220)	89	5	0,898493	0,041414	0,866787	-0,018006
Teor % de p-xileno	(509-817) (1056-1220)	247	6	0,564148	0,808417	0,516745	0,737504
	(509-817)	161	5	0,939132	0,365358	0,516745	0,737504
	(1056-1220)	89	3	0,593787	0,774791	0,326302	0,802745
	(98-532) (730-1220)	481	6	0,452117	0,880193	0,274638	0,889606
Teor % de Aromáticos	(673-1670) (2800-3199)	726	7	0,534477	0,979677	1,003901	0,939020
Teor % de Ciclo-hexano	(798-802) (2864-2969)	59	5	0,754318	0,992357	0,619083	0,991575
Teor % de Ciclo-hexeno	(740-166) (2785-3138)	665	4	0,541102	0,988293	0,550775	0,974578
Teor % de Etanol v/v	(829-1529) (2769-3085)	529	7	0,587911	0,985233	0,600688	0,983006

Tabela 7.2 - Raiz quadrada do erro médio padrão de validação / predição (RMSEP) e coeficiente de correlação (r). Sistema gasolinas comerciais (GC)

Propriedade	Faixa espectral		Nº de componentes (PC)	Calibração/Validação		Predição	
	Nº de onda (cm ⁻¹)	Nº de variáveis preditoras		RMSEP	r	RMSEP	r
Teor % de Benzeno	(98-3600)	1817	4	0,016487		0,016487	0,957469
	(740-1070) (2830-3100)	312	5	0,027627	0,936397	0,038849	0,834856
Teor % de Aromáticos	(98-3600)	1817	6	0,605766		1,095654	0,916348
	(673-1670) (2800- 3200)	726	6	0,522101	0,961741	0,690070	0,943970
Teor % de Saturados	(98-3600)	1817	4	2,020242		2,532300	0,418756
	(740-1666) (2629-3137)	745	3	2,047010			
Teor % de Olefinas	(98-3600)	1817	2	1,939880			
	(720-1700) (2749-3100)	692	2	1,89		2,009135	0,696492
	(740-1070) (2830-3100)	313	2	1,968175	0,684348	2,062816	0,675895
MON	98-3600	1817	4	0,374961			
	(700-1700) (2800-3132)	691	4	0,353968		0,386149	0,887067
RON	98-3600	1817	4	0,501440			
	(700-1700) (2800-3132)	691	4	0,483129		0,704105	0,526421
Densidade Relativa	98-3600	1817	6	0,001023		0,002582	0,590143
	(700-1700) (2800-3132)	691	7	0,001100	0,867066	0,002480	0,590143

Tabela 7.2 (Continuação)

P.E. inicial	98-3600	1817	4	1,166503	0,357393	1,490012	0,174730
	(700-1700) (2800-3132)	691	5	1,179541	0,271635	1,548701	0,105265
P.E. 10%	98-3600	1817	2	1,089475		0,755665	0,474189
	(700-1700) (2800-3132)	693	2	1,100229		0,851630	0,626641
P.E. 50%	98-3600	1817	4	0,261525	0,832569	0,311057	0,871974
	(700-1700) (2800-3132)	693	4	0,241586	0,857285	0,681903	0,488886
P.E. 90%	98-3600	1817	4	1,905349	0,894075	3,799032	0,754306
	(700-1700) (2800-3132)	693	2	1,885753		3,095781	0,626922
P.E. final	98-3600	1817	5	2,935434	0,796545	4,285563	0,726355
	(700-1700) (2800-3132)	693	5	2,8840878	0,804079	4,2395409	0,701973
Teor % de Etanol v/v	98-3600	1817	8	0,369317	0,799293	0,508346	0,598234
	(820-1068)	131	4	0,513812	0,505017	0,478243	0,790017
	(873-895) (997-1010) (1023-1036)	27	3	0,471808	0,584074	0,494481	0,665082
Teor % de Etanol irox	(98-3600)	1817	6	0,568214	0,846444	0,579588	0,906150
	(820-1068)	643	6	0,579588	0,831562	0,572529	0,870527
	(873-895) (997-1010) (1023-1036)	27					
Teor % de Etanol em Massa	(98-3600)	1817	8	0,436429	0,777205	0,541484	0,617936
	(830-1529) (2769-3085)	529	9	0,416212	0,796925	0,603877	0,606742

7.1. Misturas sintéticas

A Tabela 7.1 indica que os erros padrão para todas as propriedades estudadas são compatíveis com aqueles dos métodos de referências. As correlações entre respostas preditas e de referência, em geral, são boas (maiores que 90%) excetuando o caso do isooctano que a correlação é da ordem de 80%.

Nas misturas sintéticas os valores de referência são porcentagens em massa obtidas através de pesagens em balança eletrônica de três casas decimais.

Os melhores resultados obtido pela modelagem PLS dos hidrocarbonetos saturados, envolveram os erros médios de predição (Tabela 7.1) a seguir:

- teor % n-heptano $\pm 0,833$ usando cinco componentes principais e erro relativo de 5,54%; Teor % de isooctano $\pm 0,811$ usando seis componentes principais e erro relativo de 7,00%; Teor % de ciclo-hexano $\pm 0,92$ usando cinco componentes principais e erro relativo de 9,16%; Teor % de saturados $\pm 1,091$ usando nove componentes principais e erro relativo de 2,95%. Desses hidrocarbonetos, o isooctano foi o que apresentou maiores problemas de ajuste linear (Figuras 7.1.2a,b,c – 7.1.5 a,b,c)

No caso dos hidrocarbonetos aromáticos a modelagem PLS envolveram os erros médios de predição apresentados (Tabela 7.1) a seguir:

- Teor % de benzeno $\pm 0,154$ usando seis componentes principais e erro relativo de 14,45%; Teor % de tolueno $\pm 0,200$ usando seis componentes principais e erro relativo de 5,84%
- Teor % de o-xileno $\pm 0,380$ usando cinco componentes principais e erro relativo de 10,50%
- Teor % de m-xileno $\pm 0,206$ usando cinco componentes principais e erro relativo de 10,73%
- Teor % de aromáticos $\pm 1,004$ usando sete componentes principais e erro relativo de 8,25%

Para esses hidrocarbonetos, o ajuste linear foi bom de acordo com as Figuras 7.1.7 a,b,c – 7.1.12 a,b,c.

Nas misturas sintéticas, o único hidrocarboneto insaturado (olefínico) foi o ciclo-hexeno que foi modelado usando quatro componentes principais, apresentando resultado médio para predição de teor % de ciclo-hexeno $\pm 0,551$ e erro relativo de 2,58%.

O ajuste linear apresentou bom resultado como indica a Figura 7.1.4 a,b,c.

O teor % em volume de etanol apresentou um bom ajuste linear pelo PLS usando-se sete componentes principais e erro de teor % de etanol $\pm 0,593$ e erro relativo de 2,49%.

7. Resultados

Os erros relativos foram calculados considerando o RMSEP e o valor médio de referência da propriedade. A Figura 7.1.1 a,b,c, indica as três etapas de modelagem do etanol nas misturas sintéticas.

Nos apêndices B e C, são apresentados os resultados Shapiro-Wilk (programa R) sobre a distribuição normal dos resíduos da modelagem PLS de cada propriedade. Os valores da estatística W, existem no intervalo de 0 a 1 e quanto mais próximos de 1 mais característica é a distribuição normal dos resíduos, condicional ao resultado do p-valor, que no presente estudo foi fixado em 0,02 ou 2%. O p-valor apresentado é a probabilidade de cometer o erro tipo I que é rejeitar a hipótese nula (H_0), que no caso é: “a distribuição dos resíduos obedecem a uma distribuição normal”.

No estudo das misturas todas as distribuições de resíduos foram normais, sendo o ajuste pelo PLS uma técnica adequada para a caracterização quantitativa das propriedades em estudo.

7.1.1

Teor % de etanol

As Figuras 7.1.1a, 7.1.1.b e 7.1.1.c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição, respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 7 componentes principais, nas regiões espectrais $(829-1529)\text{cm}^{-1}$ e $(2769-3085)\text{cm}^{-1}$, com 529 variáveis preditoras

7.1.2

Teor % de n-heptano

As Figuras 7.1.2.a, 7.1.2.b e 7.1.2.c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para

esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 7 componentes principais, na região espectral (98-3600) cm^{-1} , com 1817 variáveis preditoras.

7.1.3

Teor % de isooctano

As Figuras 7.1.3a, 7.1.3.b e 7.1.3.c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 6 componentes principais, nas regiões espectrais (668-1105) cm^{-1} e (2830-3107) cm^{-1} , com 714 variáveis preditoras.

7.1.4

Teor % de ciclo-hexano

As Figuras 7.1.4a, 7.1.4.b e 7.1.4.c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 5 componentes principais, nas regiões espectrais de (798-802) cm^{-1} e (2864-2969) cm^{-1} , com 59 variáveis preditoras.

7.1.5

Teor % de saturados

As Figuras 7.1.5a, 7.1.5b e 7.1.5.c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 9 componentes principais, nas regiões espectrais (630-1105) cm^{-1} e (2831-3106) cm^{-1} , com 391 variáveis preditoras.

7.1.6

Teor % de ciclo-hexeno

As Figuras 7.1.6a, 7.1.6b e 7.1.6c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 4 componentes principais, nas regiões espectrais (740-166) cm^{-1} e (2769-3085) cm^{-1} , com 665 variáveis preditoras.

7.1.7

Teor % de benzeno

As Figuras 7.1.7a, 7.1.7b e 7.1.7c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado usando-se 6 componentes principais, nas regiões espectrais (740-1070) cm^{-1} e (2830-3100) cm^{-1} , com 313 variáveis preditoras.

7.1.8

Teor % de tolueno

As Figuras 7.1.8a, 7.1.8b e 7.1.8c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 6 componentes principais, nas regiões espectrais (229-1100) cm^{-1} e (2830-3100) cm^{-1} , com 515 variáveis preditoras.

7.1.9

Teor % de p-xileno

As Figuras 7.1.9a, 7.1.9b e 7.1.9c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para

esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 6 componentes principais, nas regiões espectrais (98-532) cm^{-1} e (730-1220) cm^{-1} , com 481 variáveis preditoras.

7.1.10

Teor % de m-xileno

As Figuras 7.1.10a, 7.1.10b e 7.1.10c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 5 componentes principais, na região espectral (509-817) cm^{-1} , com 161 variáveis preditoras.

7.1.11

Teor % de o-xileno

As Figuras 7.1.11a, 7.1.11b e 7.1.11c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 5 componentes principais, nas regiões espectrais (509-817) cm^{-1} e (1056-1220) cm^{-1} , com 247 variáveis preditoras.

7.1.12

Teor % de aromáticos

As Figuras 7.1.12a, 7.1.12b e 7.1.12c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 7 componentes principais, nas regiões espectrais (673-1670) cm^{-1} e (2800-3199) cm^{-1} , com 726 variáveis preditoras.

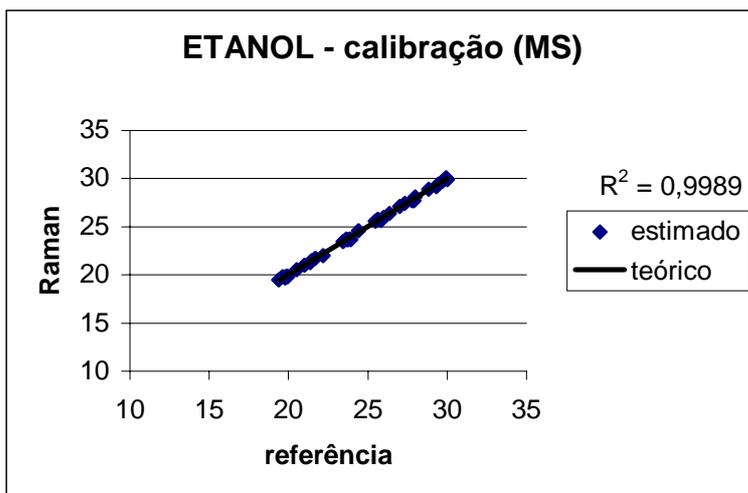


Figura 7.1.1a – Dados relativos à calibração de etanol em misturas sintéticas.

