



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Desenvolvimento e Aplicação de Modelos Matemáticos Baseados em
Redes Neurais Artificiais e Modelos Estatísticos na Predição de
Propriedades Físico-Químicas da Gasolina Petroquímica**

Luiz Carlos Araújo dos Anjos

Recife-PE

Abril, 2003

Luiz Carlos Araújo dos Anjos

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE MODELOS MATEMÁTICOS
BASEADOS EM REDES NEURAIS ARTIFICIAIS E MODELOS
ESTATÍSTICOS NA PREDIÇÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DA
GASOLINA PETROQUÍMICA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientadores: Prof. Dr. Florival Rodrigues de Carvalho

Prof. Dr. Luiz Stragevitch

Recife

2003

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a minha grande esposa, Manuela. A presença, o incentivo e o suporte dela na minha escalada dentro e fora do mestrado foram fundamentais.

Dentro do mestrado propriamente dito, gostaria de agradecer aos meus orientadores, Prof. Florival Rodrigues e Prof. Luiz Stragevich, por terem, de fato, orientado o desenvolvimento dos trabalhos, principalmente nas etapas finais, que é exatamente onde nós precisamos de mais ajuda.

Estou também extremamente grato por todos aqueles que contribuem com o Laboratório de Combustíveis (LAC) da UFPE: Cláudio, Flávio, André, Fernando, Márcia, que, por diversas vezes, perderam alguns fins de semana para contribuir com minha pesquisa.

Agradeço também a Agência Nacional de Petróleo que financiou a minha bolsa através da qual foi possível a dedicação integral e, portanto, a maior qualidade dos trabalhos de pesquisa desenvolvidos.

RESUMO

A formulação da gasolina petroquímica é efetuada simplesmente pela mistura de correntes industriais de hidrocarbonetos provenientes de diferentes unidades de processamento petroquímico. Tais correntes devem apresentar composições químicas tais que, após a mistura, o *blend* formado tenha um espectro de composição total característico da gasolina. Sendo assim, a grande problemática consiste em, sabendo-se que correntes petroquímicas podem ser utilizadas na formulação da gasolina, determinar o melhor conjunto de frações volumétricas de tais correntes que deve ser usado para conferir propriedades físico-químicas de acordo com os parâmetros de qualidade desse combustível. Para se alcançar esse objetivo, é necessário inicialmente desenvolver modelos matemáticos para predição das propriedades físico-químicas da mistura das correntes. É apresentado, na presente dissertação, o desenvolvimento de modelos empíricos, baseados em redes neurais artificiais e em modelos estatísticos polinomiais, que, como será mostrado, partindo-se das frações volumétricas de cinco correntes petroquímicas usadas na formulação da gasolina, foram capazes de efetuar predições eficazes em propriedades extremamente importantes na caracterização da sua qualidade: pressão de vapor, curva de destilação e densidade. Dado o caráter empírico de tais modelos, inicialmente, foi necessária a realização de ensaios de misturas das correntes petroquímicas no intuito de formular diversos *blends* de gasolina petroquímica. Foram, então, efetuados ensaios de caracterização da pressão de vapor, curva de destilação e densidade dos *blends* assim formulados, construindo-se um grande banco de dados experimentais, a partir do qual, os modelos empíricos foram ajustados e testados.

Palavras-chave: redes neurais artificiais; modelos estatísticos; gasolina; pressão de vapor; curva de destilação.

ABSTRACT

The production of petrochemical gasoline is simply carried out by the mixture of industrial hydrocarbon streams of different units of petrochemical processing. These streams must present a chemical composition that allows to reach a blend with a composition spectra like the gasoline. That is, the main difficult consists of determining of the best set of volumetric fractions of these streams that must be used to obtain the properties in accordance with the quality parameters of the gasoline. To reach these objective, it's necessary to develop mathematical models for the prediction of the physical-chemical properties of the streams blends. Here it is presented the development of empirical models, based on artificial neural networks and statistical models that, starting of the knowledge of the volumetric fractions of five petrochemical streams that are used for the formulation of gasoline, were able to carry out efficient predictions of important properties that are used for its quality characterization: vapor pressure, distillation curve and density. As the models are empirical, it was necessary the carrying out of essays of mixture of the petrochemical streams to formulate several blends of gasoline. That is, essays of physical-chemical characterization of these blends were carried out. Therefore, a big experimental data bank was constructed. Based on this data bank, the empirical models were development and tested.

Keys word: artificial neural networks, statistical models, gasoline, vapor pressure, distillation curve

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1.	Especificações exigidas pela ANP para as propriedades estudadas	06
Tabela 2.1.	Identificações das correntes petroquímicas usadas na formulação da gasolina A	16
Tabela 2.2.	Planejamento experimental centróide simplex de misturas das correntes petroquímicas	18
Tabela 2.3.	Planejamento experimental de formulação dos <i>blends</i> de gasolina A usados na construção do espaço de validação dos modelos empíricos	19
Tabela 2.4.	Volume de amostra necessário para realização de cada ensaio de caracterização físico-química	20
Tabela 2.5.	Estudo do número total de parâmetros ajustáveis da rede neural usada em função do número de neurônios na camada intermediária	24
Tabela 3.1.	Resultados da análise cromatográfica da Corrente C1	32
Tabela 3.2.	Resultados da análise cromatográfica da Corrente C2	33
Tabela 3.3.	Resultados da análise cromatográfica da Corrente C3	33
Tabela 3.4.	Resultados da análise cromatográfica da Corrente C4	34
Tabela 3.5.	Resultados da análise cromatográfica da Corrente C5	34
Tabela 3.6.	Resultados experimentais da caracterização físico-química dos <i>blends</i> de gasolina A – banco de dados de treinamento	36
Tabela 3.7.	Resultados experimentais da caracterização físico-química dos <i>blends</i> de gasolina A – banco de dados de validação	37
Tabela 3.8.	Resultados do programa de treinamento da RNA usada como modelo preditivo de PVR dos <i>blends</i> de gasolina A	38
Tabela 3.9.	Pesos (W) e <i>thresholds</i> (θ) da RNA ajustados aos dados experimentais de PVR dos <i>blends</i> de gasolina A	39
Tabela 3.10.	Resultados das predições da rede neural treinada sobre PVR dos <i>blends</i> dentro do espaço de treinamento	40
Tabela 3.11.	Resultados das predições da rede neural treinada sobre PVR dos <i>blends</i> dentro do espaço de validação	41
Tabela 3.12.	Resultados do programa de treinamento da RNA para T10% destilado dos <i>blends</i>	43
Tabela 3.13.	Pesos (W) e <i>thresholds</i> (θ) da RNA ajustados aos dados experimentais de T10% destilado dos <i>blends</i>	43

Tabela 3.14.	Resultados das predições da RNA para a temperatura do ponto 10% destilado dos <i>blends</i> dentro do espaço de treinamento	44
Tabela 3.15.	Resultados das predições da RNA para a temperatura do ponto 10% destilado dos <i>blends</i> dentro do espaço de validação	45
Tabela 3.16.	Resultados do programa de treinamento da RNA para T50% destilado dos <i>blends</i>	47
Tabela 3.17.	Pesos (W) e <i>thresholds</i> (θ) da RNA ajustados aos dados experimentais de T50% destilado dos <i>blends</i>	47
Tabela 3.18.	Resultados das predições da rede neural treinada sobre a temperatura do ponto 50% destilado dentro do espaço de treinamento	48
Tabela 3.19.	Resultados das predições da rede neural treinada sobre a temperatura do ponto 50% destilado dentro do espaço de validação	49
Tabela 3.20.	Resultados do programa de treinamento da RNA para T90% destilado dos <i>blends</i>	51
Tabela 3.21.	Pesos (W) e <i>thresholds</i> (θ) da RNA ajustados aos dados experimentais da temperatura do ponto 90% destilado dos <i>blends</i>	51
Tabela 3.22.	Resultados das predições da RNA sobre a temperatura do ponto 90% destilado dos <i>blends</i> dentro do espaço de treinamento	52
Tabela 3.23.	Resultados das predições da RNA sobre a temperatura do ponto 90% destilado dos <i>blends</i> dentro do espaço de validação	53
Tabela 3.24.	Coeficientes do modelo linear ajustados aos resultados experimentais da densidade dos <i>blends</i> de gasolina A	54
Tabela 3.25.	Resultados das predições do modelo linear sobre a densidade dos <i>blends</i> dentro do espaço de validação	56
Tabela 3.26.	Coeficientes do modelo linear ajustados aos resultados experimentais de PVR dos <i>blends</i> de gasolina A	58
Tabela 3.27.	Resultados das predições do modelo linear sobre PVR dos <i>blends</i> dentro do espaço de validação	59
Tabela 3.28.	Coeficientes do modelo quadrático ajustados aos resultados experimentais de PVR dos <i>blends</i> de gasolina A	61
Tabela 3.29.	Resultados das predições do modelo quadrático sobre PVR dos <i>blends</i> dentro do espaço de validação	63
Tabela 3.30.	Coeficientes do modelo linear ajustados aos resultados experimentais da temperatura do ponto 10% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A	64

Tabela 3.31.	Coeficientes do modelo quadrático ajustados aos resultados experimentais de T10% dos <i>blends</i> de gasolina A	66
Tabela 3.32.	Resultados das predições do modelo quadrático sobre T10% destilado dos <i>blends</i> dentro do espaço de validação	68
Tabela 3.33.	Coeficientes do modelo cúbico especial ajustados aos resultados experimentais de T10% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A	69
Tabela 3.34.	Resultados das predições do modelo cúbico especial sobre T10% destilado dos <i>blends</i> dentro do espaço de validação	71
Tabela 3.35.	Coeficientes do modelo linear ajustados aos resultados experimentais de T50% dos <i>blends</i> de gasolina A	73
Tabela 3.36.	Coeficientes do modelo quadrático ajustados aos resultados experimentais de T50% dos <i>blends</i> de gasolina A	75
Tabela 3.37.	Resultados das predições do modelo quadrático sobre T50% destilado dos <i>blends</i> dentro do espaço de validação	77
Tabela 3.38.	Coeficientes do modelo cúbico especial ajustados aos resultados experimentais de T50% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A	78
Tabela 3.39.	Resultados das predições do modelo cúbico especial sobre T50% destilado dos <i>blends</i> dentro do espaço de validação	80
Tabela 3.40.	Coeficientes do modelo linear ajustados aos resultados experimentais de T90% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A	82
Tabela 3.41.	Coeficientes do modelo quadrático ajustados aos resultados experimentais de T90% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A	83
Tabela 3.42.	Resultados das predições do modelo quadrático sobre T90% destilado dos <i>blends</i> dentro do espaço de validação	85
Tabela 3.43.	Coeficientes do modelo cúbico especial ajustados aos resultados experimentais de T90% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A	86
Tabela 3.44.	Resultados das predições do modelo cúbico especial sobre T90% destilado dos <i>blends</i> dentro do espaço de validação	87
Tabela 4.1.	Quadro comparativo dos resultados de ajuste e de predições dos modelos empíricos para o PVR dos <i>blends</i>	91
Tabela 4.2.	Quadro comparativo dos resultados de ajuste e de predições dos modelos empíricos para T10% destilado dos <i>blends</i>	91
Tabela 4.3.	Quadro comparativo dos resultados de ajuste e de predições dos modelos empíricos para T50% destilado dos <i>blends</i>	93
Tabela 4.4.	Quadro comparativo dos resultados de ajuste e de predições dos modelos empíricos para T90% destilado dos <i>blends</i>	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1.	Representação da lógica computacional processada por um neurônio artificial	08
Figura 1.2.	Exemplo de arquitetura de rede neural com três camadas	08
Figura 1.3.	Trajetória do erro total durante o treinamento de uma rede neural, com apenas um neurônio, pelo método <i>backpropagation</i>	10
Figura 2.1.	Esquema de transferência de cada amostra de corrente para o recipiente de preparação do <i>blend</i>	21
Figura 2.2.	Descrição dos bancos de dados construídos com os resultados experimentais ..	23
Figura 2.3.	Arquitetura das redes neurais artificiais usadas como modelo preditivo das propriedades	24
Figura 2.4.	Algoritmo de treinamento das redes neurais artificiais propostas	26
Figura 2.5.	Algoritmo do funcionamento da rede neural artificial na predição de uma dada propriedade físico-química	28
Figura 3.1.	Arquitetura da RNA treinada para predição do PVR dos <i>blends</i> de gasolina A	38
Figura 3.2.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pela RNA para o PVR dos <i>blends</i> pertencentes ao espaço de treinamento	41
Figura 3.3.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pela RNA para PVR dos <i>blends</i> pertencentes ao espaço de validação	42
Figura 3.4.	Arquitetura da RNA treinada para predição da temperatura associada ao ponto 10% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A	42
Figura 3.5.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pela RNA para a temperatura do ponto 10% destilado dos <i>blends</i> dentro do espaço de treinamento	44
Figura 3.6.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pela RNA para a temperatura do ponto 10% destilado dos <i>blends</i> pertencentes ao espaço de validação	45
Figura 3.7.	Arquitetura da RNA treinada para predição da temperatura associada ao ponto 50% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A	46
Figura 3.8.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pela RNA treinada para a temperatura do ponto 50% destilado dentro do espaço de treinamento	48
Figura 3.9.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pela RNA treinada para a temperatura do ponto 50% destilado dentro do espaço de validação	49

