

8 Conclusão

Os resultados obtidos no estudo das misturas sintéticas indicam correlações lineares entre os valores preditos e de referências das propriedades, melhores do que os encontrados no estudo das gasolinas comerciais.

Esta situação era esperada pois as gasolinas possuem um número muito maior de componentes químicos do que os incluídos no preparo das misturas sintéticas. Esta composição desconhecida das gasolinas tem implicações espectroscópicas e acarreta ruídos adicionais para o algoritmo no processo de gerar o melhor ajuste linear, embora os erros padrão (RMSEP) para ambos os sistemas sejam próximos.

Provavelmente, no estudo das gasolinas comerciais, seria necessário um tratamento mais rigoroso na aquisição dos espectros Raman. Por exemplo, a baixa correlação linear dos valores dos pontos de ebulição inicial, que se relaciona com o teor dos hidrocarbonetos mais voláteis exige maiores cuidados na amostragem das gasolinas e na tomada dos espectros. Nenhum espectro Raman adquirido exibiu fluorescência.

Algumas propriedades das misturas sintéticas e das gasolinas foram bem modeladas usando todas as variáveis preditoras no intervalo de 98 a 3600 cm^{-1} sem apresentar sérios problemas de linearidade e erros compatíveis. Por exemplo os teores de benzeno e aromáticos nas misturas sintéticas e os teores de saturados nas gasolinas apresentam correlação linear maior do que 90%, neste amplo intervalo de números de onda.

Em outros casos os valores dos coeficientes de regressão para determinados valores da variável preditora, indicavam regiões nas quais algumas propriedades eram melhores explicadas pelo modelo. Por exemplo, o teor de tolueno, na região de $(229-1100)\text{cm}^{-1}$ combinada com a região de $(3000-3120)\text{cm}^{-1}$, usando 515 variáveis preditoras, apresentou um coeficiente de correlação (r) igual a 0,994678 e RMSEP igual a 0,200.

O teor em volume de etanol nas gasolinas na região de $(820-1068)\text{cm}^{-1}$ usando-se 131 variáveis preditoras, apresentou RMSEP igual a 0,478 e um

coeficiente de correlação (r) igual a 0,790017, fazendo crer que um sistema criterioso e eficiente de variáveis preditoras permitiria otimizar resultados, Filho, P. C. (25).

Na verificação da distribuição normal dos resíduos, usou-se teste de normalidade de Shapiro-wilk, a denominada estatística W . O estimador W associado ao p -valor e ao nível de significância (α) foram critérios que permitiram aceitar a hipótese: a distribuição dos resíduos é normal (H_0). O nível de significância adotado foi $\alpha=0,02$ ou 2%. O estimador W foi rejeitado em todos os casos em que o p -valor associado era inferior a 0,02, isto é, a hipótese (H_0) de distribuição normal dos resíduos não era aceita dentro do nível de significância 0,02 que foi estabelecido. No estudo das gasolinas, rejeitou-se a hipótese de normalidade dos resíduos para as propriedades: aromáticos (validação), benzeno (calibração e validação) densidade (calibração e validação), etanol v/v (validação), MON (calibração e validação), RON (validação), PE 10% (calibração e validação) PE 50%(calibração e validação). O índice antidetonante ($(MON+RON)/2$) é uma grandeza derivada de outras e por ser combinação linear não permite uma decisão confiável pela estatística W .

No estudo das misturas sintéticas a estatística W de Shapiro-wilk aceitou a hipótese de distribuição normal de resíduos para todas as propriedades estudadas e modeladas pelo procedimento dos mínimos quadrados parciais (PLS).

Os bons resultados encontrados, neste estudo, para as misturas sintéticas e a constatação da existência, já comprovada em outros trabalhos, de correlação linear entre os dados vibracionais das substâncias presentes e algumas propriedades de interesse para a performance das gasolinas, evidenciam o potencial de aplicação da espectroscopia Raman com transformada de Fourier combinada com tratamento multivariado de dados, na caracterização quantitativa de algumas propriedades de gasolinas comerciais.

Sugere-se o prosseguimento deste trabalho com um número maior de amostras de gasolinas comerciais em, alguns casos, com faixas de variação de propriedades mais amplas. Estes procedimentos associados ao uso de métodos de referência mais confiáveis como cromatografia e motor CFR (determinação de octanagem) levaria à melhores resultados de predição das amostras de gasolinas comerciais.