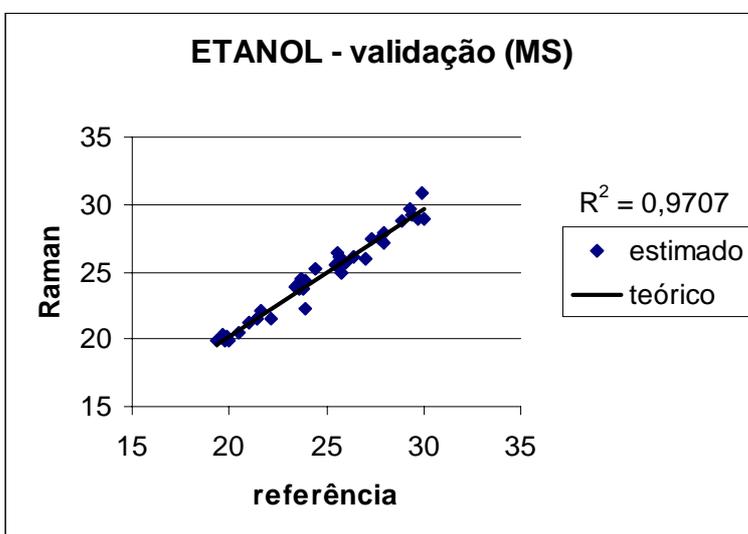


Figura 7.1.1.b – Dados relativos à validação de etanol em misturas sintéticas

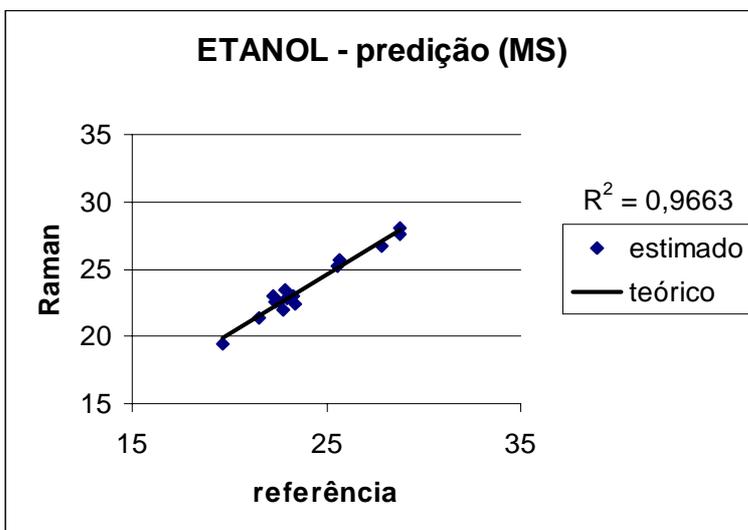


Figura 7.1.1c - Dados relativos à predição de etanol em misturas sintéticas

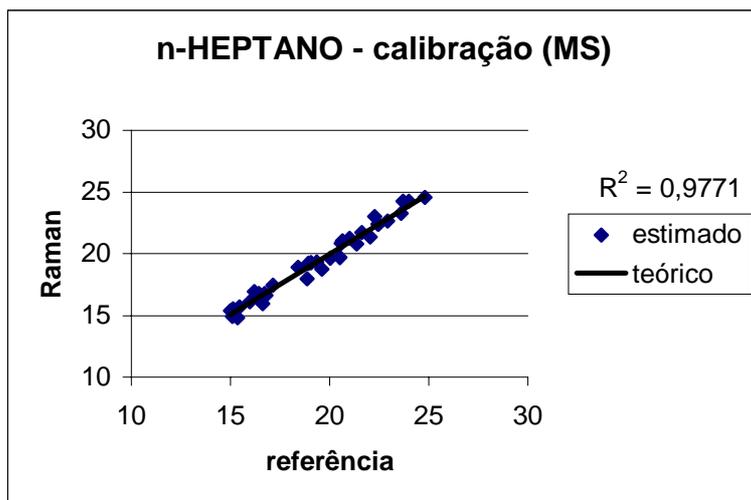


Figura 7.1.2a – Dados relativos à calibração de n-heptano em misturas sintéticas

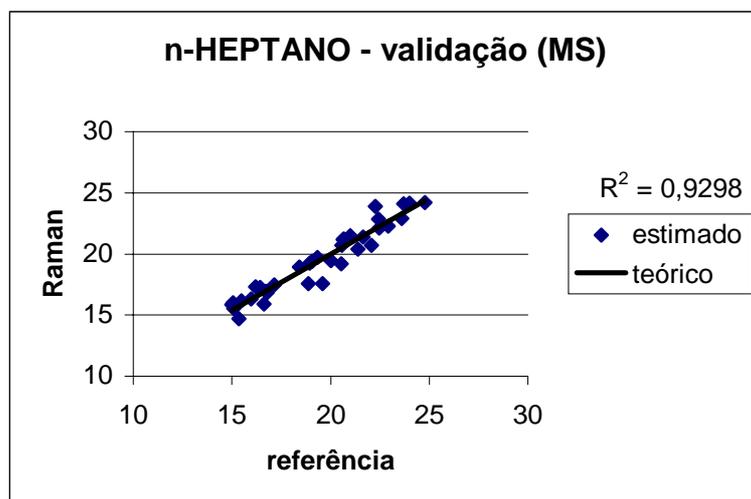


Figura 7.1.2b - Dados relativos à validação de n-heptano em misturas sintéticas

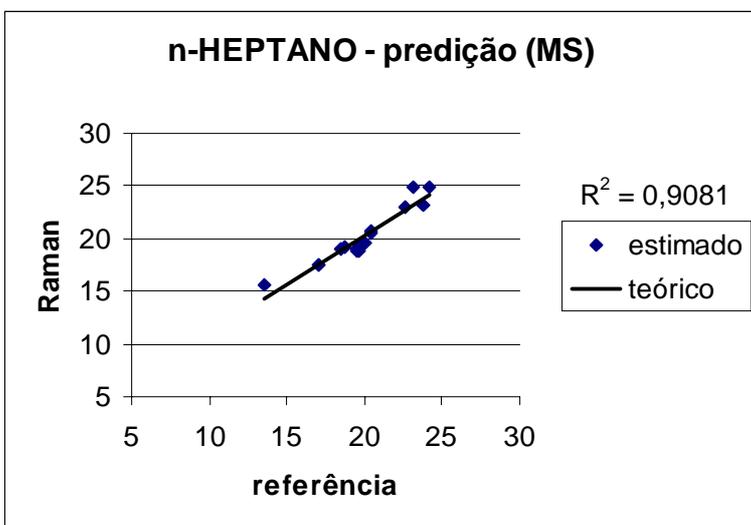


Figura 7.1.2c - Dados relativos à predição de n-heptano em misturas sintéticas

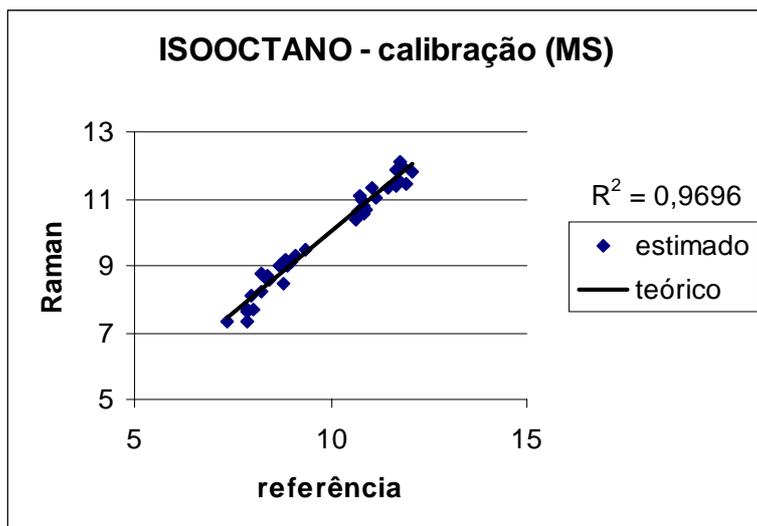


Figura 7.1.3a – Dados relativos à calibração de isooctano em misturas sintéticas

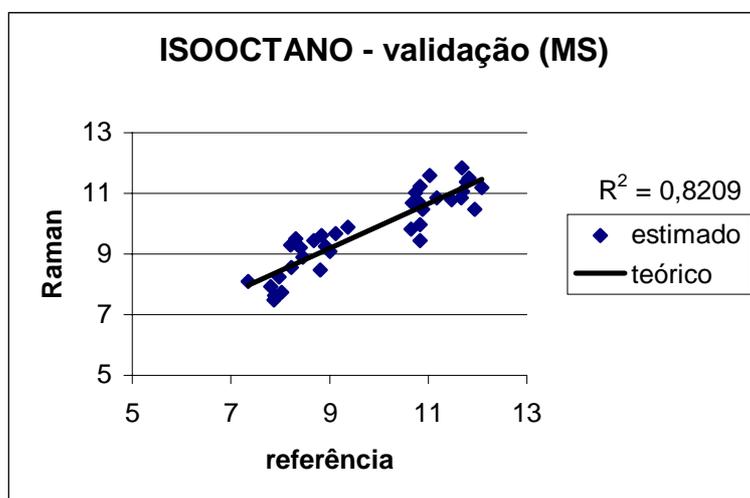


Figura 7.1.3b - Dados relativos à validação de isooctano em misturas sintéticas

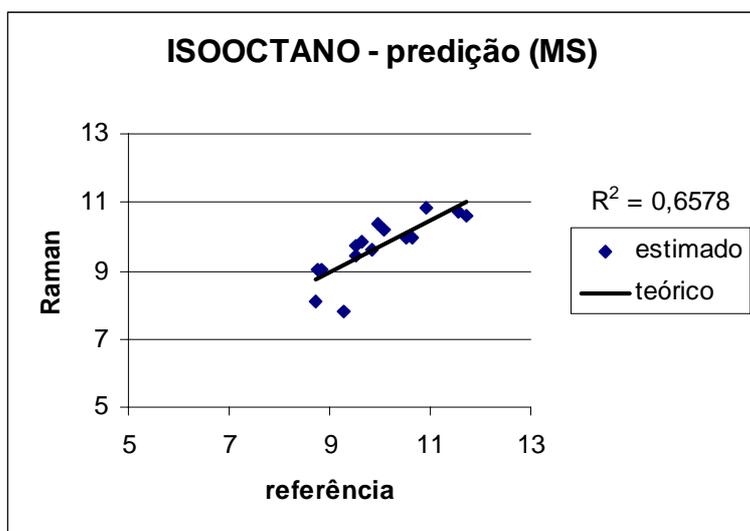


Figura 7.1.3c - Dados relativos à predição de isooctano em misturas sintéticas.

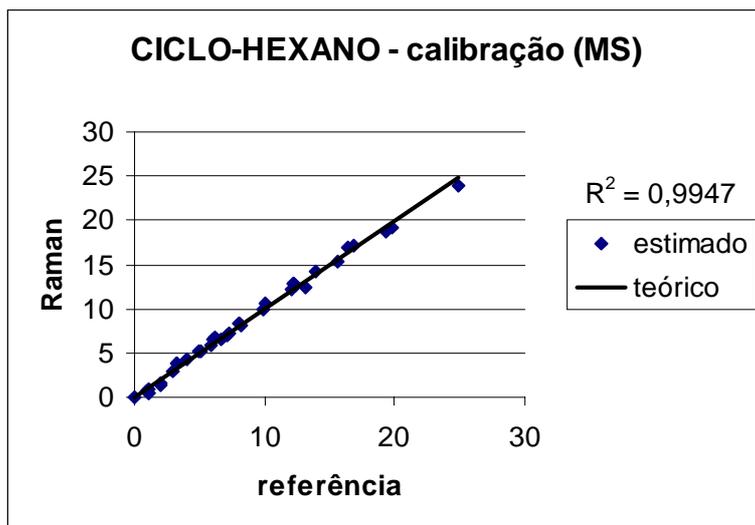


Figura 7.1.4a – Dados relativos à calibração de ciclo-hexano em misturas sintéticas

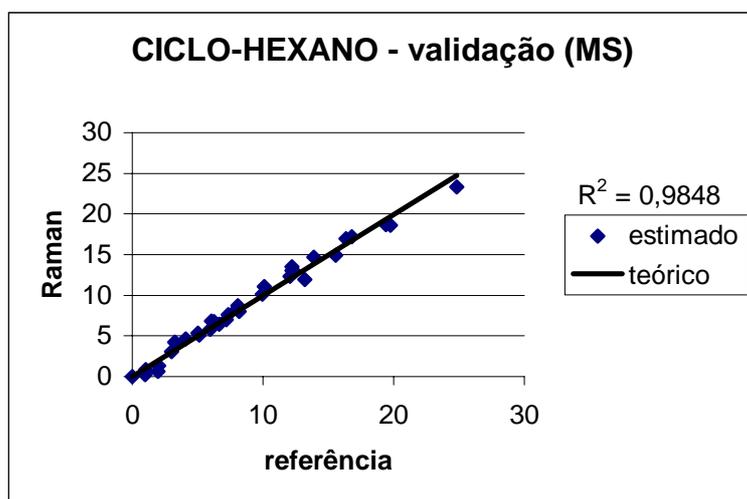


Figura 7.1.4b - Dados relativos à validação de ciclo-hexano em misturas sintéticas

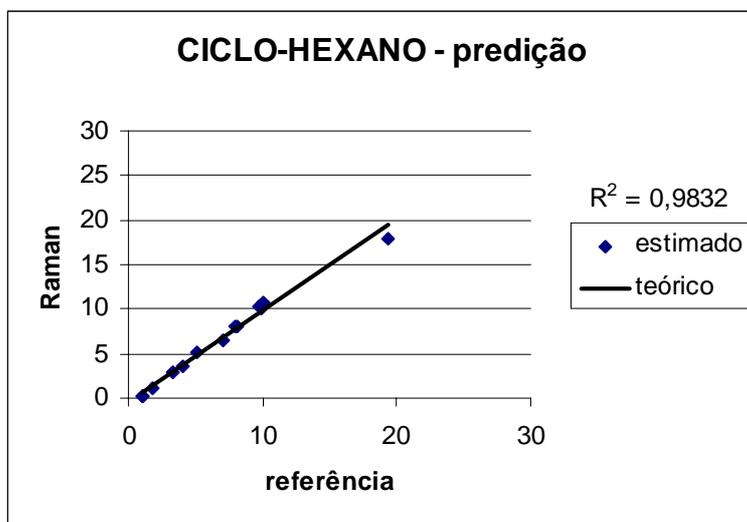


Figura 7.1.4c - Dados relativos à predição de ciclo-hexano em misturas sintéticas.

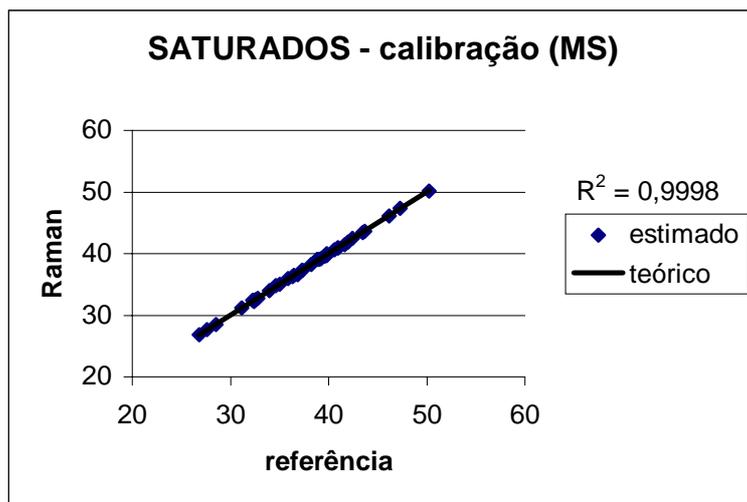


Figura 7.1.5a – Dados relativos à calibração de saturados em misturas sintéticas

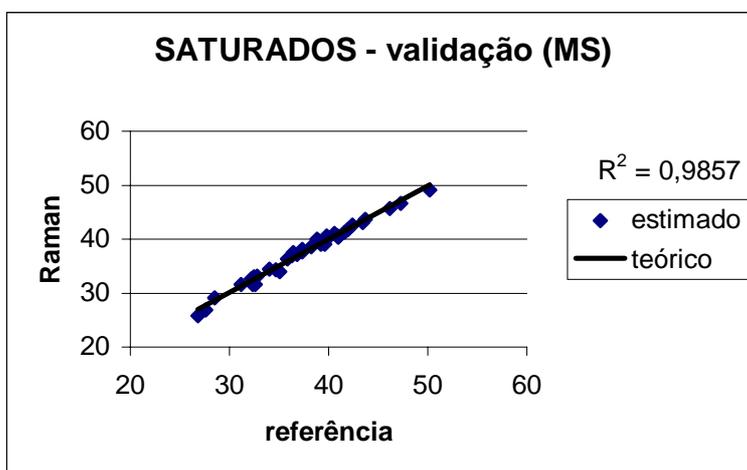


Figura 7.1.5b - Dados relativos à validação de saturados em misturas sintéticas

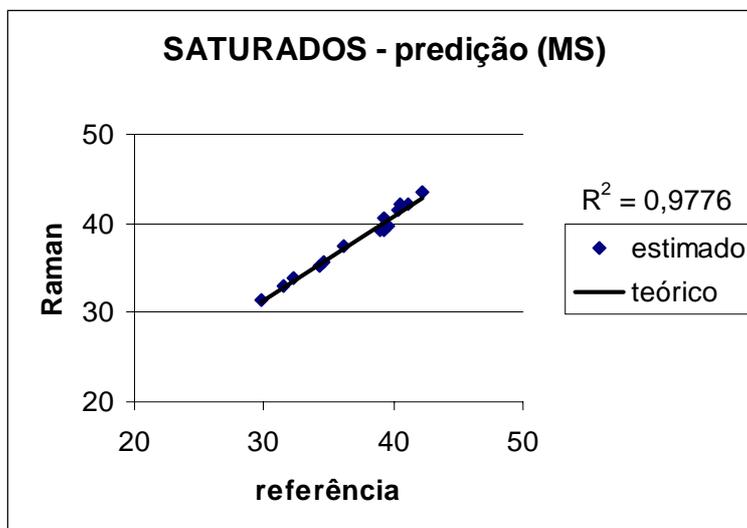


Figura 7.1.5c - Dados relativos à predição de saturados em misturas sintéticas.