Figura 3.10.	Arquitetura da RNA treinada para predição da temperatura associada ao ponto 90% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A	50
Figura 3.11.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pela RNA para a temperatura do ponto 90% destilado dos <i>blends</i> dentro do espaço de treinamento	52
Figura 3.12.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pela RNA para a temperatura do ponto 90% destilado dos <i>blends</i> dentro do espaço de validação	53
Figura 3.13.	Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo linear em relação aos resultados experimentais da densidade dos <i>blends</i>	55
Figura 3.14.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo linear para a densidade dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de treinamento	56
Figura 3.15.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo linear para a densidade dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de validação	57
Figura 3.16.	Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo linear em relação aos resultados experimentais de PVR dos <i>blends</i>	58
Figura 3.17.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo linear para PVR dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de treinamento	59
Figura 3.18.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo linear para PVR dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de validação	60
Figura 3.19.	Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo quadrático em relação aos resultados experimentais de PVR dos <i>blends</i>	62
Figura 3.20.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo quadrático para PVR dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de treinamento	62
Figura 3.21.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo quadrático para o PVR dos <i>blends</i> dentro do espaço de validação	64
Figura 3.22.	Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo linear em relação aos resultados experimentais de T10% dos <i>blends</i>	65
Figura 3.23.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo linear para T10% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de treinamento	65

Figura 3.24.	Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo quadrático em relação aos resultados experimentais do ponto 10% destilado dos <i>blends</i> dentro do espaço de treinamento	67
Figura 3.25.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo quadrático para o ponto 10% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de treinamento	67
Figura 3.26.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo quadrático para T10% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de validação	68
Figura 3.27.	Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo cúbico especial em relação aos resultados experimentais de T10% destilado dos <i>blends</i> dentro do espaço de treinamento	70
Figura 3.28.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo cúbico especial para T10% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de treinamento.....	71
Figura 3.29.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo cúbico especial para T10% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de validação	72
Figura 3.30.	Histograma dos resíduos dos valores preditos pelo modelo linear em relação aos resultados experimentais de T50% destilado dos <i>blends</i>	73
Figura 3.31.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo linear para T50% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de treinamento	74
Figura 3.32.	Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo quadrático em relação aos resultados experimentais de T50% destilado dos <i>blends</i>	76
Figura 3.33.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo quadrático para T50% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de treinamento	76
Figura 3.34.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo quadrático para T50% dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de validação	77
Figura 3.35.	Histograma dos resíduos dos valores preditos pelo modelo cúbico especial em relação aos resultados experimentais de T50% destilado dos <i>blends</i>	79

Figura 3.36.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo cúbico especial para T50% dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de treinamento	80
Figura 3.37.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo cúbico especial para T50% dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de validação	81
Figura 3.38.	Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo linear em relação aos resultados experimentais de T90% destilado dos <i>blends</i> dentro do espaço de treinamento	82
Figura 3.39.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo linear para T90% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de treinamento	83
Figura 3.40.	Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo quadrático em relação aos resultados experimentais de T90% destilado dos <i>blends</i>	84
Figura 3.41.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo quadrático para T90% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de treinamento	84
Figura 3.42.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo quadrático para T90% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de validação	85
Figura 3.43.	Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo cúbico especial em relação aos resultados experimentais de T90% destilado dos <i>blends</i>	87
Figura 3.44.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo cúbico especial para T90% destilado dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de treinamento	87
Figura 3.45.	Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo cúbico especial para T90% dos <i>blends</i> de gasolina A dentro do espaço de validação	88

LISTA DE SÍMBOLOS

Variáveis

a	Coefficiente do modelo polinomial
b	Sinal de saída da camada de entrada
c	Sinal de saída da camada intermediária
C_i	Corrente i
d_i	Valor experimental do componente i da matriz do banco de dados
D_k	Vetor de direção de atualização dos pesos
E	Erro total quadrático entre os valores experimentais e preditos
R^2	Coefficiente de correlação ou de determinação do modelo
$T_{10\%}$	Temperatura associada ao ponto 10% destilado
$T_{50\%}$	Temperatura associada ao ponto 50% destilado
$T_{90\%}$	Temperatura associada ao ponto 90% destilado
X_i	Fração volumétrica da corrente i
w_{ij}	Valor do peso da conexão do neurônio i com o neurônio j
W	Matriz dos pesos
y	Valor predito pelo modelo

SIGLAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo
PVR	Pressão de vapor Reid
RNA	Rede neural artificial

LETRAS GREGAS

η	Taxa de treinamento
θ	Valor do <i>threshold</i>
ς	Parâmetros de ajuste da taxa de treinamento
α	Termo de momento

SUMÁRIO

	AGRADECIMENTOS	iii
	RESUMO	iv
	ABSTRACT	v
	LISTA DE TABELAS	vi
	LISTA DE FIGURAS	ix
	LISTA DE SÍMBOLOS	xiii
	INTRODUÇÃO	01
1.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
1.1.	Introdução.....	05
1.2.	Importância das Propriedades Físico-químicas da Gasolina A.....	05
1.2.1.	Densidade a 20°C.....	05
1.2.2.	PVR (Pressão de Vapor <i>Reid</i>).....	05
1.2.3.	Curva de Destilação	06
1.3.	Redes Neurais como Modelo Empírico para Predição das Propriedades da Gasolina Petroquímica	07
1.4.	Modelos Estatísticos Polinomiais	13
2.	METODOLOGIA	15
2.1.	Introdução	16
2.2.	Coleta e Acondicionamento das Amostras	16
2.3.	Análises Cromatográficas	17
2.4.	Planejamento Experimental de Misturas das Correntes Petroquímicas	17
2.4.1.	Planejamento dos Experimentos usados no Desenvolvimento dos Modelos Empíricos	17
2.4.2.	Planejamento dos Experimentos usados na Validação dos Modelos Empíricos Desenvolvidos	18
2.5.	Formulação dos <i>Blends</i> de Gasolina A	19
2.5.1.	Determinação do Volume dos <i>Blends</i> de Gasolina A	19
2.5.2.	Metodologia Experimental usada na Formulação dos <i>Blends</i>	20
2.6.	Ensaio de Caracterização das Propriedades Físico-Químicas dos <i>Blends</i> de Gasolina A	21
2.6.1.	Pressão de Vapor Reid (PVR)	21
2.6.2.	Densidade a 20°C	22
2.6.3.	Curva de Destilação ASTM D86	22

2.7.	Banco de Dados Experimentais para Desenvolvimento dos Modelos Empíricos ...	23
2.8.	Modelo Preditivo das Propriedades Físico-Químicas dos <i>Blends</i> baseado em Redes Neurais Artificiais	23
2.8.1.	Arquitetura das Redes Neurais Artificiais	23
2.8.2.	Algoritmo de Treinamento das Redes Neurais Artificiais	25
2.8.3.	Aplicação das Redes Neurais Treinadas na Predição das Propriedades Físico-Químicas	28
2.9.	Modelos Estatísticos Polinomiais para Predição das Propriedades Físico-Químicas dos <i>Blends</i>	29
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	31
3.1.	Análise Cromatográfica das Correntes Petroquímicas	32
3.1.1.	Corrente C1 – “Hidrocarbonetos C9”	32
3.1.2.	Corrente C2 – “Rafinado”	33
3.1.3.	Corrente C3 – “Nafta Leve”	33
3.1.4.	Corrente C4 – “Tolueno”	34
3.1.5.	Corrente C5 – “Xileno Misto”	34
3.1.6.	Dificuldades no Desenvolvimento de Modelos Mecanísticos.....	35
3.2.	Caracterização Físico-Química dos <i>Blends</i> de Gasolina A	36
3.3.	Modelos Empíricos Preditivos baseados em Redes Neurais Artificiais	37
3.3.1.	Rede Neural para Predição da Pressão de Vapor Reid (PVR) do <i>Blend</i>	38
3.3.2.	Rede Neural para Predição da Temperatura Referente ao Ponto 10% Destilado (T10%) do <i>Blend</i>	42
3.3.3.	Rede Neural para Predição da Temperatura Referente ao Ponto 50% Destilado (T50%) do <i>Blend</i>	46
3.3.4.	Rede Neural para Predição da Temperatura Referente ao Ponto 90% Destilado (T90%) do <i>Blend</i>	50
3.4.	Modelos Estatísticos Polinomiais	54
3.4.1.	Densidade a 20°C	54
3.4.1.1.	Modelo Linear	54
3.4.2.	Pressão de Vapor Reid (PVR)	58
3.4.2.1.	Modelo Linear	58
3.4.2.2.	Modelo Quadrático	61
3.4.3.	Temperatura Referente ao Ponto 10% Destilado (T10%)	64
3.4.3.1.	Modelo Linear	64
3.4.3.2.	Modelo Quadrático	66

3.4.3.3. Modelo Cúbico	69
3.4.4. Temperatura Referente ao Ponto 50% Destilado (T50%)	72
3.4.4.1. Modelo Linear	72
3.4.4.2. Modelo Quadrático	75
3.4.4.3. Modelo Cúbico	78
3.4.5. Temperatura Referente ao Ponto 90% Destilado (T90%)	82
3.4.5.1. Modelo Linear	82
3.4.5.2. Modelo Quadrático	83
3.4.5.3. Modelo Cúbico	86
 4. CONCLUSÕES.....	90
4.1. Introdução	91
4.2. Densidade a 20°C	91
4.3. Pressão de Vapor <i>Reid</i> (PVR)	91
4.4. Temperatura associada ao Ponto 10% Destilado	92
4.5. Temperatura associada ao Ponto 50% Destilado	92
4.6. Temperatura associada ao Ponto 90% Destilado	93
4.7. Sugestões para Futuras Pesquisas	94
 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

Um dos combustíveis automotivos mais utilizados no mundo inteiro, a gasolina, consiste numa mistura líquida complexa que pode apresentar, entre parafínicos, aromáticos, naftênicos e olefínicos, cerca de 500 hidrocarbonetos diferentes, com cadeias moleculares contendo de 4 a 12 átomos de carbono.

A gasolina do tipo A, que consiste no *blend* básico, a partir do qual podem ser produzidas misturas com compostos oxigenados, como o álcool etílico, pode ser produzida por duas vias industriais principais: refinaria de petróleo e processos petroquímicos. No caso da refinaria, a fração do petróleo que é correspondente à faixa de hidrocarbonetos característica da gasolina é obtida por fracionamentos físicos diretos do próprio petróleo ou produzida por unidades reativas de FCC (*Fluid Catalytic Cracking*).

A gasolina petroquímica, objeto do presente estudo, é produzida diretamente pela mistura de correntes de hidrocarbonetos que são oriundas de alguns processos químicos. Entre esses processos, são citados: pirólise de nafta, reforma catalítica para produção de aromáticos, isomerização de xilenos, transalquilação de tolueno, hidrogenação de gasolina de pirólise e extração de aromáticos. Como as correntes são oriundas de processos químicos e/ou físicos muito distintos, suas composições e, portanto, suas propriedades serão, também, bastante diferenciadas.

Logo, a dificuldade que surge na produção da gasolina automotiva consiste em se determinar qual ou quais os conjuntos de frações volumétricas das correntes petroquímicas, levando-se em consideração suas respectivas complexidades químicas, que, quando misturadas, permitem a obtenção de uma gasolina com propriedades físico-químicas que atendam às exigências tecnológicas dos motores automotivos atuais. Basicamente as exigências tecnológicas consistem em garantir o compromisso entre três fatores fundamentais: alta potência, baixo consumo e mínima geração de poluentes.

Duas características físico-químicas, tratadas na presente pesquisa, merecem destaque por constituírem critérios relevantes na avaliação da eficiência da gasolina como combustível automotivo: a pressão de vapor e a curva de destilação. A pressão de vapor da gasolina, por exemplo, não pode ser tão alta, pois isso poderia causar uma vaporização intensa, resultando em uma diminuição no fluxo de combustível nos sistemas de admissão do motor por formação de bolhas. A curva de destilação está diretamente relacionada com a distribuição das frações leves e pesada na gasolina que deve ser balanceada de tal modo que possibilite uma boa performance no processo de combustão interna tanto em condições da partida do motor, quando o mesmo se encontra frio, como quando o motor se encontra em funcionamento a elevadas temperaturas.

Afim de se garantir a qualidade dos combustíveis automotivos, a ANP (Agência Nacional de Petróleo) estabeleceu, em 1999, especificações para as propriedades supramencionadas. A pressão de vapor da gasolina deve ser medida a 37,8°C de temperatura e deve estar dentro da faixa de 45,0 kPa a 62,0 kPa de pressão.

No caso da curva de destilação, a ANP estabeleceu especificações máximas para as temperaturas associadas aos pontos em que 10%, 50% e 90% da amostra de gasolina são destilados.

Diante dessas exigências tecnológicas, a mistura de correntes petroquímicas, na produção da gasolina A, deve ser criteriosamente balanceada. Entretanto, devido à elevada complexidade observada na composição química de cada uma das correntes, o processo de mistura das mesmas é caracterizado pelo estabelecimento de uma grande quantidade de interações moleculares que tornariam o desenvolvimento de modelos mecanísticos preditivos, baseados puramente na termodinâmica clássica, uma tarefa difícil.

Diante dessa dificuldade, uma solução mais adequada e mais simples consiste no desenvolvimento de modelos empíricos, baseados em redes neurais artificiais (RNAs) e em modelos estatísticos polinomiais. Propõe-se desenvolver esses modelos de tal modo que sejam capazes de efetuar predições eficazes das propriedades físico-químicas de *blends* de gasolina A, conhecendo-se simplesmente o conjunto de frações volumétricas das correntes petroquímicas ($X_1, X_2, \dots, X_n$) que foi utilizado na formulação de tais *blends*.

No presente estudo, serão utilizadas cinco correntes petroquímicas, oriundas da indústria BRASKEM, que serão misturadas de diversas formas para formular *blends* distintos de gasolina A. Serão então ajustados aos resultados experimentais das propriedades da mistura e comparados entre si quatro diferentes modelos empíricos: modelo linear, modelo quadrático, modelo cúbico especial e a rede neural artificial. A comparação será realizada em relação à capacidade de cada um desses modelos em realizar predições eficazes sobre cinco propriedades físico-químicas dos *blends* de gasolina A: densidade, PVR (pressão de vapor *Reid*), pontos da curva de destilação (10%, 50% e 90%).

A importância de tais modelos preditivos está diretamente ligada ao fato de serem ferramentas fundamentais no desenvolvimento de um simulador que, combinado com um algoritmo de otimização, possa fazer o uso desses modelos na busca do(s) conjunto(s) de frações volumétricas das correntes petroquímicas que permitam, ao serem misturadas, obter um *blend* de qualidade superior, conforme especificações exigidas nas leis vigentes.

1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Introdução

Nesse capítulo, será apresentada a revisão bibliográfica de tópicos fundamentais que já se fazem presentes dentro do meio científico e que são fundamentais para o desenvolvimento da presente dissertação de mestrado. No primeiro item (3.2), serão mostrados os motivos pelos quais as propriedades físico-químicas estudadas no presente trabalho são importantes na caracterização da qualidade da gasolina como combustível automotivo. No segundo item será apresentado todo o embasamento teórico sobre o uso das rede neurais artificiais como modelo empírico preditivo. Nesse mesmo item será descrito qual o algoritmo de otimização dos parâmetros da RNA foi selecionado.

1.2. Importância das Propriedades Físico-Químicas da Gasolina A

1.2.1. Densidade a 20°C

A densidade é uma importante propriedade do combustível pois é utilizada em cálculos de quantidades (estocagem e suprimento) na comercialização do produto.

1.2.2. PVR (Pressão de Vapor *Reid*)

A pressão de vapor de uma amostra de gasolina, quando medida a 37,8°C em uma bomba padronizada que apresente uma razão de 4:1 de ar/líquido, é denominada pressão de vapor *Reid* (PVR).

A pressão de vapor é uma medida direta das características de volatilidade da gasolina. Gasolinas com altas pressões de vapor podem vaporizar intensamente nos sistemas de admissão do motor, resultando na diminuição do fluxo de combustível e até mesmo tamponamento por formação de bolhas.

De acordo com as especificações exigidas, o valor de PVR da gasolina A deve estar entre 45,0 kPa e 62,0 kPa (ANP, 2001).

1.2.3. Curva de Destilação

Ainda de acordo com as especificações exigidas, determinam-se valores máximos de temperaturas associadas com os pontos 10%, 50% e 90% evaporados e com o ponto final no processo de destilação atmosférica da gasolina A.

A temperatura na qual 10% da amostra foi evaporada está diretamente relacionada com a composição da fração dos componentes mais voláteis da gasolina. Uma temperatura alta para esse ponto indica uma pequena quantidade de componentes voláteis, prejudicando a eficiência da combustão no motor sob condições de temperaturas mais baixas, ou seja, quando da partida do motor a frio. Assim exige-se que a temperatura máxima referente ao ponto em que 10% da amostra foi evaporada seja de 70°C (ANP,2001).

A temperatura correspondente ao ponto 90% evaporado está relacionada com a composição de hidrocarbonetos com altas temperaturas de ebulição. Temperaturas altas para esse ponto estão relacionadas com componentes de alta densidade e, em geral, com altos índices de octanagem e, portanto, podem contribuir para melhorar a economia de combustível e a resistência à detonação. Contudo, deve-se evitar temperaturas excessivas para o ponto 90% evaporados, pois hidrocarbonetos muito pesados podem provocar a formação de depósitos na câmara de combustão e no sistema de admissão de combustível. Sendo assim, estabeleceu-se que o valor máximo para o ponto 90% evaporados da gasolina A seja de 190°C (ANP, 2001).

A Tabela 1.1 apresenta um resumo para as especificações exigidas para as propriedades físico-químicas estudadas na presente dissertação.

Tabela 1.1 – Especificações exigidas pela ANP para as propriedades estudadas

<i>Propriedade</i>	<i>Limite Mínimo</i>	<i>Limite Máximo</i>
PVR (kPa)	45,0	62,0
Ponto 10% evaporado (°C)	-	65,0
Ponto 50% evaporado (°C)	-	120,0
Ponto 90% evaporado (°C)	155,0	190,0

1.3. Redes Neurais como Modelo Empírico para Predição das Propriedades da Gasolina Petroquímica

As redes neurais têm atraído bastante interesse devido ao seu grande potencial de uso como modelo preditivo, bem como em reconhecimento de padrões, em sistemas onde a grande complexidade de interações entre subsistemas ou a falta de conhecimentos fundamentais sobre os mecanismos do processo não permitem desenvolver um modelo fenomenológico. As redes neurais possuem a habilidade de “aprender” o que ocorre no processo sem, na verdade, modelar as leis físicas e químicas que governam o sistema (NASCIMENTO *et al.*, 2000).

Segundo LENNOX *et al.* (2001), assim como as técnicas de modelagem linear, tal como a resposta por impulso finito (FIR), as redes neurais artificiais são capazes de aproximar relações entre variáveis de causa e efeito. Em contraste com técnicas lineares, porém, as redes neurais oferecem o benefício de serem aplicadas eficientemente em sistemas onde existem relações não lineares entre as variáveis.

Segundo SAVKOVIC-STEVANOVIC (1994), modelos neurais requerem menor número de suposições e de informações precisas sobre o sistema a ser modelado que outras técnicas tradicionais, uma vez que, dentro da rede neural, a maior parte das variáveis pode ser reajustada para se adaptar aos dados reais do sistema.

GUIMARÃES & MCGREAVY (1995) examinaram o comportamento das redes neurais artificiais no seu uso como modelo preditivo do ponto de bolha e da composição de vapor do sistema binário n-hexano/benzeno, com a composição do líquido variando dentro do intervalo [0,001-0,999], e a pressão no intervalo [100,0-800,0] kPa. Nesse estudo foi demonstrado que as redes neurais artificiais foram eficientes na construção da relação entre tais parâmetros termodinâmicos, sendo ainda capazes de prever, com erro relativamente pequeno, uma queda brusca que ocorre no ponto de bolha do sistema binário (de 420K para 345K), quando a fração molar de n-hexano é de 0,65 sob pressão de 800,0 kPa.

Basicamente, as redes neurais artificiais são constituídas por muitos elementos computacionais simples, chamados de nós ou neurônios, que interagem localmente através de interconexões. Em cada neurônio da rede, como mostrado na Figura 1.1, a soma dos pesos (w_{ij}), que são parâmetros atribuídos às conexões entre os neurônios i e j , multiplicados pelas saídas dos neurônios (x_i) da camada antecessora, constituem o sinal de entrada. A diferença entre esse sinal de entrada e o termo de limiar (*threshold*, θ_j) é então aplicada a uma função de ativação, formando, então o sinal de saída do presente neurônio. A função de ativação é utilizada com o intuito de limitar o sinal de saída de cada neurônio dentro de um pequeno intervalo, em geral, entre 0 e 1 (HAYKIN, 1999).

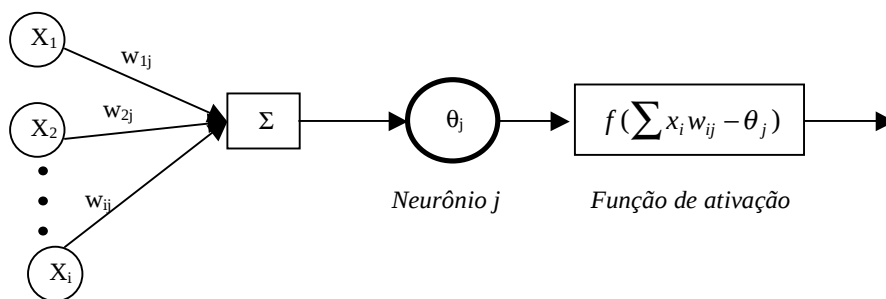


Figura 1.1 – Representação da lógica computacional processada por um neurônio artificial

Todos os neurônios são organizados dentro de camadas distintas: entrada, “escondidas” ou associativas, e saída. A arquitetura de rede mais amplamente usada, e que foi aplicada no presente estudo, é constituída por apenas três camadas: a camada de entrada, uma camada associativa e a camada de saída. Esta arquitetura pode ser considerada um aproximador universal (CYBENKO, 1989). Um exemplo dessa rede é mostrado na Figura 1.2.

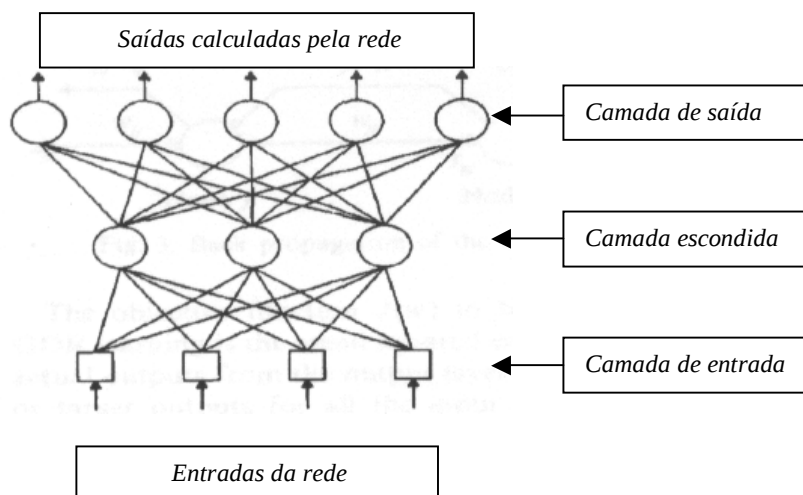


Figura 1.2 – Exemplo de arquitetura de rede neural com três camadas

Outra característica importante da arquitetura da rede neural está relacionada à estrutura das conexões e à forma de transferência dos sinais. A rede construída no presente trabalho tem a estrutura *full-connected feedforward* (Figura 1.2). Nessa rede, os neurônios são conectados de tal forma que os sinais são transferidos em uma única direção: camada de entrada → camada associativa → camada de saída, sem haver conexões entre neurônios de uma mesma camada. As redes *feedforward* têm sido bastante utilizadas para as mais diversas aplicações no campo da Engenharia Química (LENNOX *et al.*, 2001).

A rede neural deve ser capaz de, recebendo os valores de entrada do sistema em estudo, processar tais valores através dos neurônios, presentes nas diferentes camadas, os quais, usando pesos ajustados previamente e as funções de ativação, possam produzir, na camada de saída, uma resposta mais próxima possível da saída real do sistema.

Os parâmetros variáveis da rede neural, pesos e valores limiares, são ajustados na fase conhecida como treinamento, onde um certo número de dados reais e representativos do problema, chamados de padrões de treinamento, são apresentados à rede. Através desses padrões, a rede adapta seus pesos continuamente até que seja construída uma relação adequada entre o espaço de entrada e o espaço de saída, na qual o erro total entre as saídas desejadas e as saídas calculadas pela rede tenha sido minimizado. O erro total é definido como mostrado a seguir:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{p=1} \sum_{i=1} (d_i^p - y_i^p)^2 \quad (1.1)$$

na qual d_i^p é a saída desejada enquanto y_i^p representa a saída calculada pelo neurônio i da camada de saída da rede. O índice p indica o padrão de treinamento que é apresentado à camada de entrada da rede.