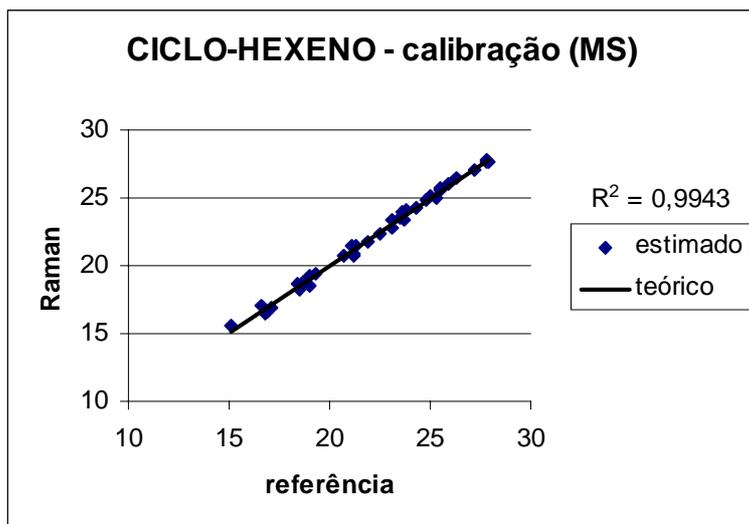


Figura 7.1.6a – Dados relativos à calibração de ciclo-hexeno em misturas sintéticas

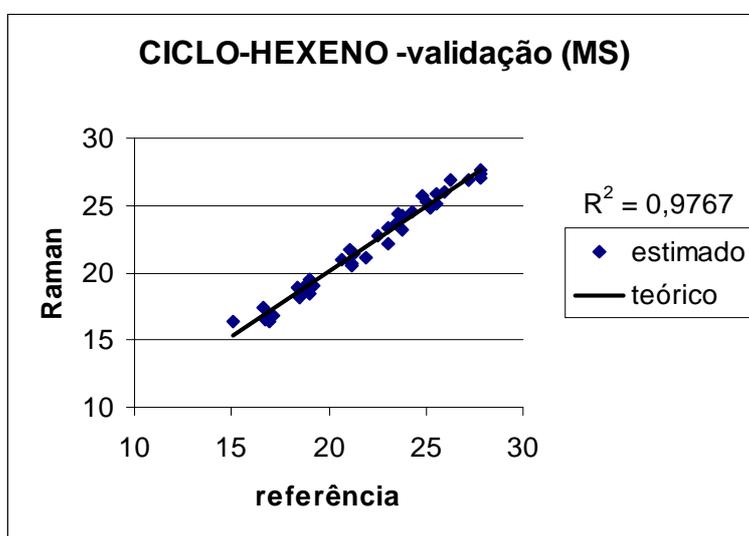


Figura 7.1.6b - Dados relativos à validação de ciclo-hexeno em misturas sintéticas

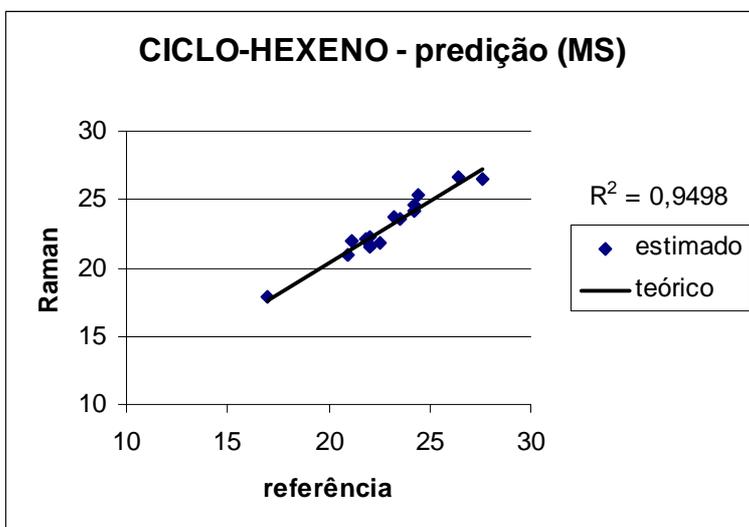


Figura 7.1.6c - Dados relativos à predição de ciclo-hexeno em misturas sintéticas.

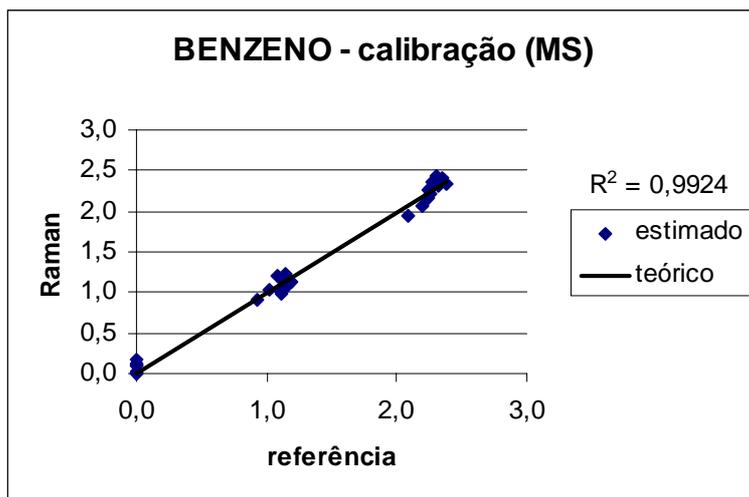


Figura 7.1.7a – Dados relativos à calibração de benzeno em misturas sintéticas

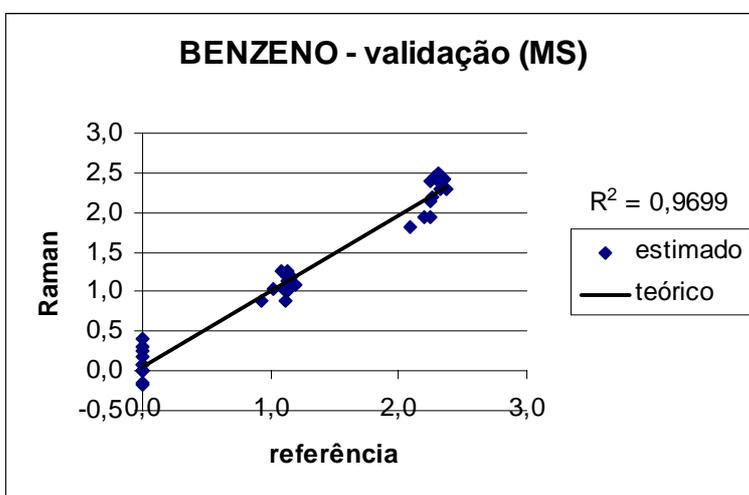


Figura 7.1.7b - Dados relativos à validação de benzeno em misturas sintéticas

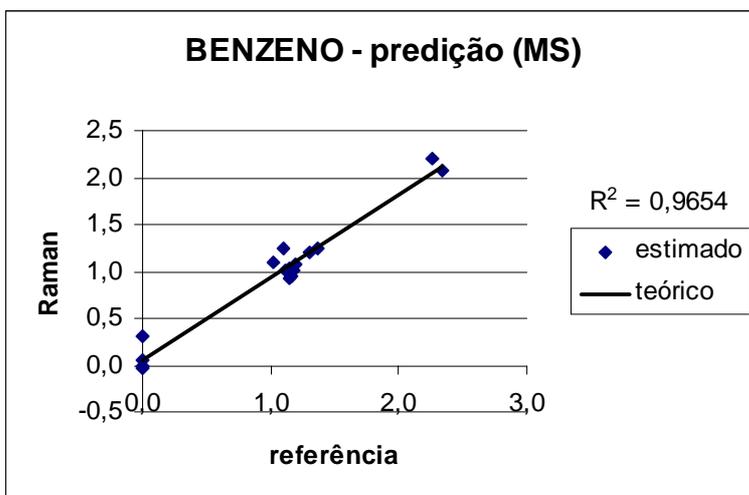


Figura 7.1.7c - Dados relativos à predição de benzeno em misturas sintéticas.

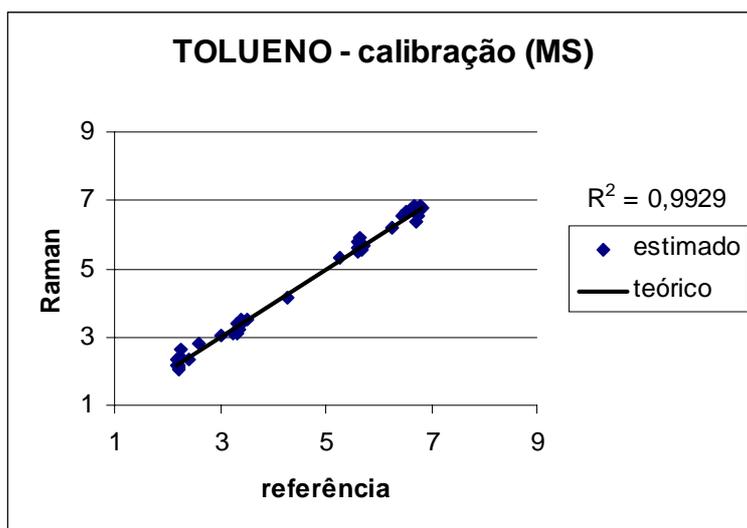


Figura 7.1.8a – Dados relativos à calibração de tolueno em misturas sintéticas

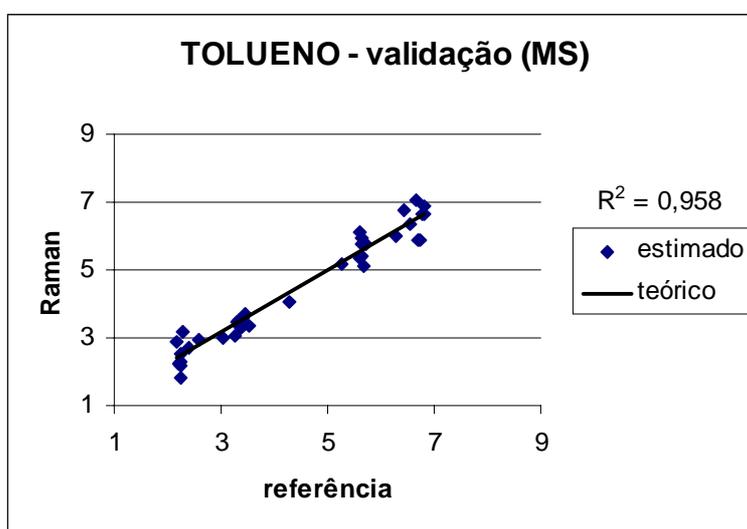


Figura 7.1.8b - Dados relativos à validação de tolueno em misturas sintéticas

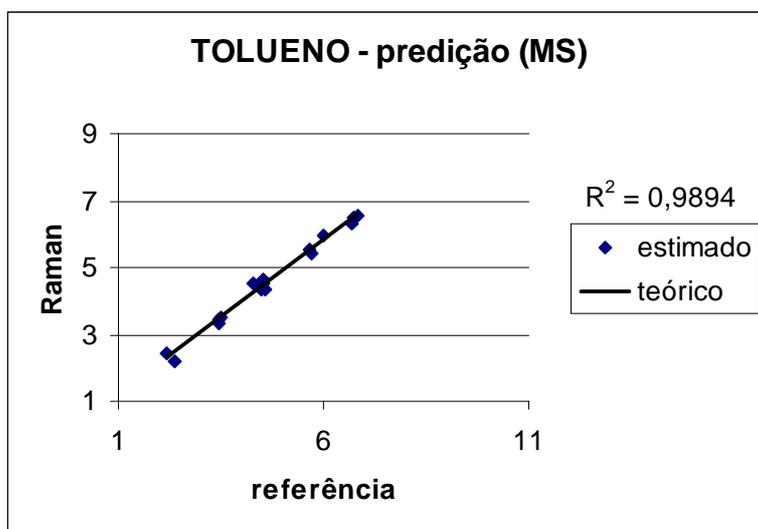


Figura 7.1.8c - Dados relativos à predição de tolueno em misturas sintéticas.

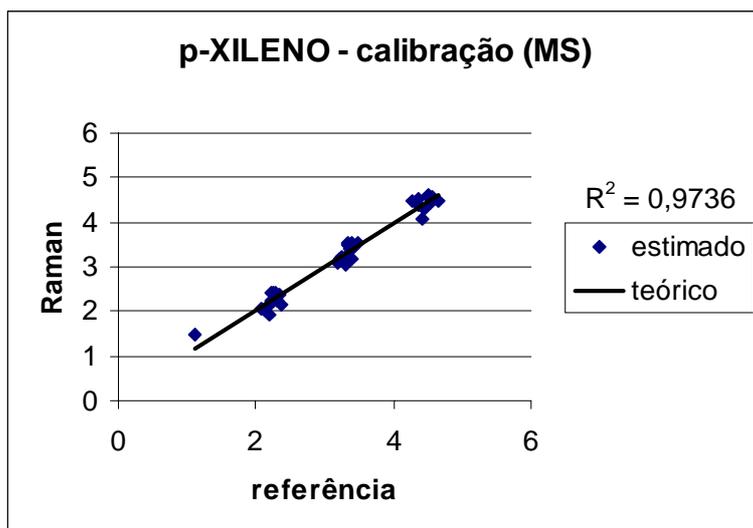


Figura 7.1.9a – Dados relativos à calibração de p-xileno em misturas sintéticas

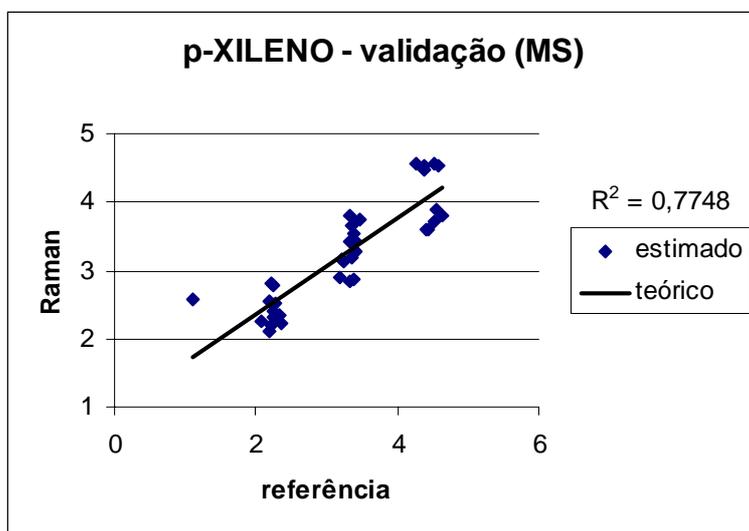


Figura 7.1.9b - Dados relativos à validação de p-xileno em misturas sintéticas

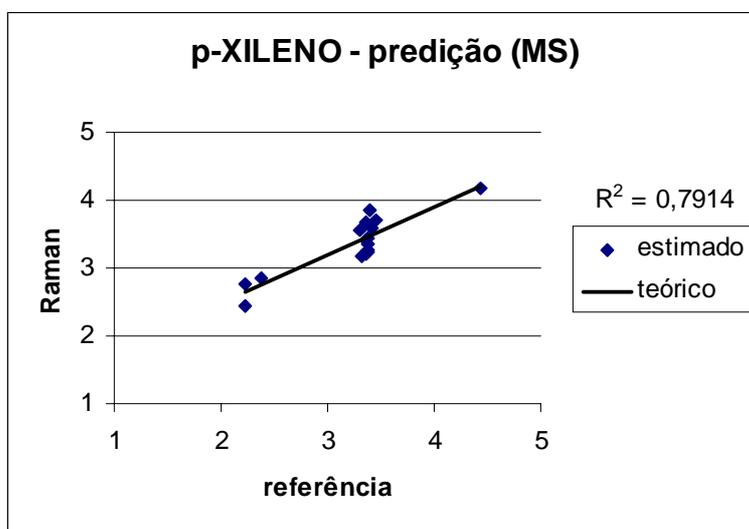


Figura 7.1.9c - Dados relativos à predição de pxileno em misturas sintéticas.