O algoritmo básico de treinamento, a partir do qual outras evoluções foram derivadas, foi desenvolvido por Rumelhart e McClelland em 1986 e é conhecido como *back-propagation*. De acordo com SAVKOVIC-STEVANOVIC (1994) e ABILOV & ZEYBEK (2000), esse algoritmo tem sido usado com sucesso no treinamento de redes neurais em uma grande diversidade de aplicações na indústria química. No método *back-propagation*, a rede neural inicia o processo de aprendizagem com um vetor de pesos, $\mathbf{W}_0$, e um vetor de *thresholds*, θ_k , que são escolhidos aleatoriamente pelo programador. Na fase *forward*, a rede, partindo dos valores de entrada dos padrões de treinamento, das funções de ativação e dos pesos estabelecidos na etapa anterior, processa os sinais através dos neurônios até obter as respostas de cada neurônio (y_i^p) da camada de saída para todos os padrões (p). Essas respostas são então comparadas com as saídas desejadas (d_i^p), de acordo com a Equação 1.1, construindo, assim, o erro total (E). Na fase *backward*, os vetores de pesos e de *thresholds* são iterativamente adaptados através das fórmulas de recorrência mostradas a seguir:

$$\mathbf{W}_{k+1} = \mathbf{W}_k + \eta D_k(\mathbf{W}_k) + \alpha \Delta \mathbf{W}_{k-1} \quad (1.2)$$

$$\theta_{k+1} = \theta_k + \eta D_k(\theta_k) + \alpha \Delta \theta_{k-1} \quad (1.3)$$

onde η é uma constante positiva conhecida como taxa de treinamento, a qual deve ser selecionada pelo próprio usuário. Historicamente, os valores para η têm sido restringidos ao

intervalo de 0 a 1 (ABILOV & ZEYBEK, 2000). O termo α é denominado momento. De acordo com SALOMON & HEMMEN (1995), o termo de momento é um tipo de memória que incorpora a mudança no vetor de pesos da iteração precedente, o que amortece oscilações em torno de um possível ponto mínimo da função erro, E , as quais normalmente ocorrem quando se atinge uma região do espaço multidimensional dos parâmetros ajustáveis (pesos e *thresholds*) acima da qual existe um “poço” abrupto. Os vetores direcionais, identificados nas Equações 1.2 e 1.3 por $\mathbf{D}_k$, correspondem aos gradientes negativos do erro total (E) em relação, respectivamente aos pesos e aos *thresholds*:

$$\mathbf{D}_k(\mathbf{W}_k) = -\nabla E(\mathbf{W}_k) \quad (1.4)$$

$$\mathbf{D}_k(\theta_k) = -\nabla E(\theta_k) \quad (1.5)$$

Considerando-se uma rede neural hipotética com apenas um neurônio e dois pesos, w_1 e w_2 , a fim de se ter uma visualização geométrica do processo de treinamento, a função erro total (E) dessa rede consiste em uma superfície definida acima do plano dos vetores bidimensionais de pesos, $\mathbf{W}_k$. Cada ponto da superfície de erro está relacionado a um par coordenado (w_1, w_2) . Para uma rede mais complexa, com muitos neurônios, a função erro é descrita, graficamente, por um hiperplano que se relaciona com vetores multidimensionais de peso. De acordo com as Equações (1.4) e (1.5), a cada iteração, esse vetor é modificado localmente na direção da máxima redução do erro total, como apresentado na Figura 1.3.

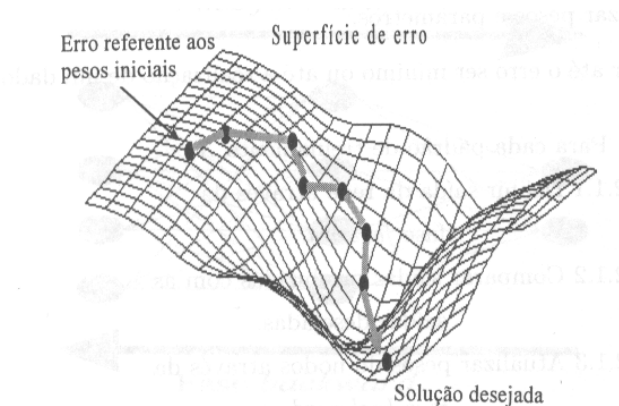


Figura 1.3 – Trajetória do erro total durante o treinamento de uma rede neural, com apenas um neurônio, pelo método back-propagation

O processo iterativo termina quando a função de erro total assume um valor menor que o limite estabelecido pelo usuário.

O método de ajuste dos pesos das interconexões da rede neural apresentado anteriormente é conhecido como regra delta generalizada (GDR). Como pode ser observado, no método GDR, o ajuste dos pesos necessita da avaliação da derivada da função erro total e que, por sua vez, de acordo com a regra da cadeia, necessitará do cálculo da derivada da função de

ativação. Logo, a função de ativação que será utilizada no presente estudo será a função sigmoideal que, além de ser plenamente diferenciável, apresenta sua saída limitada entre 0 e 1.

$$\text{Função sigmoideal} \quad f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (1.6)$$

Sabendo-se qual função de ativação será utilizada na rede, será demonstrado a seguir como calcular cada termo dos vetores gradiente das Equações 1.4 e 1.5.

Consideremos, inicialmente, os neurônios da camada de saída. Usando a regra da cadeia, temos:

$$\frac{\partial E}{\partial w_{ij}} = \frac{\partial E}{\partial y_j^P} \frac{\partial y_j^P}{\partial w_{ij}} \quad (1.7)$$

Sabendo-se que:

$$y_j^P = f\left(\sum_i w_{ij} y_i^P - \theta_j^P\right) \quad (1.8)$$

Então:

$$\frac{\partial y_j^P}{\partial w_{ij}} = y_i^P f'\left(\sum_i w_{ij} y_i^P - \theta_j^P\right) \quad (1.9)$$

Sabe-se que a função sigmoideal assume a seguinte derivada:

$$f'(x) = f(x)(1 - f(x)) \quad (1.10)$$

Logo:

$$\frac{\partial y_j^P}{\partial w_{ij}} = y_i^P f\left(\sum_i w_{ij} y_i^P - \theta_j^P\right) \dots [1 - f\left(\sum_i w_{ij} y_i^P - \theta_j^P\right)] \rightarrow \frac{\partial y_j^P}{\partial w_{ij}} = y_i^P y_j^P \dots (1 - y_j^P) \quad (1.11)$$

Da Equação 1.1, conclui-se que:

$$\frac{\partial E}{\partial y_j^P} = -\sum_P (d_j^P - y_j^P) \quad (1.12)$$

Logo, o ajuste de cada peso das conexões com os neurônios da camada de saída é dado por:

$$\Delta w_{ij} = \eta \sum_P \delta_j^P y_i^P \quad (1.13)$$

Onde:

$$\delta_j^P = (d_j^P - y_j^P) y_j^P (1 - y_j^P) \quad (1.14)$$

Nas equações anteriores, o índice j representa o neurônio da camada de saída, o índice i representa o neurônio da camada antecessora, e o índice p indica o padrão de treinamento.

Foi demonstrado por SAVKOVIC-STEVANOVIC (1994) que, para o ajuste dos valores de *thresholds*, tem-se:

$$\Delta \theta_j = \eta \sum_P \delta_j^P \quad (1.15)$$

No mesmo trabalho, SAVKOVIC-STEVANOVIC (1994) demonstrou que, para neurônios das camadas escondidas, o ajuste dos pesos e *thresholds* é dado também pelas Equações 1.13 e 1.15, no entanto o valor de δ é dado da seguinte forma:

$$\delta_j^P = y_j^P (1 - y_j^P) \sum_P \delta_k^P w_{jk} \quad (1.16)$$

onde o índice k representa os neurônios da camada sucessora.

Segundo SALOMON & HEMMEN (1995), o algoritmo de treinamento de RNA, *back-propagation* padrão, descrito anteriormente, apresenta algumas desvantagens. Primeiramente, a convergência do ajuste ou treinamento será rápido somente em caso do vetor inicial dos parâmetros ajustáveis da RNA (pesos e *thresholds*) estar próximo do ponto de mínimo da função erro. Assim, a velocidade da convergência decresce rapidamente com o aumento da complexidade do problema. Finalmente, a convergência é garantida somente se a taxa de treinamento, η , for suficientemente pequena. O problema principal, então, consiste em se determinar *a priori* quanto “suficientemente pequena” significa. Em outras palavras, em regiões onde o hiperplano da função erro encontra-se praticamente paralelo aos vetores dos pesos e *thresholds*, a taxa de treinamento, em geral, está subdimensionada, enquanto que, em regiões onde a função erro apresenta um poço abrupto de mínimo, essa taxa é grande o bastante para provocar oscilações. Em ambos os casos, a convergência se torna extremamente lenta.

Diante desse problema, SALOMON & HEMMEN (1995) propuseram um algoritmo, denominado *dynamic self-adaptation*, que acelera a convergência do treinamento da rede neural artificial através de um procedimento que, a cada iteração, ajusta a taxa de treinamento de acordo com:

$$\eta_{t+1} = \begin{cases} \eta_t \varsigma & \text{se } E(w_t - \eta_t \varsigma \nabla E) \leq E(w_t - (\eta_t / \varsigma) \nabla E) \\ \eta_t / \varsigma & \text{se } E(w_t - \eta_t \varsigma \nabla E) > E(w_t - (\eta_t / \varsigma) \nabla E) \end{cases} \quad (1.17)$$

onde o termo ζ é o parâmetro de ajuste iterativo da taxa de treinamento da rede neural o qual, em princípio, pode assumir qualquer valor definido pelo usuário do programa. No entanto, no mesmo estudo, SALOMON & HEMMEN (1995) provaram que o valor ótimo para tal parâmetro é aproximadamente igual a 1,8.

De acordo com a Equação 1.17, observa-se que esse é um algoritmo que realiza, a cada iteração, uma escolha, entre duas opções, do tamanho do passo, na direção do gradiente descendente ($-\nabla E$), que minimize a função erro (E). Para a iteração seguinte, a taxa de treinamento é então ajustada de acordo com o passo ótimo determinado anteriormente.

1.4. Modelos Estatísticos Polinomiais

De acordo com ABILOV & ZEYBECK (2000), modelos polinomiais podem ser usados com uma alternativa, além da rede neural artificial, para descrever o comportamento de parâmetros importantes de processos químicos que dependam de um grande número de variáveis de entrada. Tais modelos são capazes de prever, além dos efeitos individuais que cada variável provoca sobre o parâmetro de processo em estudo, efeitos de interações não lineares entre tais variáveis.

Segundo BARROS *et al.* (2001), tais modelos polinomiais podem ser usados na descrição da influência das proporções de diversos componentes nas propriedades físico-químicas da mistura entre tais componentes. Usam-se modelos polinomiais nessa situação, quando a composição química de cada componente da mistura é complexa o bastante para tornar o desenvolvimento de modelos mecanísticos uma atividade impraticável.

De acordo ainda com ABILOV & ZEYBECK (2000), o modelo polinomial nem pode ser muito simples, a ponto de desconsiderar efeitos de interações não lineares significativos entre os componentes da mistura, nem muito complexo, a ponto de exigir uma quantidade muito grande de experimentos para seu ajuste. Sendo assim, foram selecionados três modelos polinomiais, cujas eficácias serão comparadas, para serem ajustados e utilizados como modelos preditivos das propriedades físico-químicas em estudo da gasolina A: modelo linear, quadrático e cúbico. As equações gerais dos três modelos são apresentadas a seguir:

Modelo linear
$$y = \sum_i a_i X_i \quad (1.18)$$

Modelo quadrático
$$y = \sum_i a_i X_i + \sum_{i < j} \sum_j a_{ij} X_i X_j \quad (1.19)$$

Modelo cúbico
$$y = \sum_i a_i X_i + \sum_{i < j} \sum_j a_{ij} X_i X_j + \sum_{i < j} \sum_{j < k} \sum_k a_{ijk} X_i X_j X_k \quad (1.20)$$

Nas quais y representa a propriedade físico-química a ser predita pelo modelo, X_i , a fração volumétrica da corrente petroquímica i , e a_i , a_{ij} , a_{ijk} são parâmetros ajustáveis de 1ª, 2ª e 3ª ordem, respectivamente.

De posse dos dados experimentais, os parâmetros dos modelos são então determinados por um ajuste através do método dos mínimos quadrados.

2 - METODOLOGIA

2. METODOLOGIA

2.1. Introdução

Será apresentada a seguir toda a descrição das metodologias correspondentes à obtenção dos dados experimentais e ao desenvolvimento dos modelos empíricos propostos. Na parte experimental, foram realizados ensaios de formulação de *blends* distintos de gasolina através da mistura das cinco correntes petroquímicas em proporções definidas por um prévio planejamento experimental. Formulados os *blends*, a próxima etapa consistiu em efetuar ensaios de caracterização dos mesmos para obtenção das características físico-químicas em estudo. De posse de todos os resultados experimentais, esses foram então usados no processo de ajuste e validação dos modelos empíricos propostos.