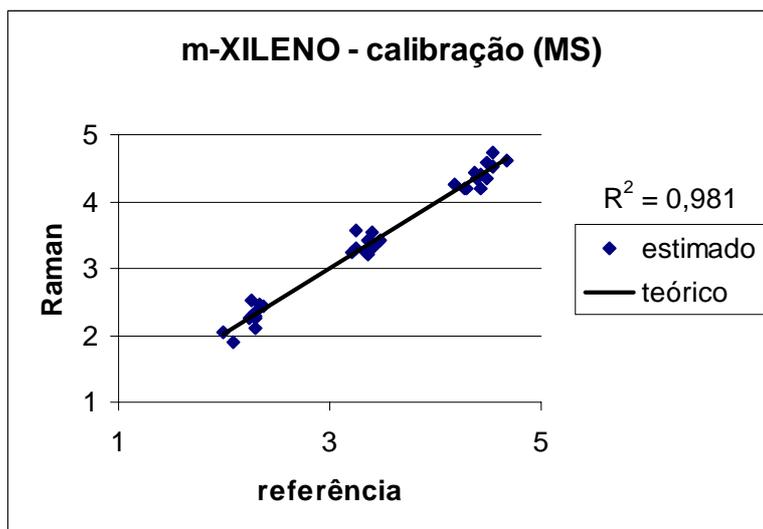


Figura 7.1.10a – Dados relativos à calibração de m-xileno em misturas sintéticas

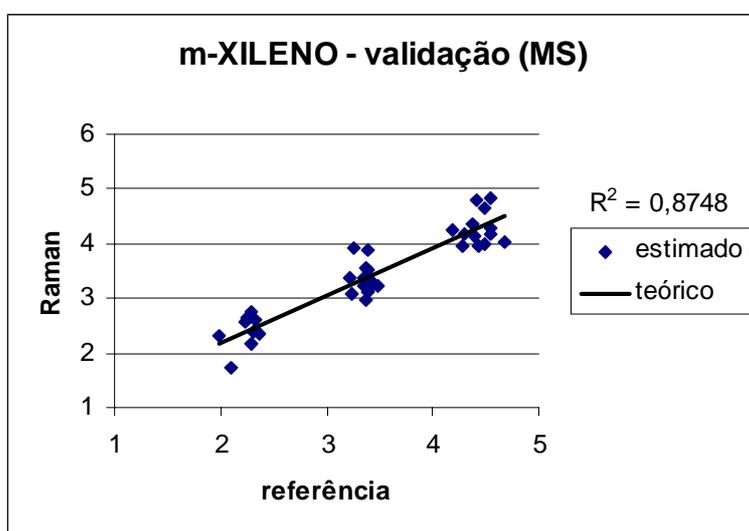


Figura 7.1.10b - Dados relativos à validação de m-xileno em misturas sintéticas

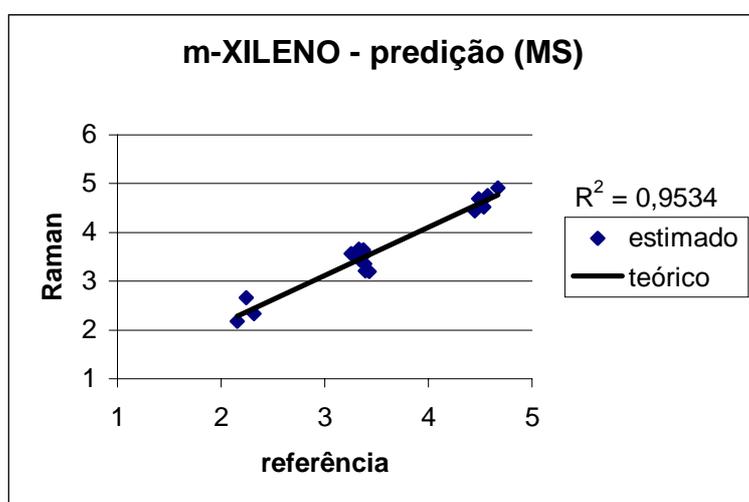


Figura 7.1.10c - Dados relativos à predição de m-xileno em misturas sintéticas.

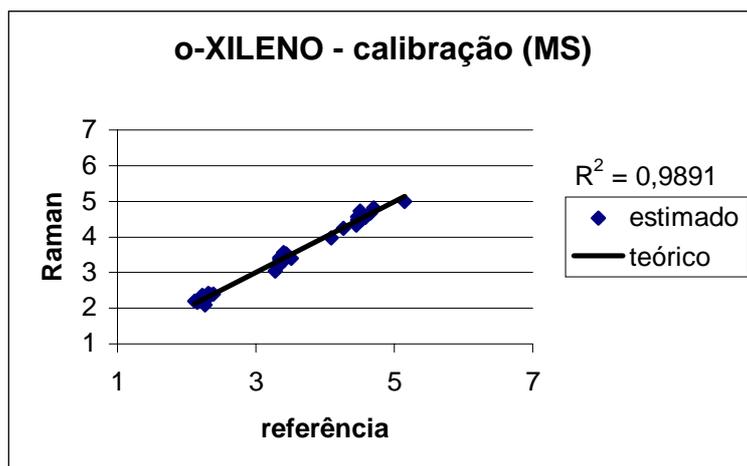


Figura 7.1.11a – Dados relativos à calibração de o-xileno em misturas sintéticas

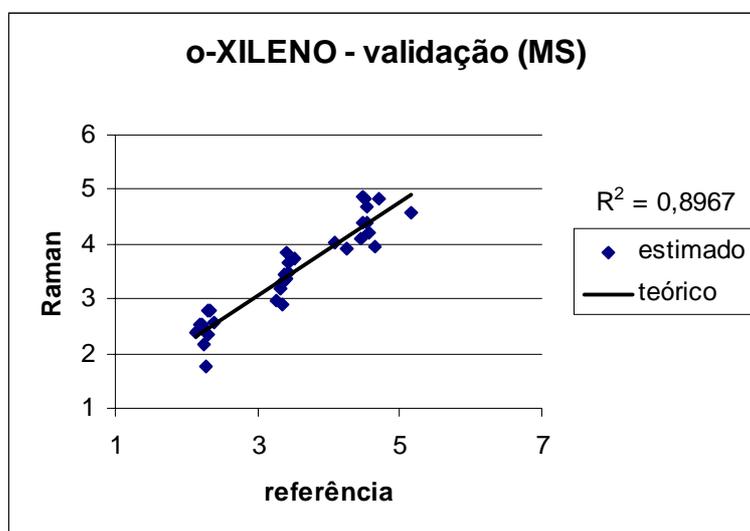


Figura 7.1.11b - Dados relativos à validação do o-xileno em misturas sintéticas

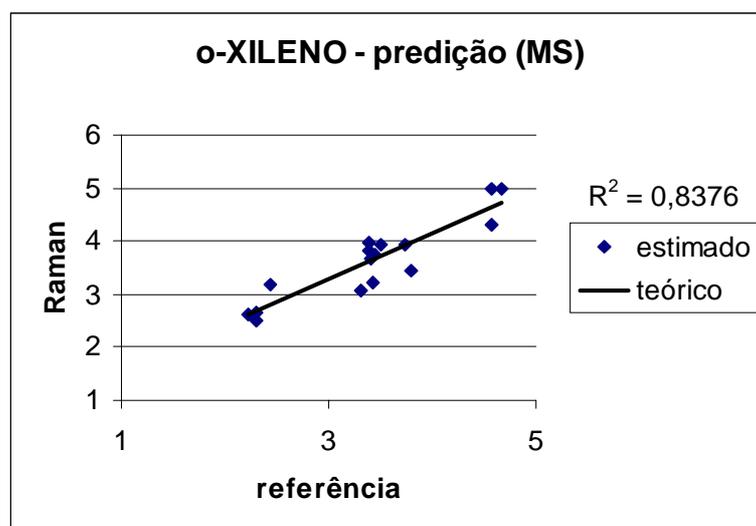


Figura 7.1.11c - Dados relativos à predição de o-xileno em misturas sintéticas.

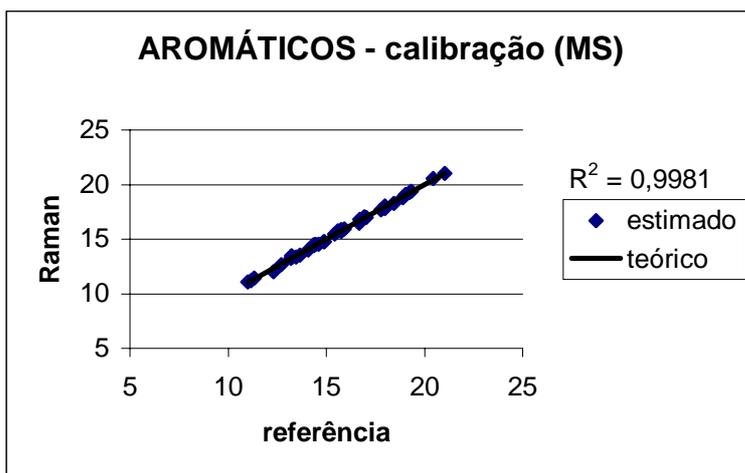


Figura 7.1.12a – Dados relativos à calibração de aromáticos em misturas sintéticas

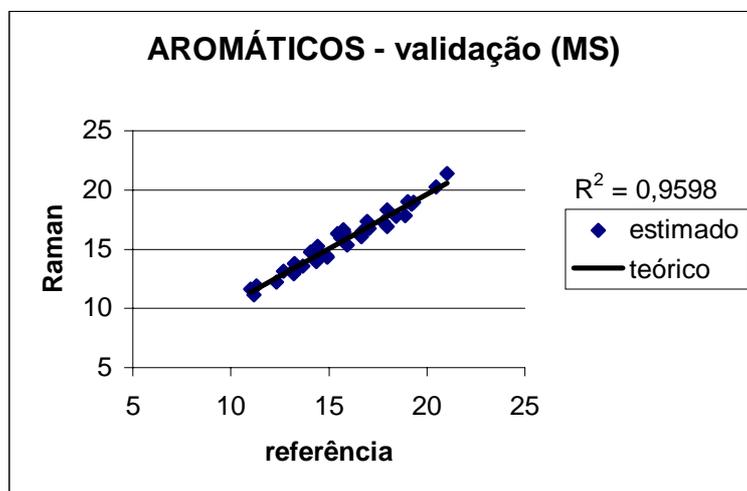


Figura 7.1.12b - Dados relativos à validação de aromáticos em misturas sintéticas

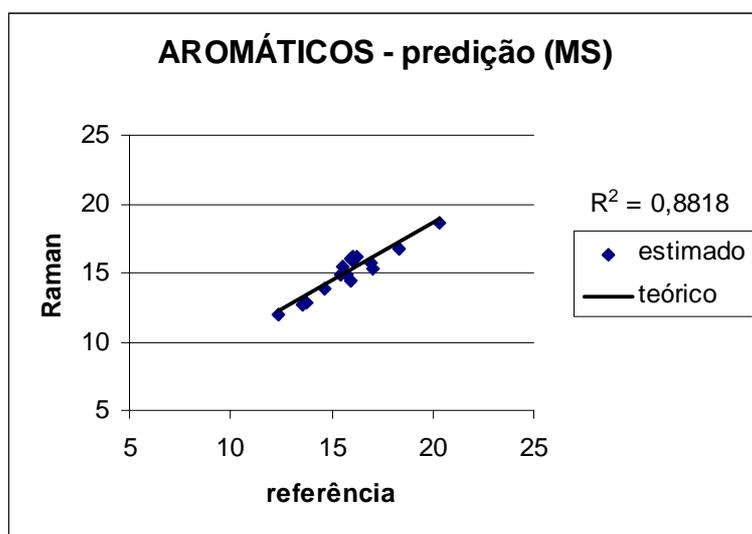


Figura 7.1.12c - Dados relativos à predição de aromáticos em misturas sintéticas.

7.2. Gasolinas comerciais

A Tabela 7.2 indica que os erros padrão para todas as propriedades estudadas são compatíveis com aqueles dos métodos de referências, contudo as correlações entre respostas preditas e de referências são baixas principalmente para as propriedades teor % de saturados, RON, densidade e pontos de ebulição inicial e da fração de evaporado 10%.

As amostras de gasolinas analisadas foram colhidas aleatoriamente, como já mencionado no item 6.2.2, em postos de gasolinas do estado do Espírito Santo. Este conjunto de amostras não foi objeto de planejamento como ocorreu com as amostras de misturas sintéticas. Foram analisadas 68 gasolinas comerciais, sendo 48 delas usadas no processo de calibração/validação por Validação Cruzada modalidade Leave-one-out e 20 amostras para as predições.

Os valores de referências para as propriedades MON, RON e teores % de benzeno, aromáticos, saturados e olefinas foram obtidas de análises realizadas no equipamento IROX que opera na região do infravermelho próximo. As propriedades ponto de ebulição, densidade relativa e teor% de etanol em volume, tiveram seus resultados obtidos pelos métodos ASTM D-86, ASTM D-4052 e NBR 13992, respectivamente.

Os melhores resultados médios obtidos pela modelagem PLS para os teores de benzeno e aromáticos foram teor% de benzeno $\pm 0,016$ usando-se 4 componentes principais e erro relativo de 8,13%; teor% de aromáticos $\pm 1,095$ usando-se 6 componentes principais e erro relativo de 8,67%. Em ambos os casos obteve-se um ajuste linear com coeficiente de determinação maior do que 90%.

No caso dos teores de saturados e de olefinas os melhores resultados médios de predição obtidos foram: teor% de saturados $\pm 2,52$, usando-se 4 componentes principais e erro relativo de 5,77%; teor% de olefinas $\pm 2,01$ usando-se 2 componentes principais e erro relativo de 9,48%. As Figuras 7.2.1abc–7.2.4abc mostram que nos processos de calibração, validação e predição os ajustes lineares não foram bons, embora tenham sido melhores para as olefinas.

Para as propriedades MON, RON e índice antidetonante os erros médios de predição $MON \pm 0,386$ usando-se 4 componentes principais e erro relativo de

7. Resultados

0,47%; RON \pm 0,704 usando-se 4 componentes principais e erro relativo de 0,74%; índice antidetonante \pm 0,452 e erro relativo de 0,51%. Estes valores estão dentro dos limites de reprodutibilidade informados pela ASTM que são para o MON igual a 0,8 e para o RON igual a 0,9. Os valores de MON apresentam correlação linear melhor do que aqueles do RON, embora ambos não sejam bons. (Ver Figuras 7.2.5abc-7.2.7abc)

A propriedade densidade relativa apresentou correlação linear muito pequena (Figura 7.2.8abc). O erro médio de predição, densidade \pm 0,002, usando-se 6 componentes principais e erro relativo de 0,27%; este valor é quatro vezes maior do que a reprodutibilidade ASTM, que é igual a 0,0005 unidades de densidade relativa.

A propriedade ponto de ebulição nas diferentes frações de evaporado, apresentaram os erros médios de predição a seguir: P.E. inicial \pm 1,49 usando-se 4 componentes principais e erro relativo de 3,33%; P.E. 10% \pm 0,76 usando-se 2 componentes principais e erro relativo de 1,35%; P.E. 50% \pm 0,31 usando-se 4 componentes principais e erro relativo de 0,42%; P.E. 90% \pm 3,79 usando-se 4 componentes principais e erro relativo de 2,17%; P.E.F \pm 4,28 usando-se 5 componentes principais e erro relativo de 2,04%. Estes valores são compatíveis com as reprodutibilidades ASTM que são 2,0; 8,5; 9,5; 10,5 respectivamente para os pontos de ebulição correspondentes às frações de evaporado de 10%, 50%, 90% e ponto de ebulição final. As Figuras 7.2.9abc - 7.2.13abc permitem concluir que há correlação linear entre esta propriedade e as intensidades Raman, embora os coeficientes de determinação tenham sido os piores deste estudo.

A modelagem do etanol foi a mais difícil deste trabalho, embora os erros médios de predição sejam compatíveis. Teor% em volume de etanol \pm 0,478 usando-se 4 componentes principais e erro relativo de 2,03%; teor% de etanol (IROX) \pm 0,579 usando-se 6 componentes principais e erro relativo de 2,48%; teor% em massa de etanol \pm 0,541 usando-se 8 componentes principais e erro relativo de 2,12%.

A correlação linear obtida para o etanol melhorou a partir do momento em que se recebeu gasolinas com três níveis de etanol, 23, 24 e 25%, pois inicialmente a norma ANP admitia apenas dois níveis de etanol 23 e 24%

Acrescente-se que outras tentativas foram feitas, tais como tratamento matemático dos espectros brutos por smoothing e derivada primeira; regressão por

7. Resultados

componentes principais e PLS2 onde tenta-se modelar duas ou mais propriedades simultaneamente. Nenhuma destas ações conduziu a resultados melhores. Na figura 7.2.9c os pontos g1744 e g1743 foram excluídos da modelagem imaginando-os atípicos, contudo esta ação piorou o coeficiente de correlação. No caso do PE-10% fez-se uma calibração/ validação usando-se todas as 68 amostras de gasolinas comerciais conseguindo-se dobrar os coeficientes de correlação tanto da calibração quanto da validação.

A estatística W rejeitou a normalidade de resíduos de algumas propriedades indicadas nas páginas seguintes.

7.2.1

Teor % de saturados

As Figuras 7.2.1a, 7.2.1.b e 7.2.1.c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 4 componentes principais, na região espectral (98-3600) cm^{-1} , 1817 variáveis preditoras.

7.2.2

Teor % de benzeno

As Figuras 7.2.2a, 7.2.2.b e 7.2.2.c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 5 componentes principais, nas regiões espectrais (740-1070) cm^{-1} e (2830-3100) cm^{-1} , 312 variáveis preditoras.

7.2.3

Teor % de aromáticos

As Figuras 7.2.3a, 7.2.3b e 7.2.3.c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 6 componentes principais, nas regiões espectrais (673-1670) cm^{-1} e (2800-3200) cm^{-1} , 726 variáveis preditoras.

7.2.4

Teor % de olefinas

As Figuras 7.2.4a, 7.2.4b e 7.2.4.c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 2 componentes principais, nas regiões espectrais (720-1700) cm^{-1} e (2749-3100) cm^{-1} , 692 variáveis preditoras.

7.2.5

Número de octanos motor (MON)

As Figuras 7.2.5a, 7.2.5b e 7.2.5c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 4 componentes principais, nas regiões espectrais (700-1700) cm^{-1} e (2800-3132) cm^{-1} , 691 variáveis preditoras.

7.2.6

Número de octanos pesquisa (RON)

As Figuras 7.2.6a, 7.2.6b e 7.2.6c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 4 componentes principais, nas regiões espectrais (700-1700) cm^{-1} e (2800-3132) cm^{-1} , 691 variáveis preditoras.

7.2.7

Índice antidetonante = (MON+RON) /2

As Figuras 7.2.7a, 7.2.7b e 7.2.7c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. O IAD é um índice calculado em função dos valores das propriedades MON e RON, assim as condições de ajuste PLS são as mesmas destas propriedades.

7.2.8

Densidade relativa

As Figuras 7.2.8a, 7.2.8b e 7.2.8c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 6 componentes principais, na região espectral (98-3600) cm^{-1} , 1817 variáveis preditoras.

7.2.9

Ponto de ebulição inicial

As Figuras 7.2.9a, 7.2.9b e 7.2.9c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 4 componentes principais, na região espectral (98-3600) cm^{-1} , 1817 variáveis preditoras.

7.2.10

Ponto de ebulição 10% de destilado

As Figuras 7.2.10a, 7.2.10b e 7.2.10c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 2 componentes principais, na região espectral (98-3600) cm^{-1} , 1817 variáveis preditoras.

7.2.11

Ponto de ebulição 50% de destilado

As Figuras 7.2.11a, 7.2.11b e 7.2.11c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 4 componentes principais, na região espectral (98-3600) cm^{-1} , 1817 variáveis preditoras.

7.2.12**Ponto de ebulição 90% de destilado**

As Figuras 7.2.12a, 7.2.12b e 7.2.12c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 4 componentes principais, na região espectral (98-3600) cm^{-1} , 1817 variáveis preditoras.

7.2.13**Ponto de ebulição final**

As Figuras 7.2.13a, 7.2.13b e 7.2.13c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 5 componentes principais, na região espectral (98-3600) cm^{-1} , 1817 variáveis preditoras.

7.2.14**Teor % de etanol em volume**

As Figuras 7.2.14a, 7.2.14b e 7.2.14c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 4 componentes principais, na região espectral (820-1068) cm^{-1} , 131 variáveis preditoras.

7.2.15**Teor % de etanol em volume (referência irox)**

As Figuras 7.2.15a, 7.2.15b e 7.2.15c, indicam as correlações, em termos de coeficiente de determinação (r^2), entre os valores preditos e de referência, para esta propriedade, para a calibração, validação e predição respectivamente. Modelo PLS ajustado, usando-se 6 componentes principais, na região espectral (98-3600) cm^{-1} , 1817 variáveis preditoras.

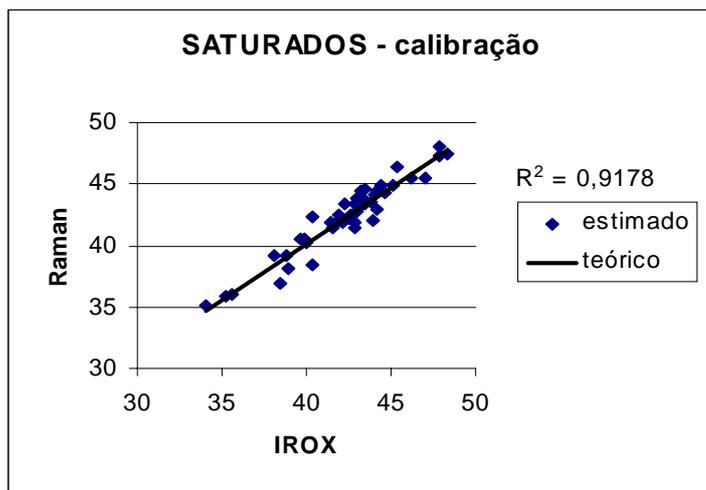


Figura 7.2.1a – Dados relativos à calibração de saturados em gasolinas comerciais

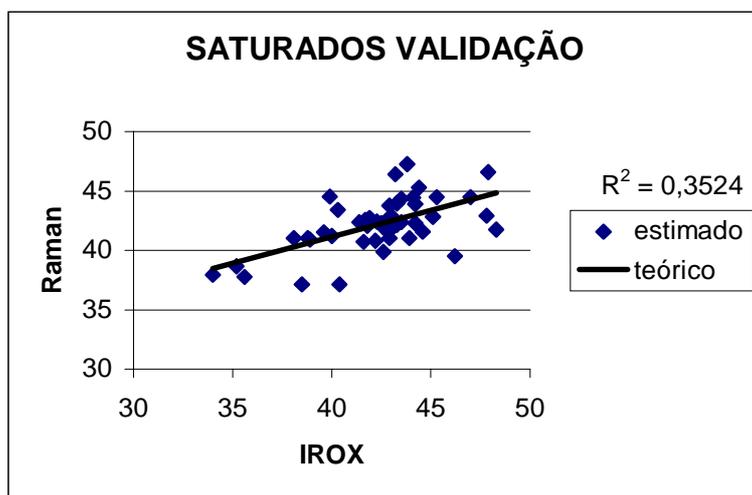


Figura 7.2.1b - Dados relativos à validação de saturados em gasolinas comerciais

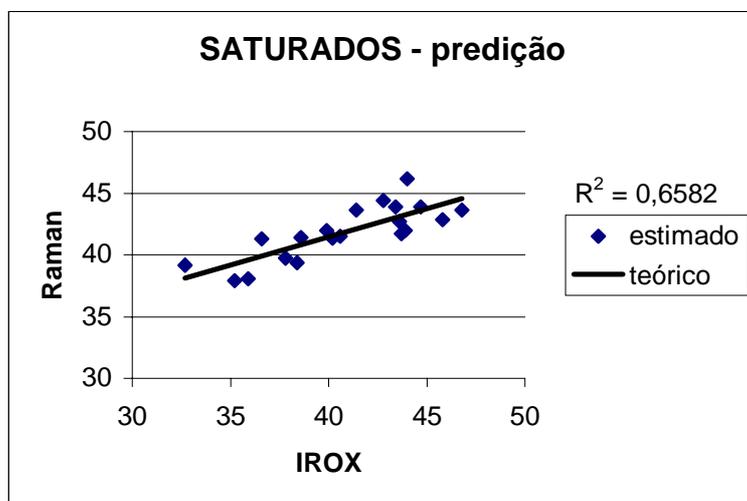


Figura 7.2.1c - Dados relativos à predição de saturados em gasolinas comerciais

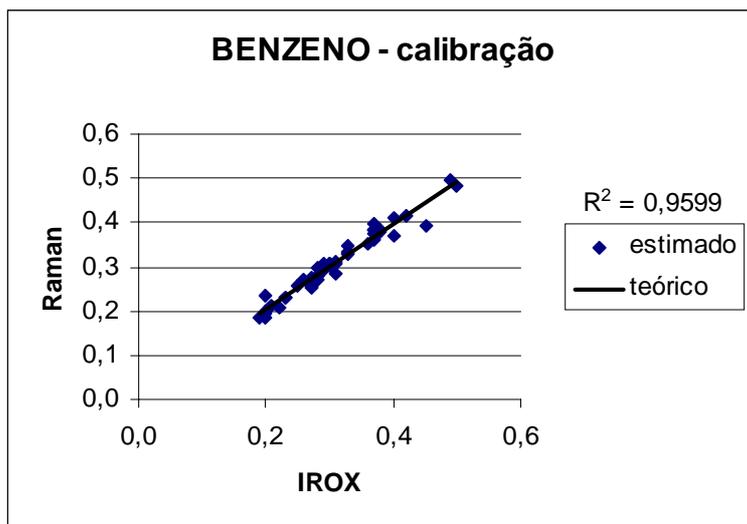


Figura 7.2.2a – Dados relativos à calibração de benzeno em gasolinas comerciais

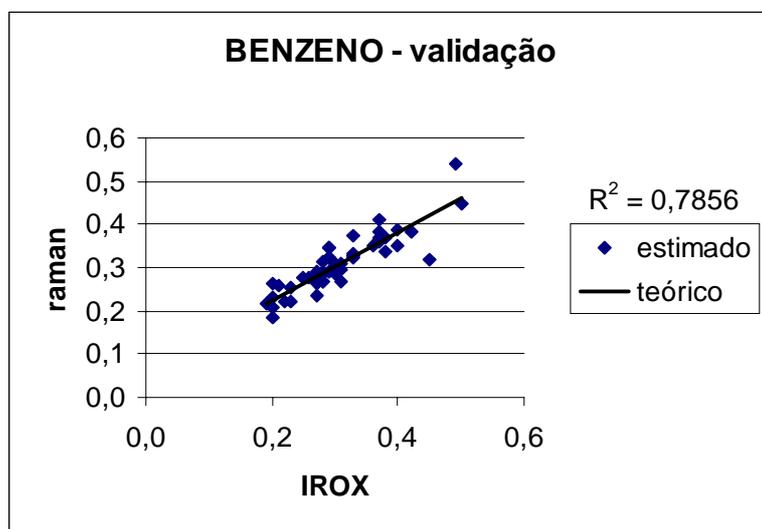


Figura 7.2.2b - Dados relativos à validação de benzeno em gasolinas comerciais

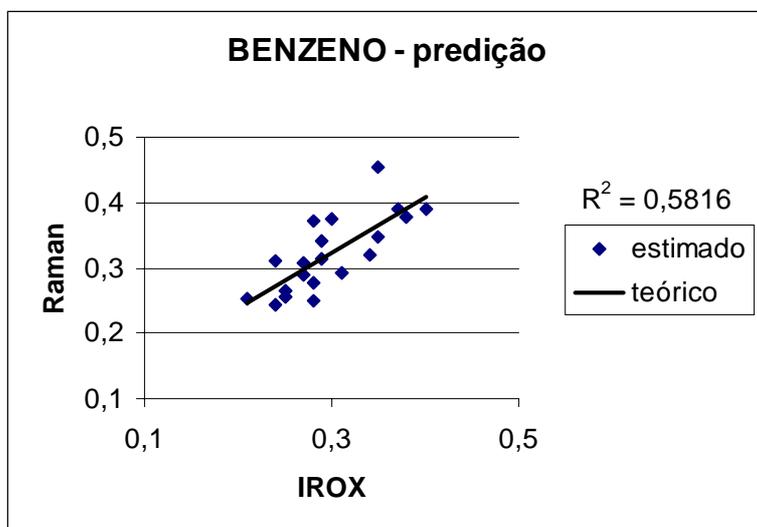


Figura 7.2.2c - Dados relativos à predição de benzeno em gasolinas comerciais

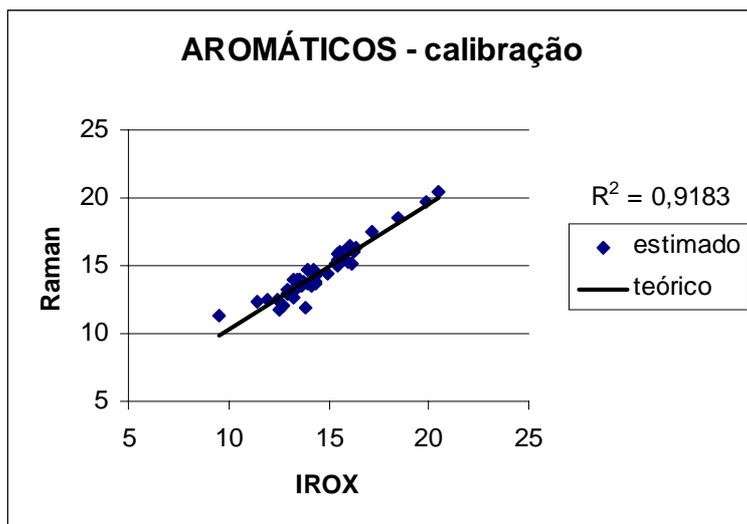


Figura 7.2.3a – Dados relativos à calibração de aromáticos em gasolinas comerciais

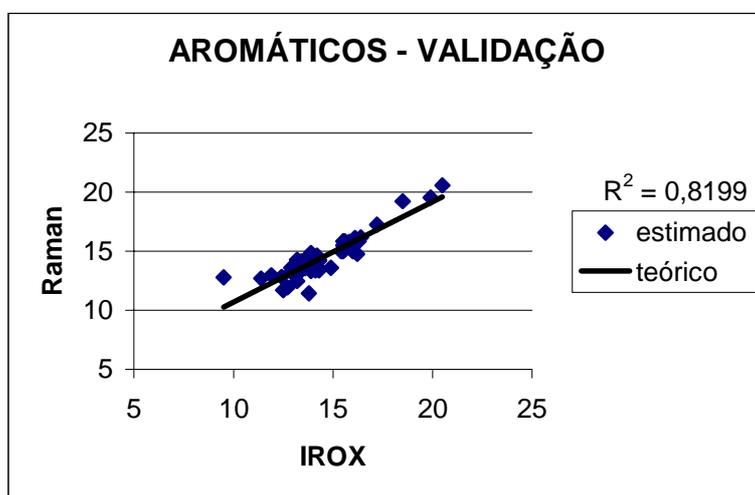


Figura 7.2.3b - Dados relativos à validação de aromáticos em gasolinas comerciais