2.2. Coleta e Acondicionamento das Amostras

Foi coletada uma amostra, com volume de aproximadamente 10,0 L, de cada uma das cinco correntes de hidrocarbonetos da indústria petroquímica BRASKEM que, segundo suas composições químicas, identificadas em análises cromatográficas, podem ser combinadas para formulação de *blends* que apresentam um espectro de composição química final semelhante ao da gasolina A. As identificações dessas correntes são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Identificações das correntes petroquímicas usadas na formulação da gasolina A

Corrente petroquímica	Identificação usada pela BRASKEM	Identificação usada no desenvolvimento do presente estudo
1	Hidrocarbonetos C9 ⁺	C1
2	Rafinado	C2
3	Nafta Leve	C3
4	Tolueno	C4
5	Xileno Misto	C5

Cada uma das amostras foi introduzida em um recipiente polimérico com capacidade útil de 10,0L e enviada por transporte terrestre para o Laboratório de Combustíveis (LAC) da UFPE. Durante o transporte, os galões com as amostras foram mantidos dentro de uma caixa térmica com condições de baixa temperatura de modo a se atenuar a perda de componentes voláteis por evaporação.

Chegando ao Laboratório de Combustíveis, as amostras foram acondicionadas no refrigerador.

2.3. Análises Físico-químicas

2.3.1. Cromatografia

De cada uma das cinco amostras, foi retirada uma alíquota de aproximadamente 8,0 mL e transferida para um recipiente de vidro âmbar com capacidade útil de 10,0 mL. Essas alíquotas foram, então, enviadas ao Laboratório de Combustíveis da UFRN-Natal onde foi realizada uma análise cromatográfica completa. Os resultados dessa análise serão apresentados no Capítulo Resultados e Discussões.

2.4. Planejamento Experimental de Misturas das Correntes Petroquímicas

2.4.1. Planejamento dos Experimentos usados no Desenvolvimento dos Modelos Empíricos

Antes da realização de qualquer ensaio experimental, foi devidamente desenvolvido um planejamento de misturas das cinco amostras segundo o procedimento conhecido como centróide Simplex (BARROS *et al.*, 2001). Baseado nesse tipo de planejamento, os resultados experimentais permitem uma análise completa sobre a intensidade de possíveis efeitos de interações não lineares, entre as correntes petroquímicas, sobre as propriedades físico-químicas (PVR, densidade e curva de destilação) dos *blends* formulados pela mistura dessas correntes. Assim, é possível se ajustar um modelo estatístico polinomial e uma rede neural artificial mais eficaz na predição das propriedades dos *blends*, uma vez que tais efeitos não lineares serão levados em consideração. A Tabela 2.2 apresenta a descrição da matriz do planejamento de formulações dos *blends* de gasolina A.

Tabela 2.2 – Planejamento experimental centróide Simplex de misturas das correntes petroquímicas

Blend de gasolina A	Frações Volumétricas das Correntes				
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅
1	1,00	0	0	0	0
2	0	1,00	0	0	0
3	0	0	1,00	0	0
4	0	0	0	1,00	0
5	0	0	0	0	1,00
6	0,50	0,50	0	0	0
7	0,50	0	0,50	0	0
8	0,50	0	0	0,50	0
9	0,50	0	0	0	0,50
10	0	0,50	0,50	0	0
11	0	0,50	0	0,50	0
12	0	0,50	0	0	0,50
13	0	0	0,50	0,50	0
14	0	0	0,50	0	0,50
15	0	0	0	0,50	0,50
16	0,33	0,33	0,33	0	0
17	0,33	0,33	0	0,33	0
18	0,33	0,33	0	0	0,33
19	0,33	0	0,33	0,33	0
20	0,33	0	0,33	0	0,33
21	0,33	0	0	0,33	0,33
22	0	0,33	0,33	0,33	0
23	0	0,33	0,33	0	0,33
24	0	0,33	0	0,33	0,33
25	0	0	0,33	0,33	0,33
26	0,25	0,25	0,25	0,25	0
27	0,25	0,25	0,25	0	0,25
28	0,25	0,25	0	0,25	0,25
29	0,25	0	0,25	0,25	0,25
30	0	0,25	0,25	0,25	0,25
31	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20

De posse dos resultados experimentais das propriedades físico-químicas dos *blends* preparados de acordo com o planejamento apresentado anteriormente, podem-se, como será descrito mais adiante, obter os modelos empíricos estatísticos e treinar as redes neurais artificiais. Estas redes e os modelos estatísticos serão utilizados como modelos que, partindo-se das frações volumétricas das correntes petroquímicas usadas na formulação de um determinado *blend*, sejam capazes de prever os parâmetros físico-químicos desse *blend*.

2.4.2. Planejamento dos Experimentos usados na Validação dos Modelos Empíricos

Desenvolvidos

A fim de avaliar a eficácia de tais modelos em relação à sua capacidade de generalização, foram formulados *blends* de gasolina A, distintos daqueles constantes na Tabela 2.2, cujas propriedades físico-químicas formam o que se denomina de espaço de validação dos modelos. A Tabela 2.3, a seguir, apresenta o planejamento experimental de formulação dos *blends* usados na construção desse espaço.

Tabela 2.3 - Planejamento experimental de formulação dos blends de gasolina A usados na construção do espaço de validação dos modelos empíricos

<i>Blend de gasolina A</i>	<i>Frações Volumétricas das Correntes</i>				
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
32	0,10	0	0,10	0,50	0,30
33	0,10	0	0,10	0,30	0,50
34	0,10	0,30	0,10	0,50	0
35	0,10	0,50	0,10	0,30	0
36	0,20	0	0,20	0,30	0,30
37	0,20	0,30	0,20	0,30	0
38	0,20	0,30	0,20	0	0,30
39	0,30	0	0,30	0,20	0,20
40	0,30	0,20	0,30	0	0,20
41	0,30	0,20	0,30	0,20	0
42	0,25	0	0,75	0	0
43	0,50	0	0,25	0,25	0
44	0,50	0	0,25	0	0,25
45	0,25	0	0,50	0,25	0
46	0,25	0	0,50	0	0,25

O planejamento de misturas, descrito na Tabela 2.3, foi desenvolvido com base no conhecimento inicial obtido após os ensaios de caracterização físico-química realizados, primeiramente, nas correntes individuais. Verificou-se que, para ajustar a pressão de vapor do *blend*, dentro da faixa de especificação da gasolina, obrigatoriamente, deve-se ter uma fração de nafta leve (C3), pois as demais correntes apresentam pressões de vapor bastante inferiores aos níveis exigidos. Logo, como pode ser observado na Tabela 2.3, a corrente C3 foi adicionada em todos os *blends*, com frações volumétricas variando de 0,10 até 0,75. As frações das demais correntes foram, então, aleatoriamente definidas. Dessa forma, a capacidade de generalização dos modelos empíricos pode ser avaliada dentro de um espaço de validação que apresente *blends* com características mais próximas possíveis das que são exigidas para a gasolina A.

2.5. Formulação dos *Blends* de Gasolina A

2.5.1. Determinação do Volume dos *Blends* de Gasolina A

Cada um dos 46 *blends* de gasolina A (ver Tabelas 2.2 e 2.3) foi preparado de modo a se obter um volume total de 300 mL, o qual foi estabelecido a partir do conhecimento prévio das normas ASTM que descrevem todos os métodos e equipamentos relativos aos ensaios de caracterização físico-química em estudo: curva de destilação, pressão de vapor *Reid* (PVR) e densidade a 20°C. Constantes nas normas, existem os volumes de amostras necessários à realização dos ensaios. A Tabela 2.4 apresenta tais dados.

Tabela 2.4 – Volume de amostra necessário para realização de cada ensaio de caracterização físico-química

<i>Ensaio de Caracterização</i>	<i>Norma Oficial</i>	<i>Equipamento</i>	<i>Volume de Amostra (mL)</i>
Curva de Destilação	ASTM D 86	Destilador Atmosférico automático	100
PVR	ASTM D 6378	MINIVAP VPSH	40
Densidade a 20°C	ASTM D 4052	ANTOM PAAR	10

Sabe-se que, na preparação dos ensaios de caracterização, todas as vidrarias utilizadas (balão de destilação, provetas e pipetas) devem ser previamente enxaguadas, pelo menos duas vezes, com a própria amostra a ser analisada, para evitar contaminação com amostras diferentes. Sendo assim, ao volume necessário em cada ensaio, foram ainda adicionados 150 mL, perfazendo-se um total de 300 mL para cada *blend*.

2.5.2. Metodologia Experimental Usada na Formulação dos *Blends*

Todos os *blends* foram preparados e armazenados em recipientes de vidro âmbar de 500 mL de capacidade dotados de batoque e tampa. Antes da preparação de cada *blend*, calculava-se o volume de cada corrente petroquímica necessário na sua formulação de acordo com as frações volumétricas constantes nas Tabelas 2.2 e 2.3. Citando-se um exemplo, na preparação do *blend* 26 (ver Tabela 2.2), cuja composição volumétrica é: 0,25 C1 + 0,25 C2 + 0,25 C3 + 0,25 C4, são necessários 0,25 x 300 mL ou 75 mL de cada corrente (C1, C2, C3 e C4).

O procedimento prático de mistura das correntes na formulação de cada *blend* seguia sempre as seguintes etapas:

1ª etapa – As amostras das correntes petroquímicas, juntamente com os recipientes vazios onde seriam formulados e armazenados os *blends*, eram previamente colocados no freezer para que, na ocasião do processo de mistura, a temperatura mais baixa atenuasse a perda de componentes voláteis das amostras.

2ª etapa – Após um intervalo de aproximadamente 30 minutos, o recipiente contendo a amostra de uma determinada corrente, juntamente com o recipiente do *blend*, eram retirados do freezer e levados à sala de balanças.

3ª etapa – Usando-se um equipamento conhecido como dispensador, o volume daquela corrente, necessário para a construção do *blend*, era transferido e anotava-se a massa assim obtida. A Figura 2.1 a seguir apresenta um esquema simplificado da transferência da amostra.

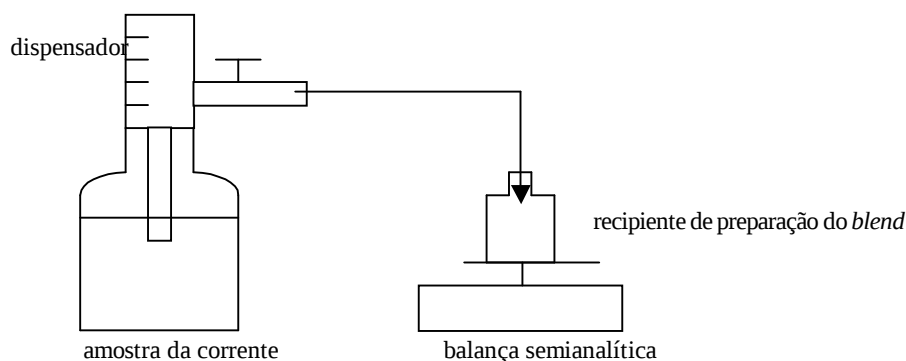


Figura 2.1 – Esquema de transferência de cada amostra de corrente para o recipiente de preparação do blend

Como a conexão do dispensador com o recipiente que contém a amostra da corrente é realizada através de um sistema de rosca, na transferência da mesma, a perda de componentes voláteis é mínima.

4ª etapa – Após a adição da referida amostra de corrente, os recipientes eram mais uma vez levados ao freezer e deixados por um intervalo de aproximadamente 30 minutos, após o qual reiniciava-se o procedimento para outra amostra de corrente que participasse do referido *blend*.

Vale ressaltar que foram preparadas réplicas autênticas de todos os 46 *blends*, perfazendo-se um total de 92 amostras.

2.6. Ensaios de Caracterização das Propriedades Físico-Químicas dos *Blends* de Gasolina A

Preparados todos os 46 *blends*, com suas respectivas duplicatas, a etapa seguinte do trabalho consistiu em retirar as alíquotas necessárias aos 3 ensaios de caracterização físico-química, os quais serão descritos a seguir.

2.6.1. Pressão de Vapor Reid (PVR)

A medição da pressão de vapor Reid dos *blends* preparados foi efetuada pelo uso do equipamento, totalmente automático, conhecido como MINIVAP VPSH, cujo método está de acordo com a norma ASTM D 6378. Para tal ensaio, o volume necessário de amostra é de aproximadamente 40 mL. Assim, antes da medição do PVR de cada *blend*, teve-se que transferir, usando-se o dispensador, tal volume, do recipiente de 500 mL que continha o *blend* preparado, para um recipiente de vidro âmbar com capacidade de 50 mL e dotado de batoque e tampa comum. Após a transferência, as amostras eram então deixadas no freezer durante um

período de aproximadamente 30 minutos para que, no momento da medição, não houvesse perda de componentes voláteis. Após esse período de resfriamento, uma amostra por vez era levada ao equipamento que, através de uma mangueira, efetua várias sucções da amostra. As primeiras sucções são usadas pelo equipamento para realizar a lavagem da sua célula com a própria amostra, após as quais, ocorre a sucção da alíquota que será utilizada para medir propriamente a pressão de vapor. Automaticamente, após um pequeno intervalo de tempo, necessário ao estabelecimento do equilíbrio líquido-vapor, o MINIVAP realiza a medição do PVR a 37,8°C.