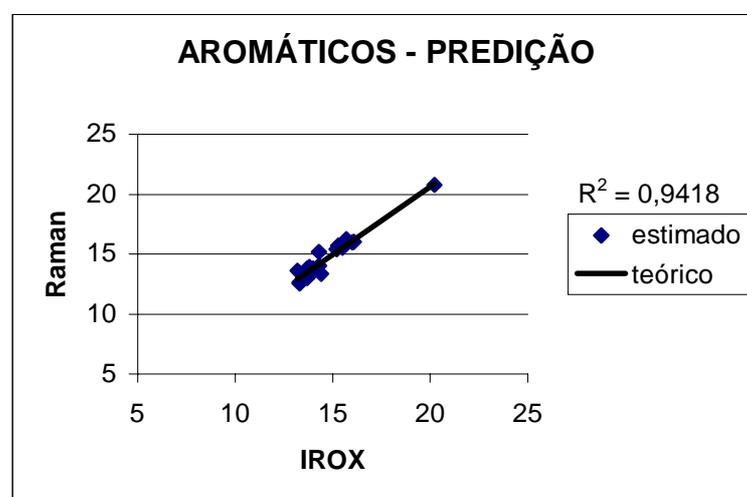


Figura 7.2.3c - Dados relativos à predição de aromáticos em gasolinas comerciais

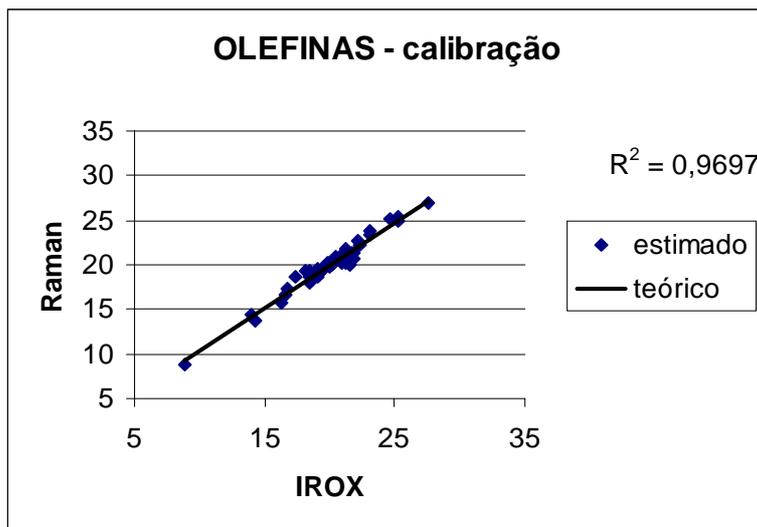


Figura 7.2.4a – Dados relativos à calibração de olefinas em gasolinas comerciais

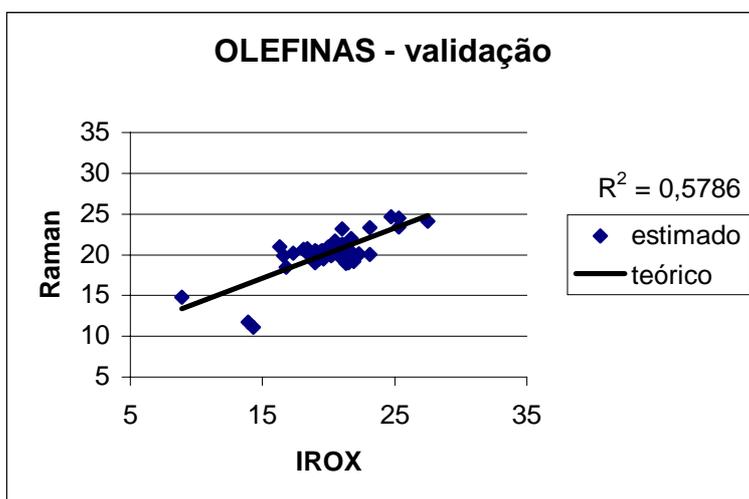


Figura 7.2.4b - Dados relativos à validação de aromáticos em gasolinas comerciais

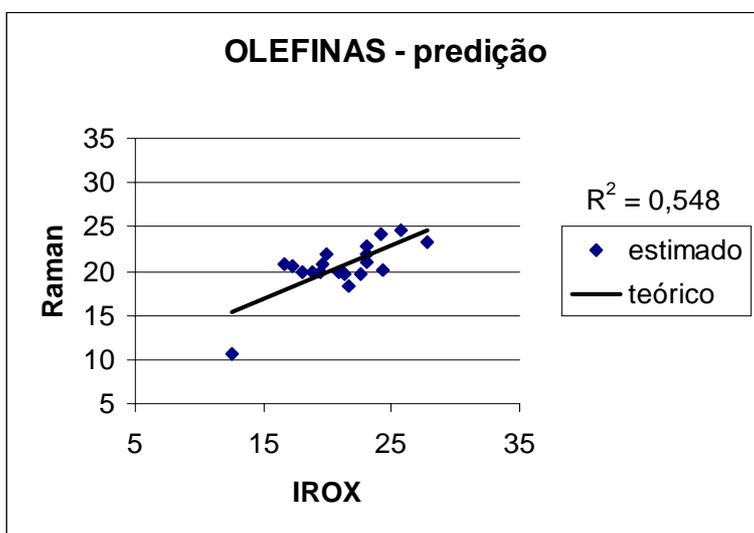


Figura 7.2.4c - Dados relativos à predição de olefinas em gasolinas comerciais.

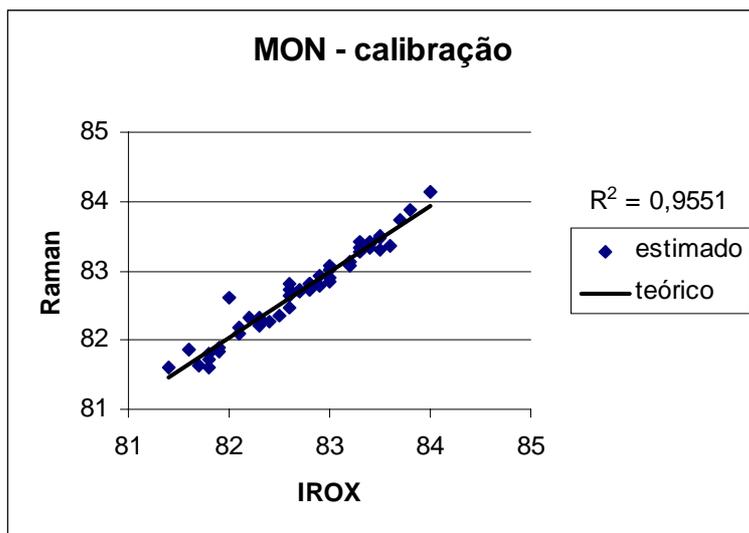


Figura 7.2.5a – Dados relativos à calibração da propriedade MON em gasolinas comerciais

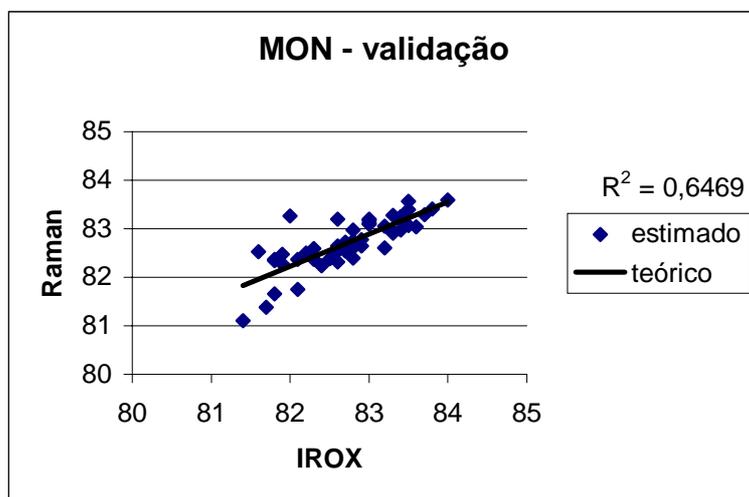


Figura 7.2.5b - Dados relativos à validação da propriedade MON em gasolinas Comerciais.

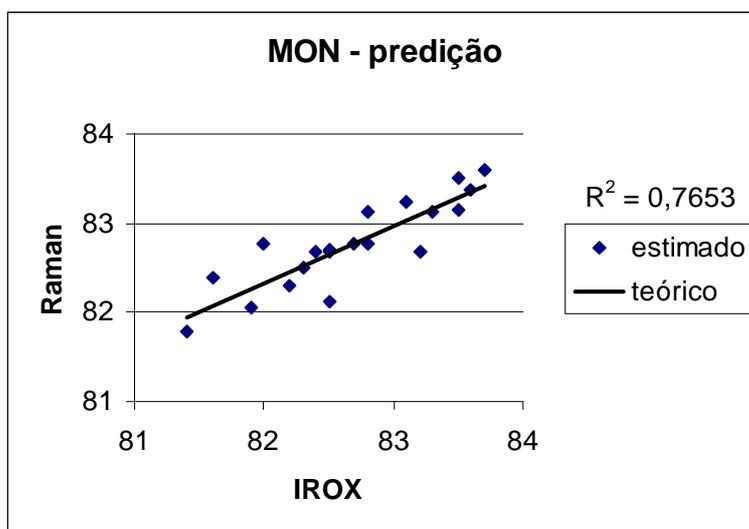


Figura 7.2.5c - Dados relativos à predição da propriedade MON em gasolinas comerciais.

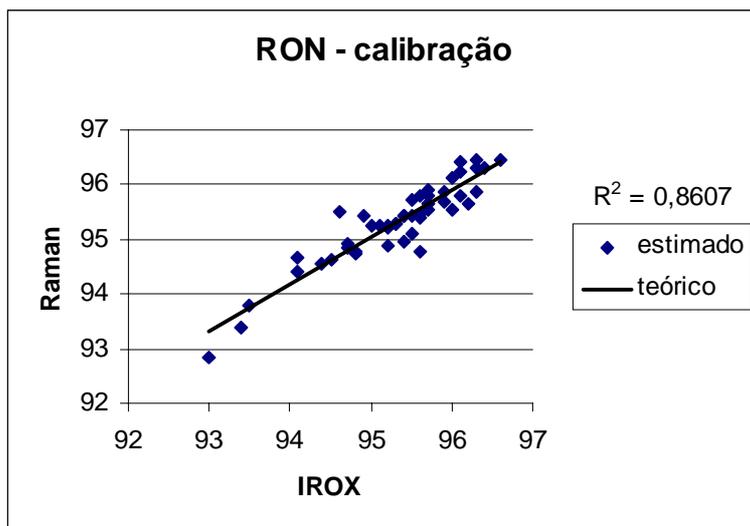


Figura 7.2.6a – Dados relativos à calibração da propriedade RON em gasolinas comerciais

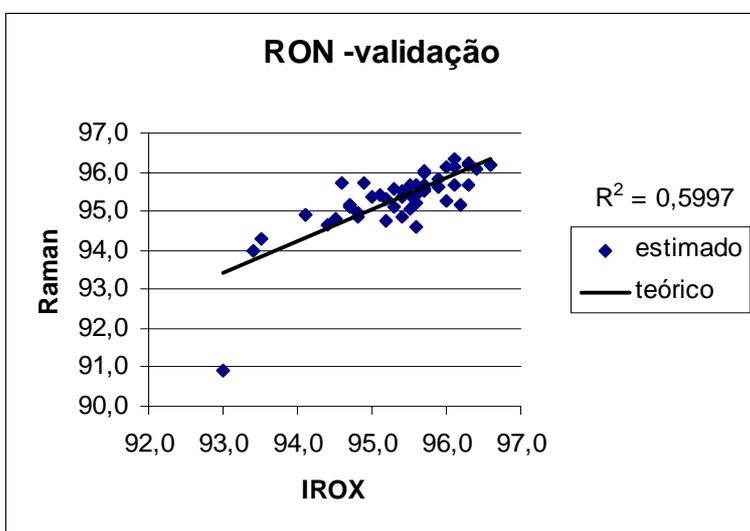


Figura 7.2.6b - Dados relativos à validação da propriedade RON em gasolinas Comerciais.

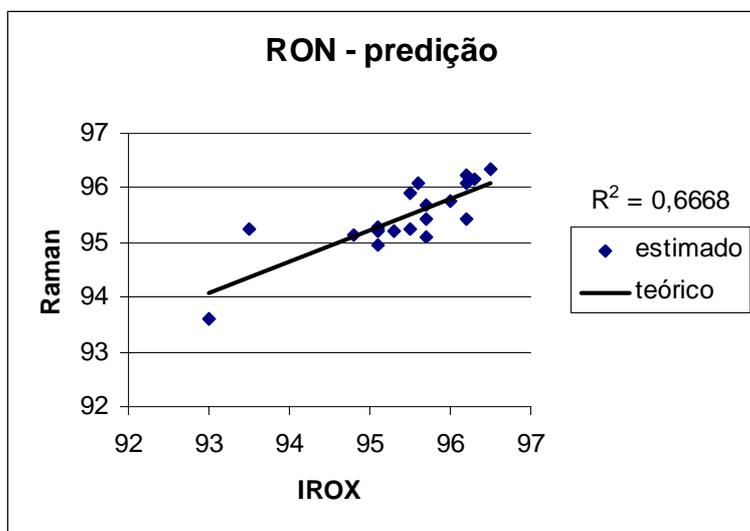


Figura 7.2.6c - Dados relativos à predição da propriedade RON em gasolinas comerciais.

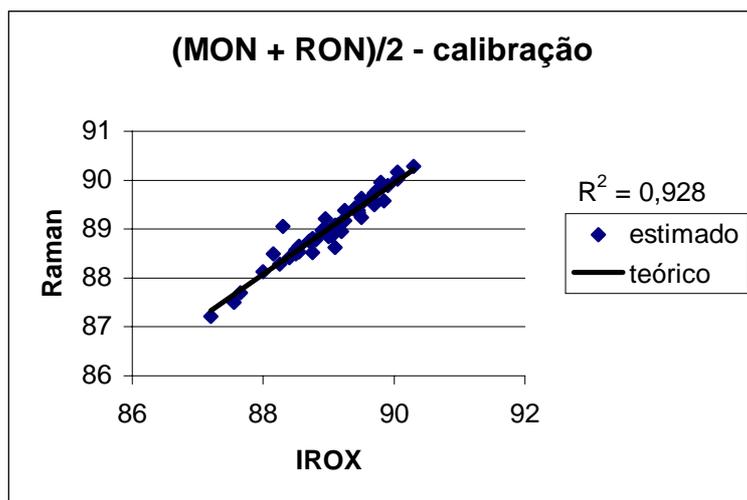


Figura 7.2.7a – Dados relativos à calibração da propriedade índice antidetonante em gasolinas comerciais

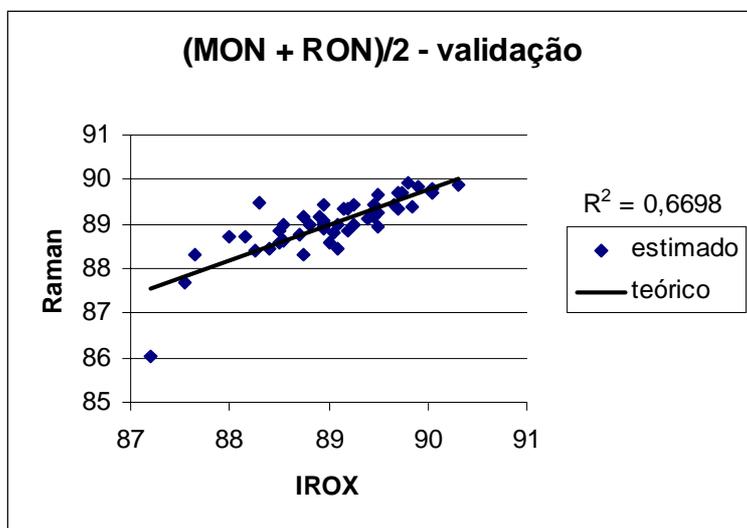


Figura 7.2.7b - Dados relativos à validação da propriedade índice antidetonante em gasolinas comerciais

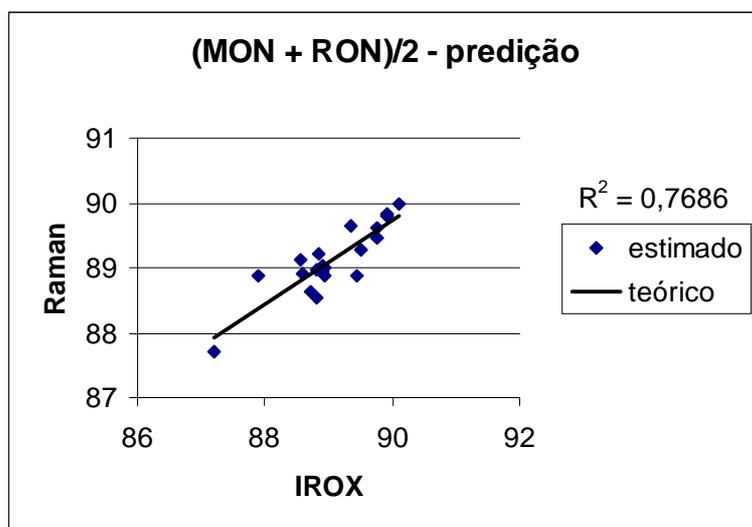


Figura 7.2.7c - Dados relativos à predição da propriedade índice antidetonante em gasolinas comerciais.

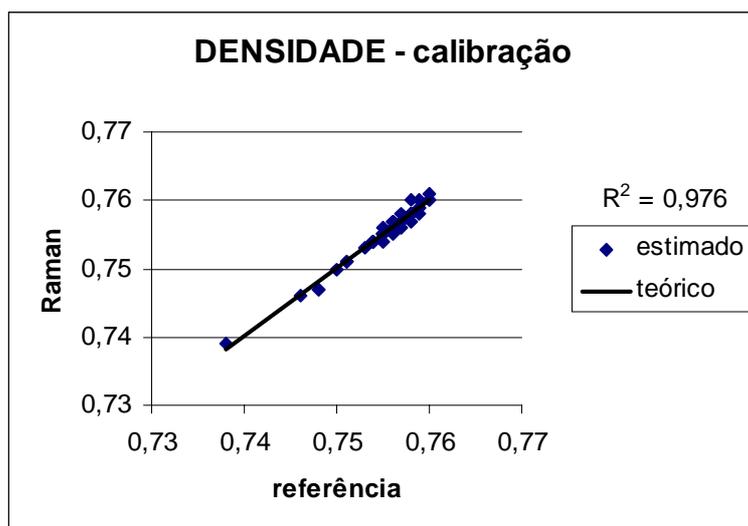


Figura 7.2.8a – Dados relativos à calibração da propriedade densidade relativa em gasolinas comerciais

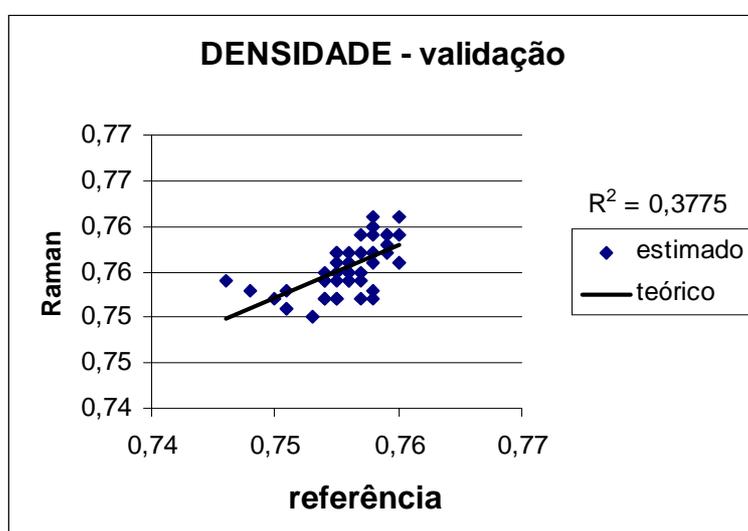


Figura 7.2.8b - Dados relativos à validação da propriedade densidade relativa em gasolinas comerciais.

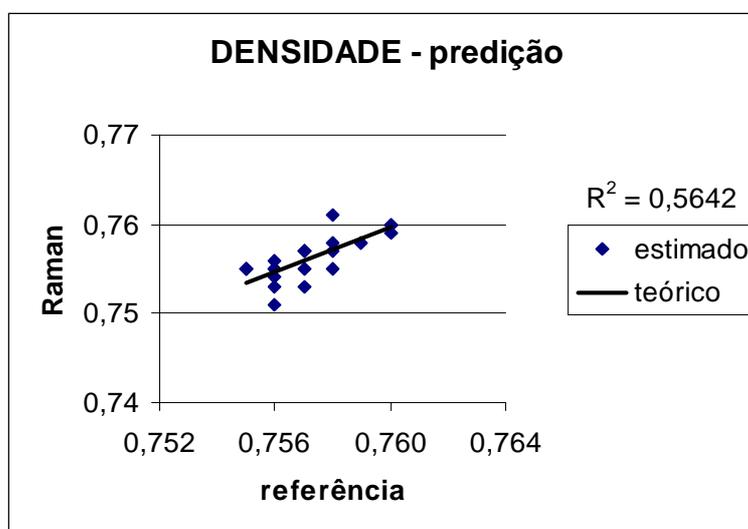


Figura 7.2.8b - Dados relativos à validação da propriedade densidade relativa em gasolinas comerciais.

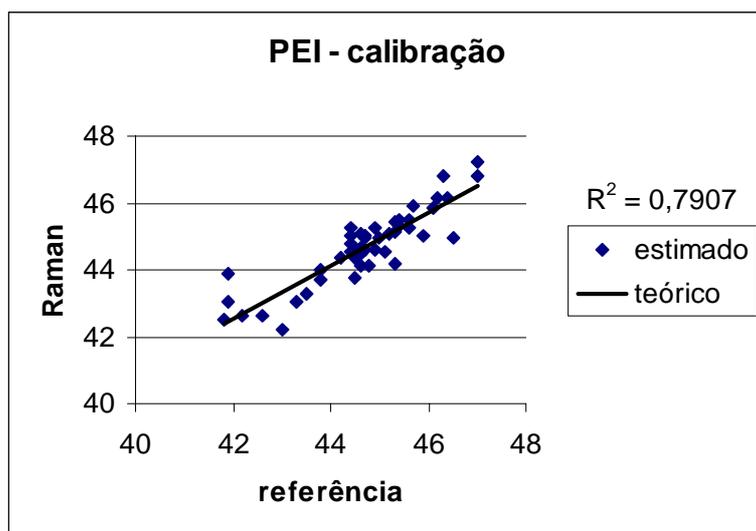


Figura 7.2.9a – Dados relativos à calibração da propriedade P.E. inicial em gasolinas comerciais

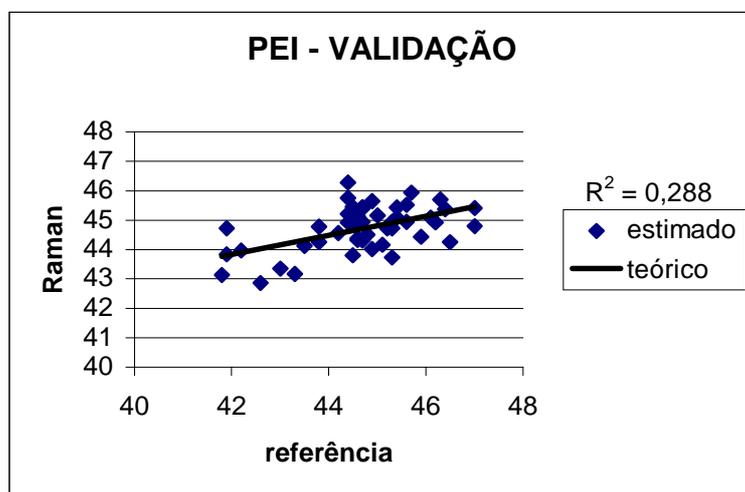


Figura 7.2.9b - Dados relativos à validação da propriedade P.E. inicial em gasolinas comerciais.

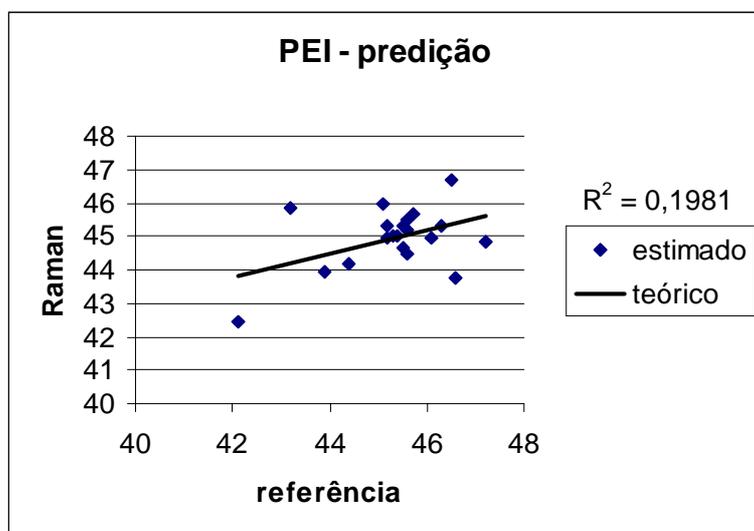


Figura 7.2.9c - Dados relativos à predição da propriedade P.E. inicial em gasolinas comerciais.

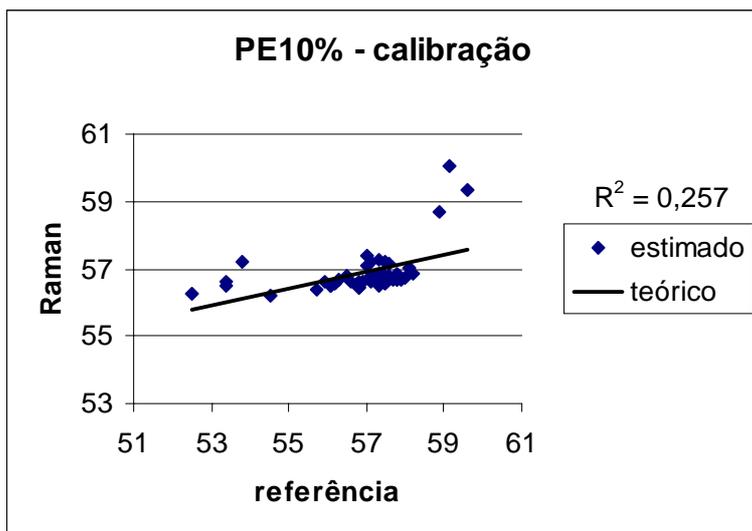


Figura 7.2.10a – Dados relativos à calibração da propriedade P.E. 10% em gasolinas comerciais.

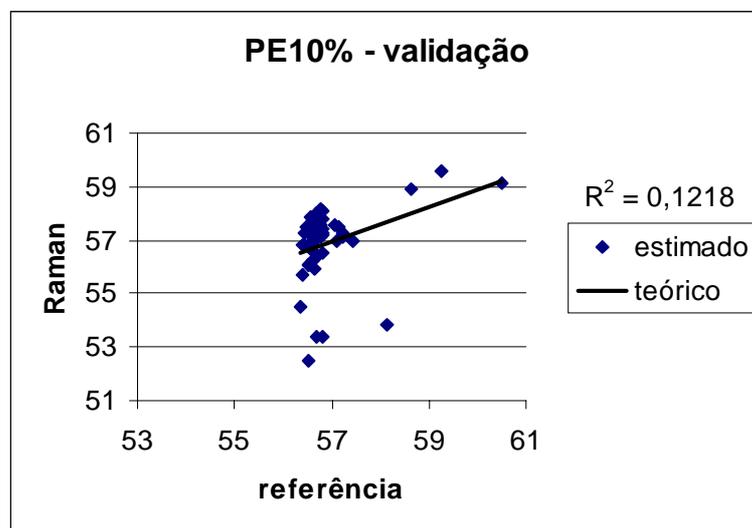


Figura 7.2.10b - Dados relativos à validação da P.E. 10% em gasolinas comerciais.

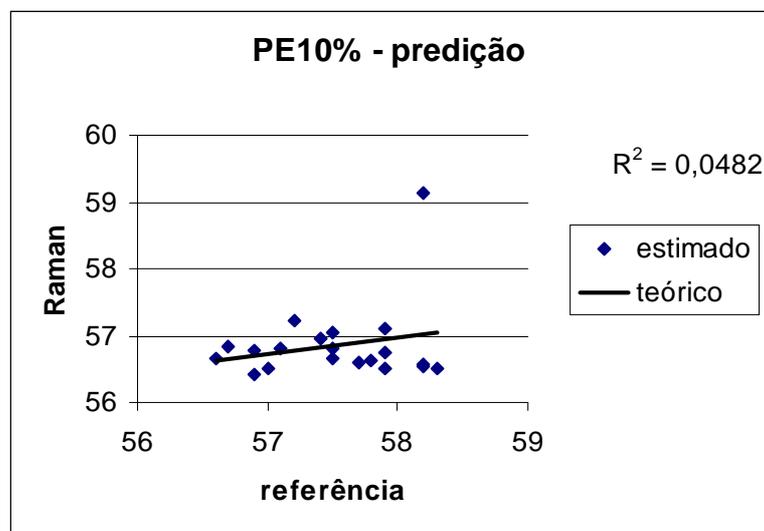


Figura 7.2.10c - Dados relativos à predição P.E. 10% em gasolinas comerciais.

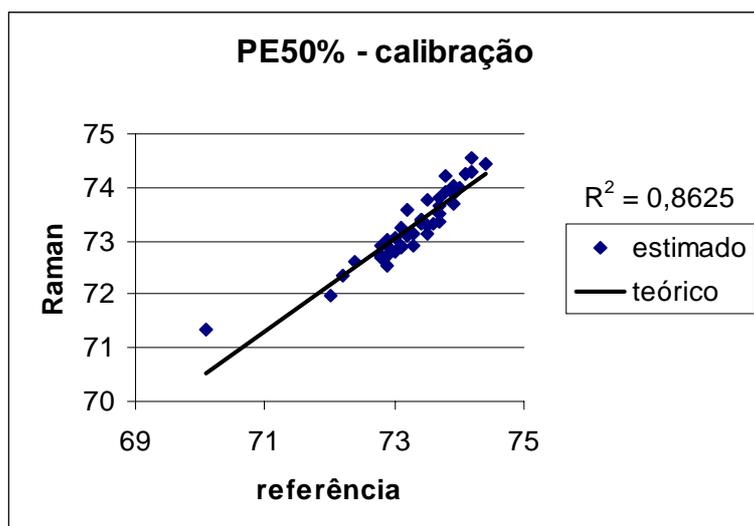


Figura 7.2.11a – Dados relativos à calibração da propriedade P.E. 50% em gasolinas comerciais.

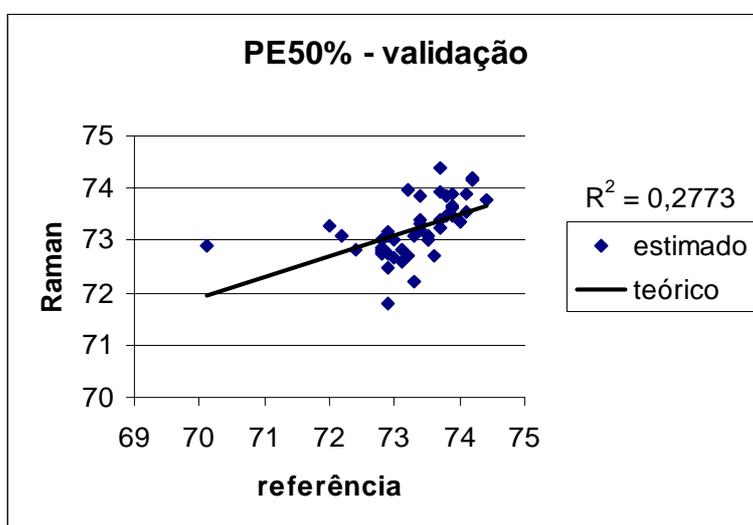


Figura 7.2.11b - Dados relativos à validação da P.E. 50% em gasolinas comerciais.

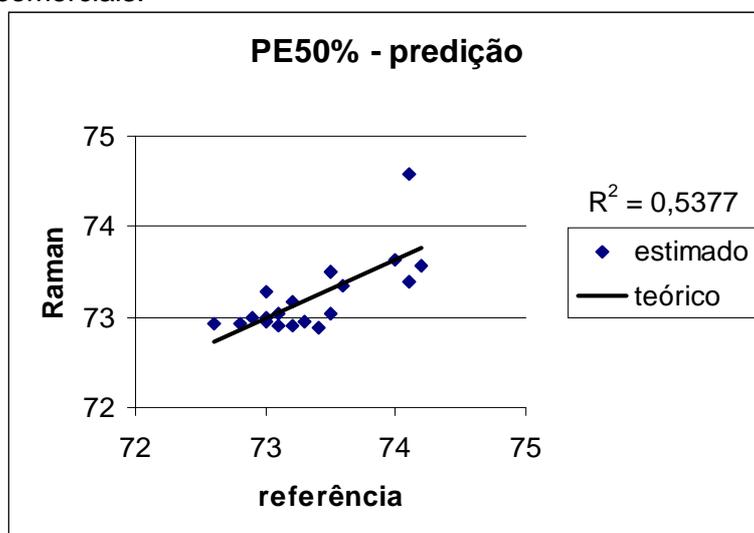


Figura 7.2.11c - Dados relativos à predição P.E. 50% em gasolinas comerciais.