2.6.2. Densidade a 20°C

As densidades dos *blends* foram obtidas pelo uso do densímetro automático, da marca ANTON PAAR, que apresenta uma precisão de 4 casas decimais. Antes da medição da densidade de cada *blend*, uma amostra de aproximadamente 8 mL do mesmo era transferida, através do dispensador, para um recipiente de vidro de 10 mL de capacidade. Após um período de 30 minutos de resfriamento no freezer, retirava-se, usando-se uma seringa, uma alíquota de aproximadamente 6 mL, a qual era introduzida, lateralmente, em um tubo capilar em forma de U presente no interior do ANTON PAAR. O princípio de medição de densidade usado por esse instrumento baseia-se na modificação da frequência de vibração do tubo capilar que é provocada pela introdução da amostra líquida, em comparação àquela frequência observada se o tubo estivesse completamente vazio. Usando então dados de calibração, o ANTON PAAR automaticamente obtém a densidade da amostra a 20°C.

2.6.3. Curva de Destilação ASTM D 86

As curvas de destilação dos *blends* foram obtidas através do destilador automático, da marca HDA 628, que realiza as medições de acordo com os procedimentos definidos pela norma ASTM D 86. De acordo com tal norma, uma amostra de 100 mL, adicionada a um balão de destilação, é destilada continuamente à pressão ambiente sob as condições que são designadas para prover aproximadamente um fracionamento de um único prato teórico. O equipamento utilizado, automaticamente, reporta a temperatura associada a cada fração destilada da amostra do *blend* (5%, 10%, 15%,...), obtendo-se, assim, sua curva de destilação.

De acordo com a legislação definida para a gasolina A, são exigidas especificações para as temperaturas correspondentes aos pontos inicial, 10%, 50%, 90% e ponto final da destilação. Apenas as temperaturas associadas aos pontos 10%, 50% e 90% destilados foram estudadas na presente pesquisa.

2.7. Banco de Dados Experimentais para Desenvolvimento dos Modelos Empíricos

Dispondo-se, então, dos resultados experimentais dos ensaios de caracterização físico-química de todos os *blends* planejados de acordo com as Tabelas 2.2 e 2.3, construíram-se respectivamente dois bancos de dados: banco de treinamento ou ajuste e banco de validação dos modelos. A Figura 2.2 a seguir apresenta uma descrição simplificada dos bancos de dados.

Banco de Treinamento ou Ajuste dos Modelos Empíricos	
Dados de Entrada	Dados Experimentais de Saída
$\begin{bmatrix} X^1 = (X_1^1, X_2^1, X_3^1, X_4^1, X_5^1) \\ X^2 = (X_1^2, X_2^2, X_3^2, X_4^2, X_5^2) \\ \dots \\ X^{31} = (X_1^{31}, X_2^{31}, X_3^{31}, X_4^{31}, X_5^{31}) \end{bmatrix} \Rightarrow$	$\begin{bmatrix} PVR^1, T10\%^1, T50\%^1, T90\%^1, d^1 \\ PVR^2, T10\%^2, T50\%^2, T90\%^2, d^2 \\ \dots \\ PVR^{31}, T10\%^{31}, T50\%^{31}, T90\%^{31}, d^{31} \end{bmatrix}$
Banco de Validação dos Modelos	
$\begin{bmatrix} X^{32} = (X_1^{32}, X_2^{32}, X_3^{32}, X_4^{32}, X_5^{32}) \\ X^{33} = (X_1^{33}, X_2^{33}, X_3^{33}, X_4^{33}, X_5^{33}) \\ \dots \\ X^{46} = (X_1^{46}, X_2^{46}, X_3^{46}, X_4^{46}, X_5^{46}) \end{bmatrix} \Rightarrow$	$\begin{bmatrix} PVR^{32}, T10\%^{32}, T50\%^{32}, T90\%^{32}, d^{32} \\ PVR^{33}, T10\%^{33}, T50\%^{33}, T90\%^{33}, d^{33} \\ \dots \\ PVR^{46}, T10\%^{46}, T50\%^{46}, T90\%^{46}, d^{46} \end{bmatrix}$
Onde: $X^i \rightarrow$ vetor de frações volumétricas das correntes (C1,C2,C3,C4 e C5) usadas na formulação do <i>blend</i> <i>i</i>	

Figura 2.2 – Descrição dos bancos de dados construídos com os resultados experimentais

2.8. Modelo Preditivo das Propriedades Físico-químicas dos *Blends* baseado em Redes Neurais Artificiais

2.8.1. Arquitetura das Redes Neurais Artificiais

Para quatro dos cinco parâmetros físico-químicos estudados no presente trabalho (PVR, T10%, T50%, T90%) foi construída e treinada uma rede neural artificial, a fim de serem utilizadas, em conjunto, como modelo empírico preditivo dessas propriedades. As frações volumétricas das cinco correntes petroquímicas usadas na formulação dos *blends* consistem nos dados de entrada das redes, enquanto que os valores das propriedades físico-químicas representam os dados preditos na saída das redes neurais. Para modelar a densidade, não foi usada a rede neural artificial, dada a verificação, através de uma análise inicial dos resultados, de que as densidades dos *blends* eram praticamente combinações lineares das densidades das correntes petroquímicas.

Para todas as redes neurais, foi definida uma arquitetura única do tipo *full-connected*, com uma única camada intermediária de apenas três neurônios. A Figura 2.3, a seguir, apresenta a arquitetura das RNAs desenvolvidas.

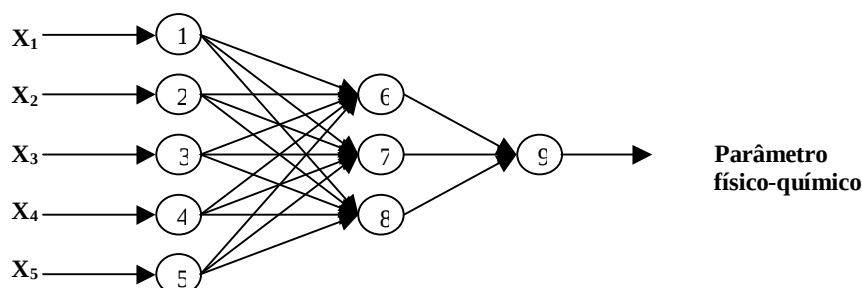


Figura 2.3 – Arquitetura das redes neurais artificiais usadas como modelo preditivo das propriedades.

A quantidade de neurônios na camada intermediária (*hidden*) foi definida levando-se em consideração a dimensão do banco de dados experimentais de treinamento das redes neurais (Figura 2.3), o qual apresenta apenas 31 padrões independentes para cada propriedade físico-química. Assim, uma rede neural não deve apresentar muitos parâmetros independentes ajustáveis, para que se evite a sobreparametrização do modelo (número de parâmetros maior que o número de dados experimentais). A Tabela 2.5 seguinte apresenta um estudo comparativo sobre a quantidade de parâmetros ajustáveis de três redes neurais com diferentes números de neurônios na camada intermediária.

Tabela 2.5 – Estudo do número total de parâmetros ajustáveis da rede neural usada em função do número de neurônios na camada intermediária

Neurônios na Camada Intermediária	Parâmetros Ajustáveis	Conexão entrada-hidden	Camada <i>hidden</i>	Conexão <i>hidden</i> -saída	Camada de saída	Total de parâmetros
5 neurônios	Pesos (w_{ij})	$5 \times 5 = 25$	-	$5 \times 1 = 5$	-	36
	Thresholds (θ_i)	-	5	-	1	
4 neurônios	Pesos (w_{ij})	$5 \times 4 = 20$	-	$4 \times 1 = 4$	-	29
	Thresholds (θ_i)	-	4	-	1	
3 neurônios	Pesos (w_{ij})	$5 \times 3 = 15$	-	$3 \times 1 = 3$	-	22
	Thresholds (θ_i)	-	3	-	1	

Dos resultados apresentados na Tabela 2.5 observa-se que, para o banco de dados de treinamento desenvolvido no presente trabalho, com 31 padrões, só é possível evitar a sobreparametrização do modelo com redes neurais apresentando 4 ou menos neurônios na camada intermediária. Foi definida então uma camada intermediária contendo 3 neurônios para todas as RNAs utilizadas. Com 4 neurônios, apesar de se evitar a sobreparametrização, um

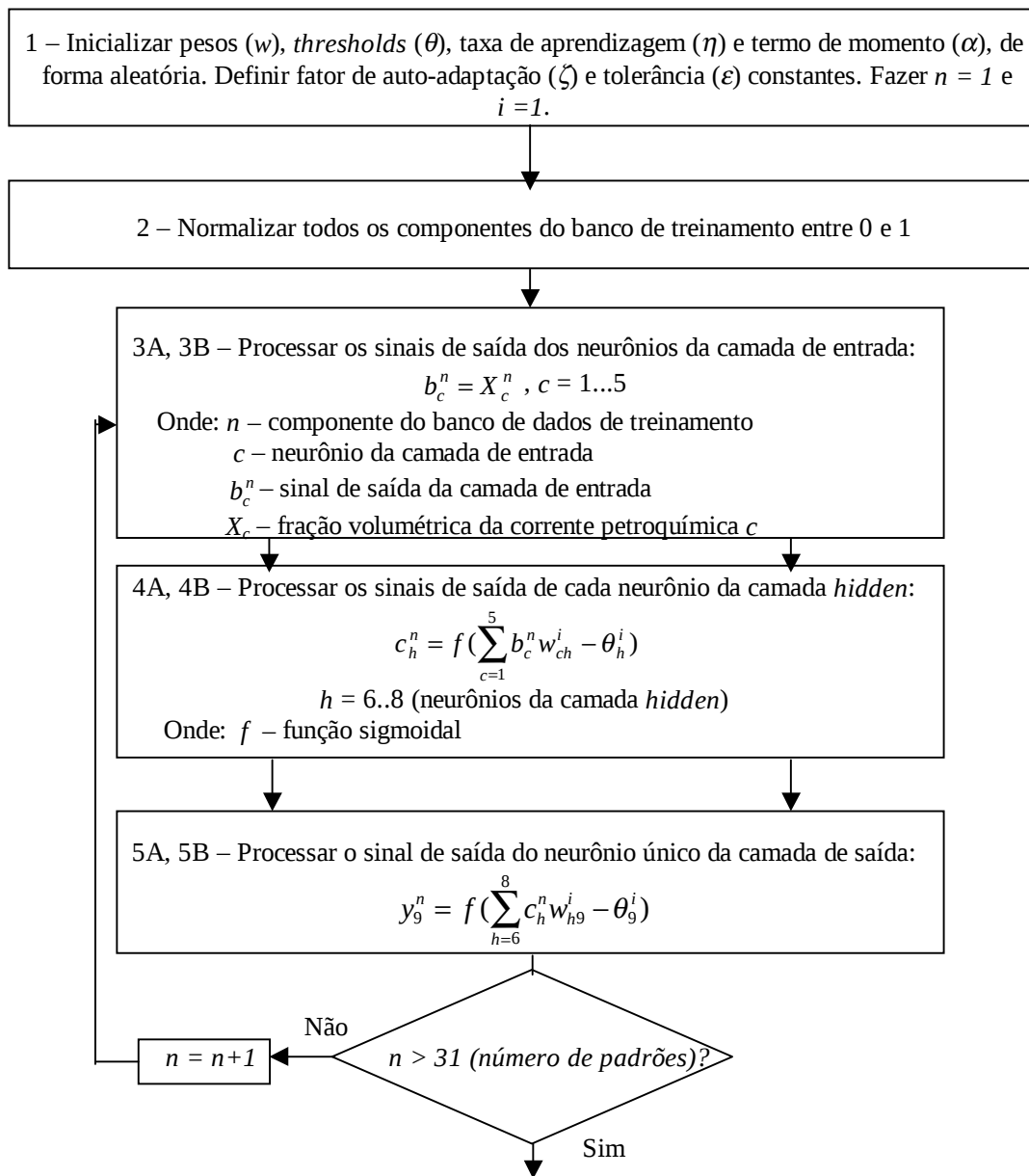
maior número de parâmetros ajustáveis faria a rede neural ficar com um menor número de graus de liberdade, tornando o processo de ajuste dos parâmetros mais difícil.

2.8.2. Algoritmo de Treinamento das Redes Neurais Artificiais

Foi desenvolvido um programa de treinamento das redes neurais, em linguagem FORTRAN 5.0, para o ajuste dos seus parâmetros aos resultados experimentais armazenados no banco de dados de treinamento (Figura 2.3). O ajuste iterativo dos pesos e *thresholds* foi baseado no método de otimização gradiente descendente com taxa de treinamento auto-ajustável de acordo com o trabalho desenvolvido por SALOMON & HEMMEN (1995).

Na Figura 2.4 é apresentado o algoritmo simplificado de treinamento das redes neurais propostas.

Figura 2.4 – Algoritmo de treinamento das redes neurais artificiais propostas



6 – Estimar os erros totais gerados pela rede neural usando as trajetórias A e B:

Trajetória A

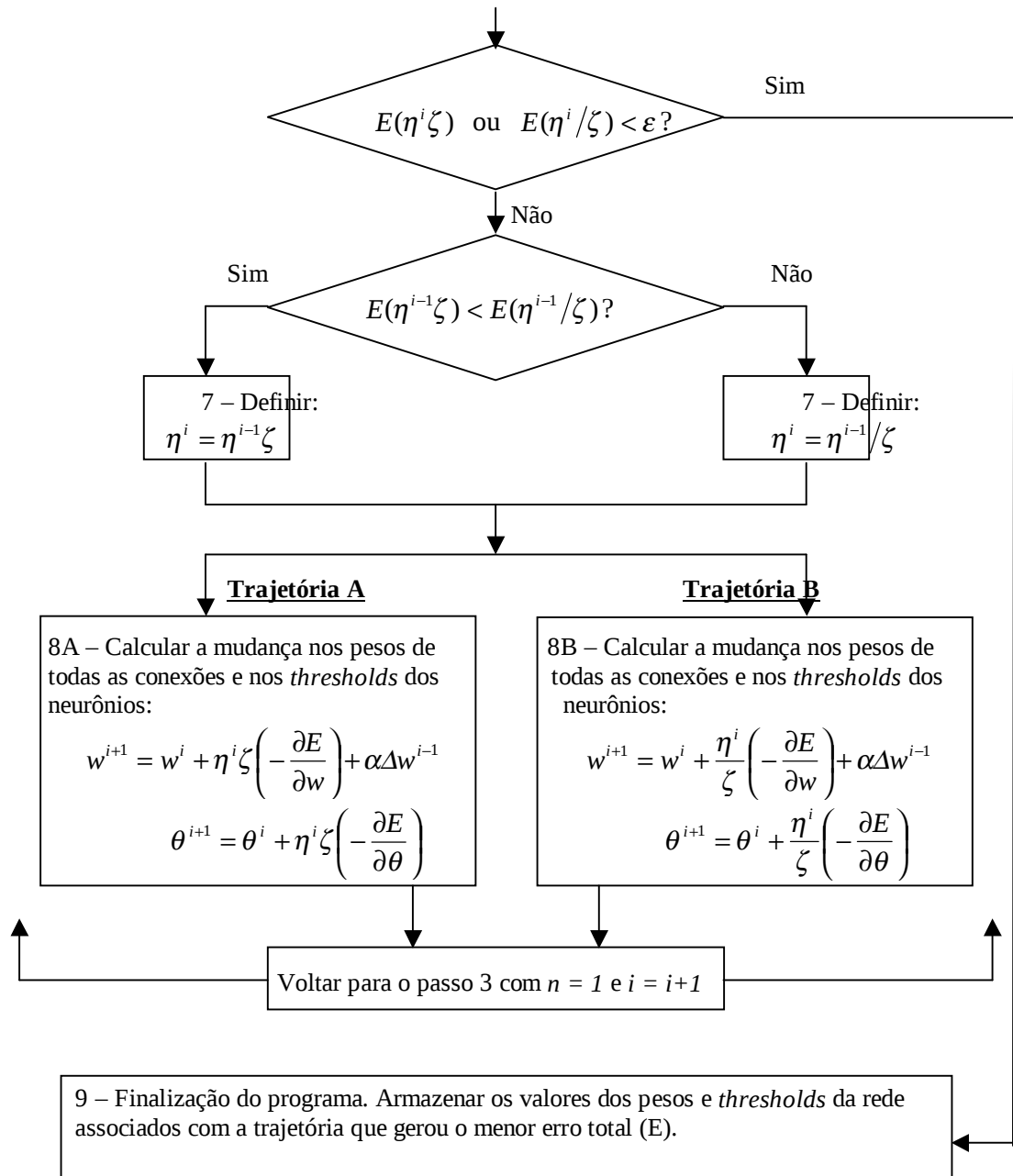
$$E(\eta^{i-1}\zeta) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{31} (y_9^n - y_{\text{exp}}^n)^2$$

Trajetória B

$$E(\eta^{i-1}/\zeta) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{31} (y_9^n - y_{\text{exp}}^n)^2$$

Onde: y_{exp} – dado experimental normalizado do parâmetro físico-químico no banco de treinamento

OBS: Na primeira iteração (n=1), as trajetórias A e B são iguais.

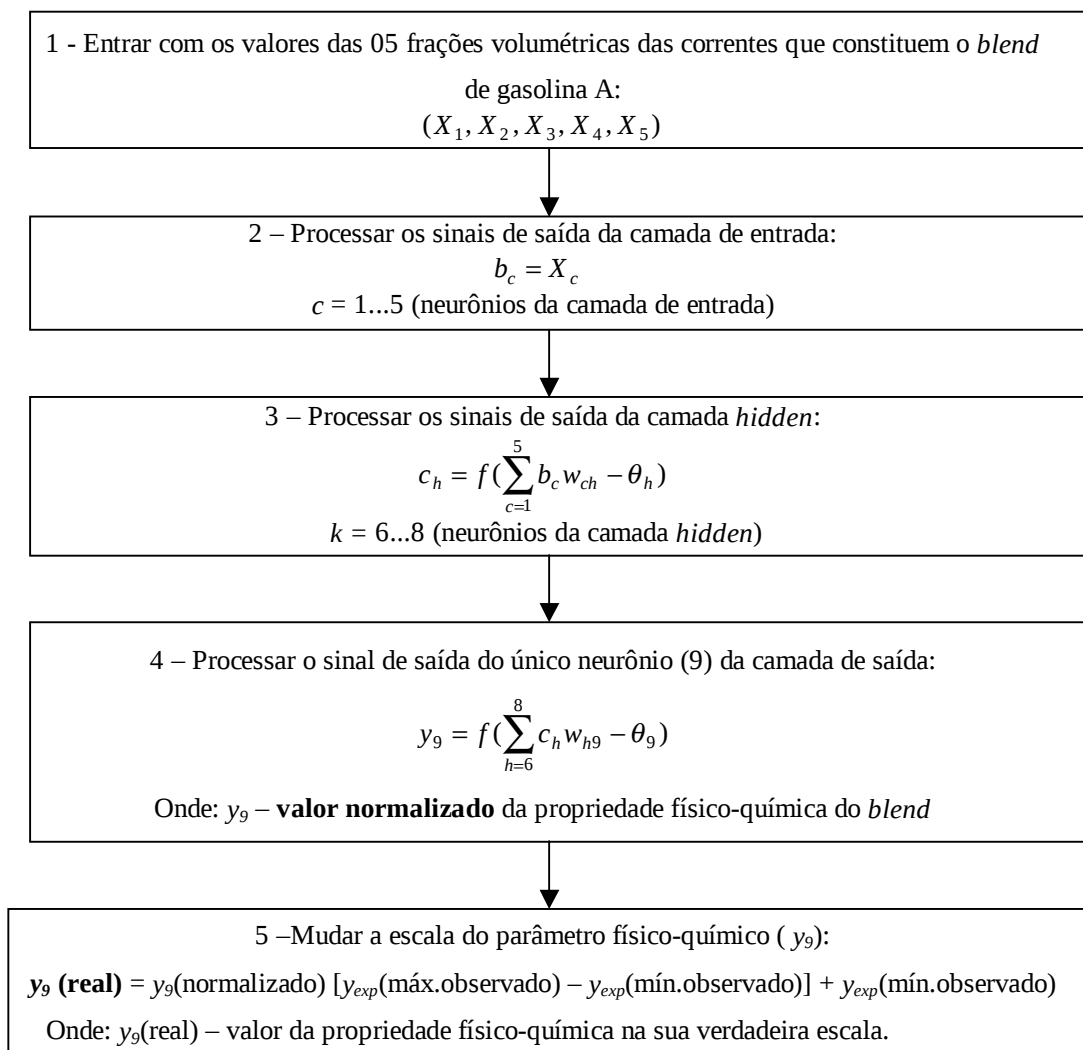


As derivadas da função erro necessárias para o desenvolvimento do passo 8, no algoritmo anterior, são calculadas através das Equações 1.13, 1.14, 1.15 e 1.16 .

2.8.3. Aplicação das Redes Neurais Treinadas na Predição das Propriedades Físico-Químicas

As redes neurais artificiais, com seus parâmetros devidamente ajustados, foram, então, utilizadas para efetuar predições das propriedades físico-químicas dos mesmos *blends* usados na construção dos bancos de dados experimentais (treinamento e validação), de modo a se avaliar a eficácia do modelo empírico assim desenvolvido. Na Figura 2.5 será apresentado o algoritmo simplificado que descreve o funcionamento de cada rede neural, já treinada, na predição de uma dada propriedade do *blend*.

Figura 2.5 – Algoritmo do funcionamento da rede neural artificial na predição de uma dada propriedade físico-química do *blend*



Foram assim construídos, para cada propriedade físico-química, 02 gráficos mostrando a relação entre os valores preditos pelas redes neurais e os valores experimentais, sendo um gráfico correspondente ao espaço de treinamento, e o outro, ao espaço de validação.

2.9. Modelos Estatísticos Polinomiais para Predição das Propriedades Físico-químicas dos *Blends*

Usando o software STATISTICA, o qual apresenta diversas ferramentas estatísticas e matemáticas para tratamento de dados, construção de planejamentos experimentais e estimativa de modelos empíricos, foram ajustados aos resultados experimentais, para cada uma das cinco propriedades físico-químicas estudadas na presente pesquisa, os coeficientes de três modelos estatísticos polinomiais: linear, quadrático e cúbico. Em todos os modelos, construiu-se uma relação matemática entre a propriedade físico-química do *blend* e as frações volumétricas das cinco correntes petroquímicas utilizadas na constituição desse *blend*. As equações a seguir apresentam as expressões dos 03 modelos estatísticos propostos:

Modelo linear

$$y = a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_4 X_4 + a_5 X_5 \quad (2.1)$$

Modelo quadrático

$$y = a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_4 X_4 + a_5 X_5 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{14} X_1 X_4 + a_{15} X_1 X_5 + a_{23} X_2 X_3 + a_{24} X_2 X_4 + a_{25} X_2 X_5 + a_{34} X_3 X_4 + a_{35} X_3 X_5 + a_{45} X_4 X_5 \quad (2.2)$$

Modelo cúbico

$$y = a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_4 X_4 + a_5 X_5 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{14} X_1 X_4 + a_{15} X_1 X_5 + a_{23} X_2 X_3 + a_{24} X_2 X_4 + a_{25} X_2 X_5 + a_{34} X_3 X_4 + a_{35} X_3 X_5 + a_{45} X_4 X_5 + a_{123} X_1 X_2 X_3 + a_{124} X_1 X_2 X_4 + a_{125} X_1 X_2 X_5 + a_{134} X_1 X_3 X_4 + a_{135} X_1 X_3 X_5 + a_{145} X_1 X_4 X_5 + a_{234} X_2 X_3 X_4 + a_{235} X_2 X_3 X_5 + a_{245} X_2 X_4 X_5 + a_{345} X_3 X_4 X_5 \quad (2.3)$$

Nas quais: X_c – fração volumétrica da corrente petroquímica c

y – valor da propriedade físico-química

Todos os dados experimentais constantes no banco de treinamento foram devidamente transferidos ao STATISTICA que ajustou os parâmetros dos modelos propostos a tais dados usando o método dos mínimos quadrados como algoritmo de otimização.

Usando ainda as ferramentas do STATISTICA, foram obtidos os desvios padrões dos coeficientes dos modelos, tabelas de análise de variância dos ajustes efetuados, histogramas dos

desvios dos valores preditos pelos modelos em relação aos valores experimentais, além dos gráficos que apresentam a relação entre os valores preditos e os experimentais.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Análise Cromatográfica das Correntes Petroquímicas

Nas tabelas a seguir, serão apresentados os componentes, identificados na análise cromatográfica, que formam cada uma das cinco correntes petroquímicas usadas na formulação dos *blends* de gasolina A.

3.1.1. Corrente C1 – “Hidrocarbonetos C9⁺”

A Tabela 3.1 apresenta os resultados da análise cromatográfica sobre a corrente C1.

Tabela 3.1 – Resultados da análise cromatográfica da Corrente C1

Componente	Fórmula molecular	Percentagem volumétrica
n-butil-ciclopentano	C ₉ H ₁₈	24,61 %
1,4-dimetil-2-etil-benzeno	C ₁₀ H ₁₄	13,52 %
n-decano	C ₁₀ H ₂₂	10,85 %
1-metil-3-etil-benzeno	C ₉ H ₁₂	7,49 %
1-metil-2-etil-benzeno	C ₉ H ₁₂	7,09 %
2,2-dimetil-octano	C ₁₀ H ₂₂	7,02 %
1-metil-2-isopropil-ciclohexano	C ₁₀ H ₂₀	5,98 %
2-metil-octano	C ₉ H ₂₀	4,88 %
etil-benzeno	C ₈ H ₁₀	4,84 %
3,3-dimetil-octano	C ₁₀ H ₂₂	3,69 %
1,1,4-trimetil-ciclohexano	C ₉ H ₁₈	3,50 %
1-metil-4-n-propil-benzeno	C ₁₀ H ₁₄	2,76 %
isobutil-ciclohexano	C ₁₀ H ₂₀	1,97 %
cis-3-noneno	C ₉ H ₁₈	1,80 %
		Total = 100,00 %

Verifica-se, pelos resultados apresentados na Tabela 3.1, que a corrente petroquímica C1 é praticamente constituída por hidrocarbonetos com 9 e com 10 átomos de carbono. Os hidrocarbonetos com 9 carbonos perfazem 49,37%, enquanto os que têm 10 carbonos representam 45,79% da corrente. Vale ressaltar também o fato dessa corrente apresentar um percentual significativo de hidrocarbonetos aromáticos (35,70%).