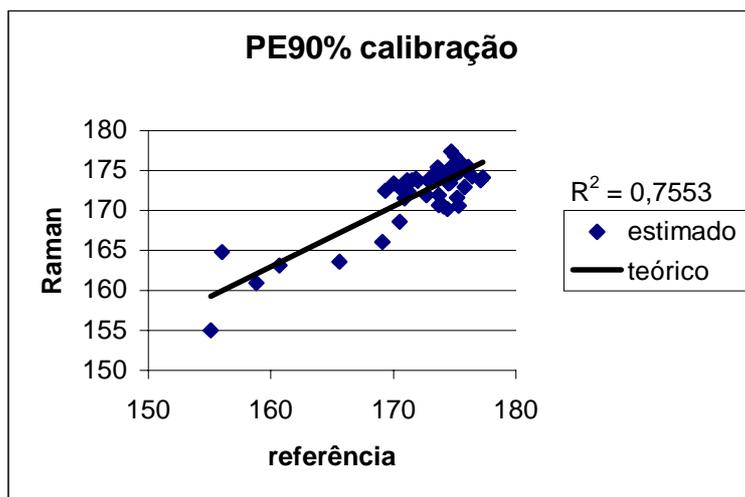


Figura 7.2.12a – Dados relativos à calibração da propriedade P.E. 90% em gasolinas comerciais.

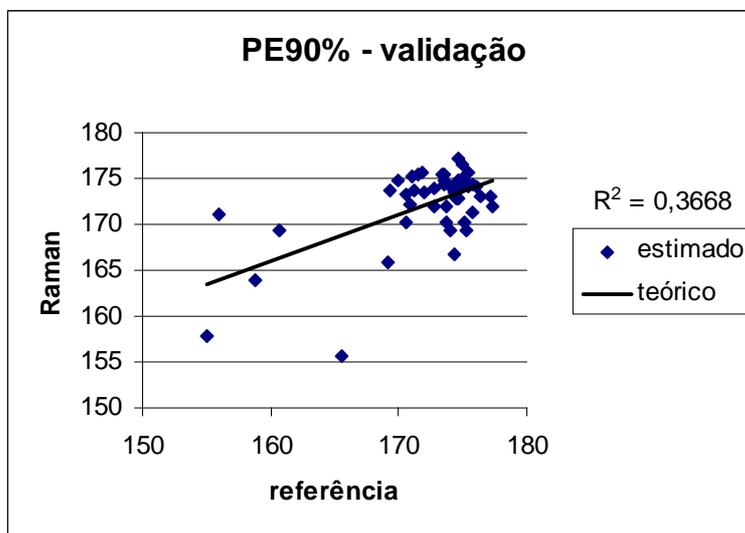


Figura 7.2.12b - Dados relativos à validação da P.E. 90% em gasolinas comerciais.

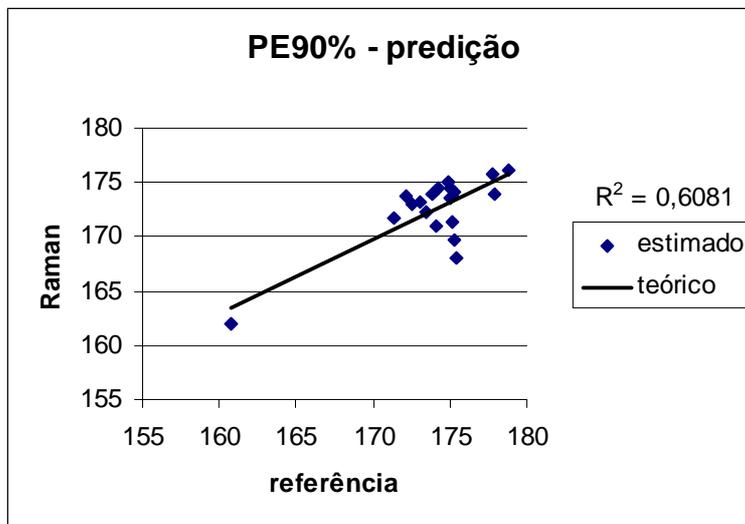


Figura 7.2.12c - Dados relativos à predição P.E. 90% em gasolinas comerciais.

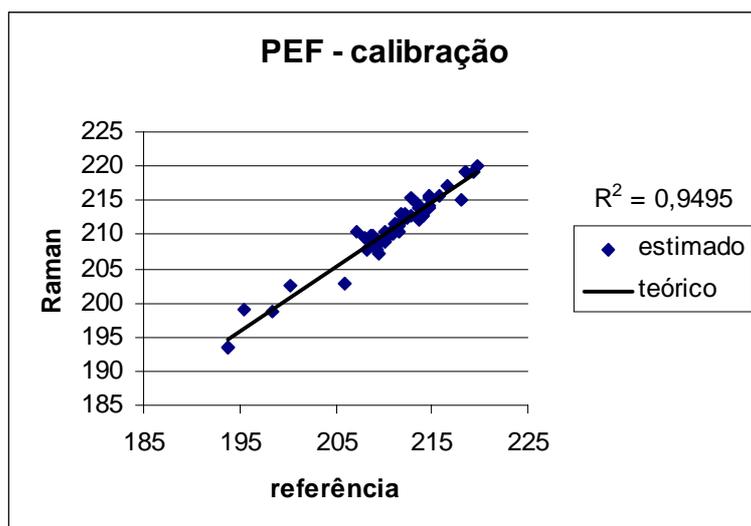


Figura 7.2.13a – Dados relativos à calibração da propriedade P.E.F. em gasolinas comerciais.

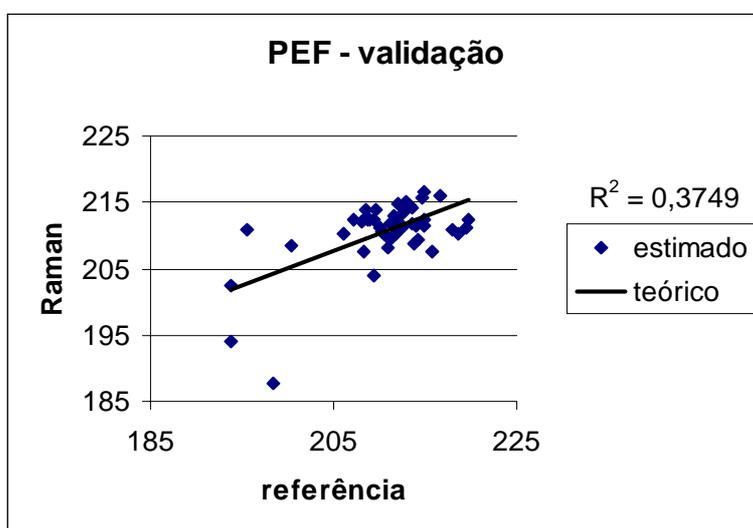


Figura 7.2.13b - Dados relativos à validação da P.E.F em gasolinas comerciais.

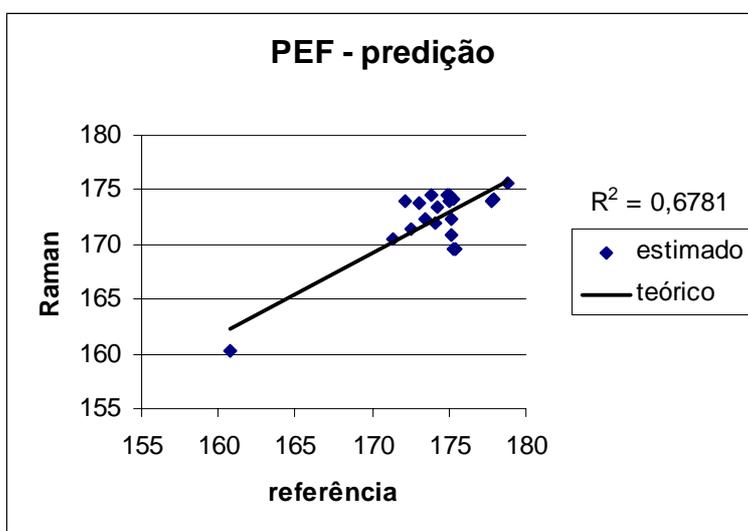


Figura 7.2.13c - Dados relativos à predição P.E. F. em gasolinas comerciais.

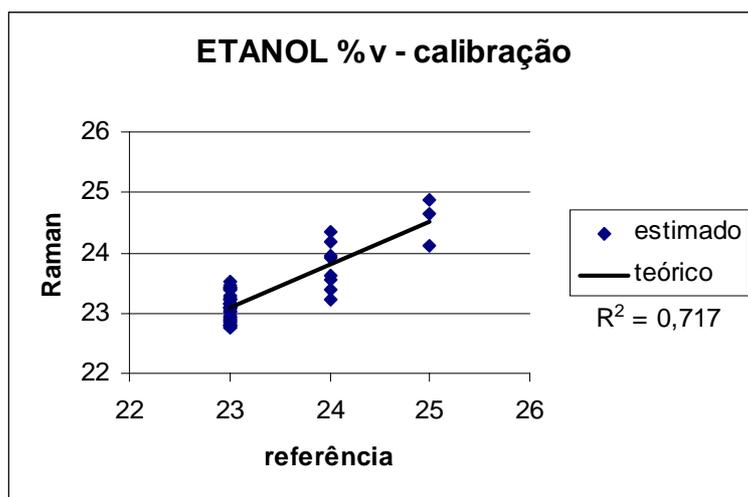


Figura 7.2.14a – Dados relativos à calibração da propriedade teor % de etanol em volume nas gasolinas comerciais

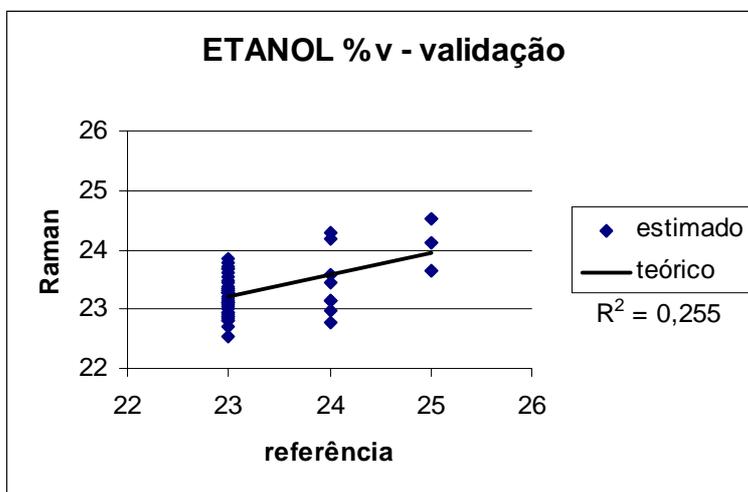


Figura 7.2.14b - Dados relativos à validação da propriedade teor % de etanol em volume nas gasolinas comerciais

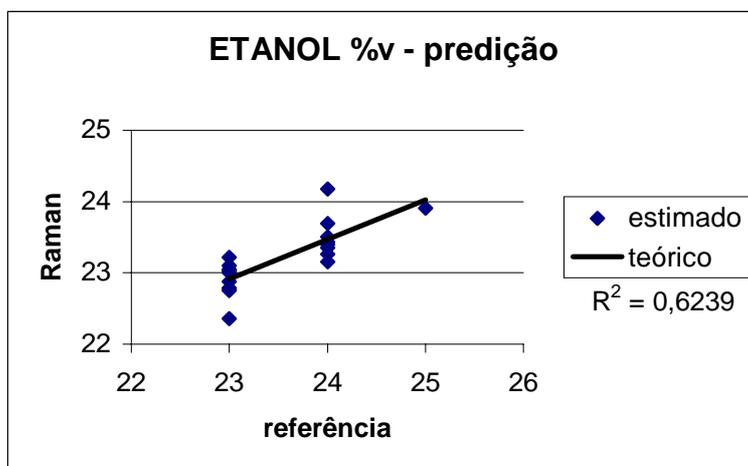


Figura 7.2.14c - Dados relativos à predição da propriedade teor % de etanol em volume nas gasolinas comerciais

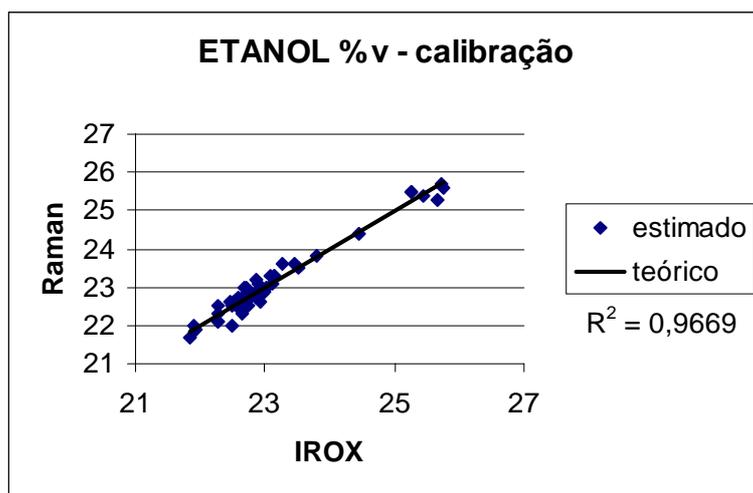


Figura 7.2.15a – Dados relativos à calibração da propriedade teor % de etanol em volume (referência IROX) nas gasolinas comerciais.

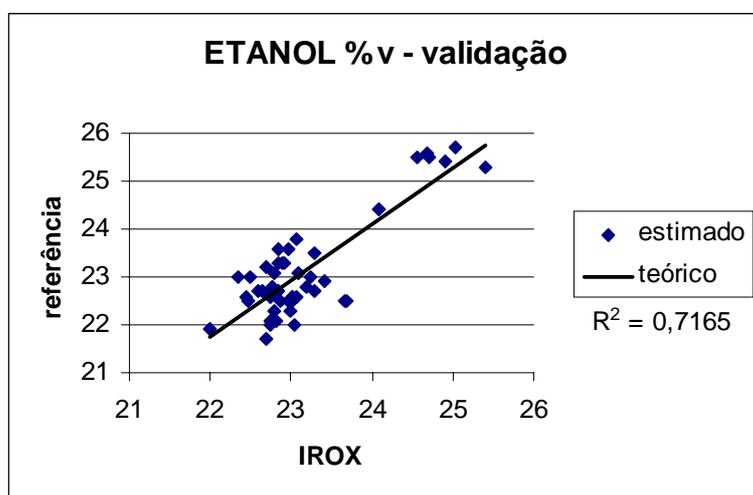


Figura 7.2.15b - Dados relativos à validação da propriedade teor % de etanol em volume (referência IROX) nas gasolinas comerciais

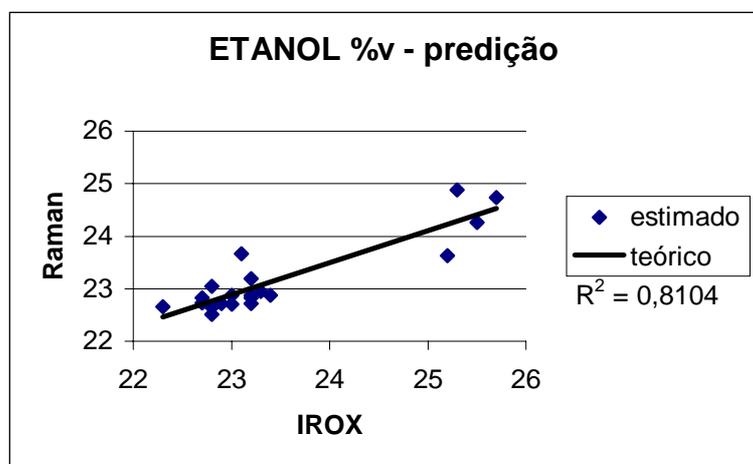


Figura 7.2.15c - Dados relativos à predição da propriedade teor % de etanol em volume (referência IROX) nas gasolinas comerciais