3.1.2. Corrente C2 – “Refinado”

A Tabela 3.2 apresenta a análise cromatográfica da corrente C2.

Tabela 3.2 – Resultados da análise cromatográfica da Corrente C2

Componente	Fórmula molecular	Percentagem volumétrica
cis-2-hexeno	C ₆ H ₁₂	26,64 %
4-metil-penteno-1	C ₆ H ₁₂	12,96 %
1-hexeno	C ₆ H ₁₂	10,48 %
benzeno	C ₆ H ₆	9,49 %
cis-2-hepteno	C ₇ H ₁₄	8,22 %
2,2-dimetil-hexano	C ₈ H ₁₈	4,81 %
1-hepteno	C ₇ H ₁₄	4,23 %
3-metil-hexano	C ₇ H ₁₆	4,21 %
2-metil-pentano	C ₆ H ₁₄	3,78 %
2-metil-hexano	C ₇ H ₁₆	3,65 %
1-etil-2-metil-ciclopentano	C ₈ H ₁₆	2,28 %
ciclohexano	C ₆ H ₁₂	2,19 %
1,2-dimetil-ciclopentano	C ₇ H ₁₄	2,10 %
1,1-dimetil-ciclopentano	C ₇ H ₁₄	1,90 %
4-metil-heptano	C ₈ H ₁₈	1,56 %
2,2,3-trimetil-butano	C ₇ H ₁₆	1,50 %
		Total = 100,00 %

Da Tabela 3.2, conclui-se que a corrente petroquímica C2 é constituída principalmente por hidrocarbonetos alifáticos de cadeias abertas contendo entre 6 e 8 átomos de carbono. Hidrocarbonetos com 6 átomos de carbono correspondem a 65,54 % da corrente, os que têm 7 átomos de carbono perfazem 25,81 % e 8,65 % para os que têm 8 átomos de carbono.

3.1.3. Corrente C3 – “Nafta Leve”

A Tabela 3.3 apresenta os resultados da análise cromatográfica da corrente C3.

Tabela 3.3 – Resultados da análise cromatográfica da Corrente C3

Componente	Fórmula molecular	Percentagem volumétrica
3-metil-1-buteno	C ₅ H ₁₀	26,37 %
1-penteno	C ₅ H ₁₀	26,06 %
1-hexeno	C ₆ H ₁₂	15,97 %
4-metil-1-penteno	C ₆ H ₁₂	15,22 %
2-metil-pentano	C ₆ H ₁₄	6,78 %
cis-2-hexeno	C ₆ H ₁₂	5,07 %
cis-2-penteno	C ₅ H ₁₀	1,92 %
benzeno	C ₆ H ₆	1,50 %
2,2,3-trimetil-butano	C ₇ H ₁₆	1,11 %
		Total = 100,00 %

Pode-se observar que a corrente C3 (nafta leve) é constituída basicamente por hidrocarbonetos alifáticos com cadeias contendo entre 5 e 7 átomos de carbono distribuídos da seguinte forma: 54,35 % de hidrocarbonetos com 5 átomos de carbono, 44,54 % com 6 átomos de carbono e apenas 1,11% com 7 átomos de carbono. Como a maior parte da corrente apresenta hidrocarbonetos leves (5 e 6 átomos de carbono), a sua volatilidade, como poderá ser constatado nos resultados físico-químicos apresentados adiante, é bastante acentuada.

3.1.4. Corrente C4 – “Tolueno”

A Tabela 3.4 a seguir apresenta os resultados da análise cromatográfica da corrente C4.

Tabela 3.4 – Resultados da análise cromatográfica da Corrente C4

Componente	Fórmula molecular	Percentagem volumétrica
tolueno	C ₇ H ₈	100,00 %
		Total = 100,00 %

3.1.5. Corrente C5 – “Xileno misto”

A Tabela 3.5 apresenta os resultados da cromatografia da corrente C5.

Tabela 3.5 – Resultados da análise cromatográfica da Corrente C5

Componente	Fórmula molecular	Percentagem volumétrica
2,5-dimetil-pentano	C ₇ H ₁₆	35,63 %
3-metil-hexano	C ₇ H ₁₆	19,95 %
etil-benzeno	C ₈ H ₁₀	18,80 %
benzeno	C ₆ H ₆	16,80 %
2-metil-octano	C ₉ H ₂₀	4,96 %
2,5-dimetil-hexano	C ₈ H ₁₈	3,76 %
		Total = 100,00 %

Dos resultados apresentados na Tabela 3.5, observa-se que a corrente petroquímica C5 é basicamente uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos (etil-benzeno + benzeno = 35,60 %) com alcanos (64,4 %) que apresentam de 7 a 9 átomos de carbono na cadeia.

3.1.6. Dificuldades no Desenvolvimento de Modelos Mecanísticos

A grande quantidade de hidrocarbonetos distintos que pode ser observada nos resultados das análises cromatográficas das correntes petroquímicas C1, C2 e C3 torna o desenvolvimento de modelos mecanísticos, baseados nos fundamentos termodinâmicos de equilíbrio de fases, para predição dos parâmetros físico-químicos dos *blends* formulados pela mistura de tais correntes, uma tarefa complexa.

Além da natureza multicomponente das correntes petroquímicas, um fato que dificultaria sobremaneira o uso da termodinâmica, principalmente na predição das curvas de destilação, consiste na possibilidade de formação de azeótropos, geralmente observada na mistura de hidrocarbonetos aromáticos com hidrocarbonetos alifáticos (KABATEK & BROWARZIK, 2001). Esse fenômeno ressalta que, apesar das correntes serem constituídas apenas por hidrocarbonetos, a natureza não linear das interações moleculares entre hidrocarbonetos de famílias distintas está presente quando da mistura das correntes. A azeotropia pode ocorrer, por exemplo, na mistura das correntes C1, que apresenta uma quantidade significativa de compostos aromáticos (35,70%), com a corrente C2, constituída basicamente por hidrocarbonetos alifáticos.

3.2. Caracterização Físico-Química dos *Blends* de Gasolina A

Serão apresentados, nas tabelas a seguir, os resultados das propriedades físico-químicas dos *blends* de gasolina A que foram formulados de acordo com os planejamentos experimentais descritos nas Tabelas 2.2 e 2.3. A Tabela 3.6 apresenta os resultados para os *blends* usados para o treinamento dos modelos empíricos, enquanto a Tabela 3.7 mostra os resultados que serão usados no processo de validação desses modelos.

Tabela 3.6 – Resultados experimentais da caracterização físico-química dos blends de gasolina A – banco de dados de treinamento

Blend de Gasolina A	Frações Volumétricas					Propriedades Físico-químicas (valores médios)				
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Densidade (g/mL)	PVR (kPa)	T10% (°C)	T50% (°C)	T90% (°C)
1	1,00	0	0	0	0	0,88936	4,4	158,6	164,7	173,3
2	0	1,00	0	0	0	0,72849	30,9	73,9	81,3	110,6
3	0	0	1,00	0	0	0,64415	106,3	37,1	45,9	62,9
4	0	0	0	1,00	0	0,86674	10,6	109,3	109,4	109,4
5	0	0	0	0	1,00	0,86549	6,5	135,9	136,2	136,8
6	0,50	0,50	0	0	0	0,80887	18,1	87,6	138,8	170,1
7	0,50	0	0,50	0	0	0,76677	63,7	46,0	118,3	169,2
8 **	0,50	0	0	0,50	0	**	**	**	**	**
9 **	0,50	0	0	0	0,50	**	**	**	**	**
10 **	0	0,50	0,50	0	0	**	**	**	**	**
11	0	0,50	0	0,50	0	0,79770	22,1	87,1	99,6	110,2
12	0	0,50	0	0	0,50	0,79700	20,4	90,0	120,4	136,0
13	0	0	0,50	0,50	0	0,75610	59,6	54,2	91,7	109,2
14	0	0	0,50	0	0,50	0,75483	60,4	50,4	109,1	135,8
15 **	0	0	0	0,50	0,50	**	**	**	**	**
16	0,33	0,33	0,33	0	0	0,75722	50,4	55,2	92,5	167,6
17	0,33	0,33	0	0,33	0	0,82743	16,2	93,2	119,9	166,6
18	0,33	0,33	0	0	0,33	0,82710	16,7	98,7	140,9	162,4
19	0,33	0	0,33	0,33	0	0,80212	49,4	60,3	120,3	166,2
20	0,33	0	0,33	0	0,33	0,80312	48,1	59,5	144,1	162,1
21 **	0,33	0	0	0,33	0,33	**	**	**	**	**
22	0	0,33	0,33	0,33	0	0,74637	49,7	59,9	85,8	109,4
23	0	0,33	0,33	0	0,33	0,74724	49,0	58,9	92,5	135,4
24	0	0,33	0	0,33	0,33	0,81867	16,4	96,0	115,5	131,6
25	0	0	0,33	0,33	0,33	0,79237	48,3	61,7	117,1	131,6
26	0,25	0,25	0,25	0,25	0	0,78478	41,7	65,5	105,6	164,4
27	0,25	0,25	0,25	0	0,25	0,78483	41,3	65,8	126,0	159,0
28 **	0,25	0,25	0	0,25	0,25	**	**	**	**	**
29	0,25	0	0,25	0,25	0,25	0,81860	39,0	71,0	130,7	158,3
30	0	0,25	0,25	0,25	0,25	0,77604	41,4	66,5	103,8	129,2
31	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,80153	36,6	72,2	120,5	155,2

Tabela 3.7 – Resultados experimentais da caracterização físico-química dos blends de gasolina A – banco de dados de validação

Blend de Gasolina A	Frações Volumétricas					Propriedades Físico-químicas (valores médios)				
	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Densidade (g/mL)	PVR (kPa)	T10% (°C)	T50% (°C)	T90% (°C)
32	0,10	0	0,10	0,50	0,30	0,84688	22,4	103,4	121,2	140,5
33	0,10	0	0,10	0,30	0,50	0,84744	20,6	107,0	128,6	142,5
34	0,10	0,30	0,10	0,50	0	0,80431	27,0	82,2	104,9	127,4
35	0,10	0,50	0,10	0,30	0	0,77672	33,9	76,1	96,3	132,6
36	0,20	0	0,20	0,30	0,30	0,82879	34,7	79,4	128,3	153,5
37	0,20	0,30	0,20	0,30	0	0,78813	37,1	69,7	104,8	161,1
38	0,20	0,30	0,20	0	0,30	0,78577	36,7	68,5	123,1	154,4
39	0,30	0	0,30	0,20	0,20	0,80955	42,8	63,0	132,1	161,7
40	0,30	0,20	0,30	0	0,20	0,78123	45,2	**	**	**
41	0,30	0,20	0,30	0,20	0	0,77982	47,4	59,5	113,5	164,4
42	0,25	0	0,75	0	0	0,70991	82,9	40,2	57,2	165,5
43	0,50	0	0,25	0,25	0	0,82461	37,9	67,5	138,6	169,3
44	0,50	0	0,25	0	0,25	0,82553	37,2	65,1	150,9	166,9
45	0,25	0	0,50	0,25	0	0,76884	59,1	50,7	97,8	164,9
46	0,25	0	0,50	0	0,25	0,76661	60,2	48,1	114,1	159,1

Durante os ensaios de caracterização da curva de destilação de alguns *blends*, ocorreram erros técnicos não esperados no próprio destilador atmosférico (HDA 628), exigindo-se assim uma nova preparação desses *blends*. Assim, foram consumidas quantidades de amostras das correntes petroquímicas maiores que as que foram previamente planejadas. Por esse motivo, alguns *blends*, identificados nas Tabelas 3.6 e 3.7 por (**), não puderam ser preparados por falta de amostras de algumas correntes petroquímicas.

3.3. Modelos Empíricos Preditivos Baseados em Redes Neurais Artificiais

Partindo-se de uma matriz de inicialização dos pesos e *thresholds*, com componentes aleatoriamente distribuídos dentro do intervalo (-1;+1), e dos dados experimentais mostrados na Tabela 5.6, foi treinada uma rede neural para cada uma das seguintes propriedades dos *blends*: PVR, T10%, T50% e T90%. A rotina computacional foi toda baseada no algoritmo de auto-adaptação da taxa de treinamento, usando como processo de otimização dos parâmetros o gradiente descendente. Esse algoritmo está descrito na Figura 2.4 da Metodologia da presente dissertação. Os resultados do treinamento e da capacidade preditiva das redes treinadas serão mostrados nos itens que se seguem.

3.3.1. Rede Neural para Predição da Pressão de Vapor Reid (PVR) do Blend

A Figura 3.1 seguinte esquematiza a arquitetura da rede neural artificial que foi treinada para ajuste de seus parâmetros aos dados experimentais de PVR dos *blends* presentes no banco de dados de treinamento (Tabela 3.6).

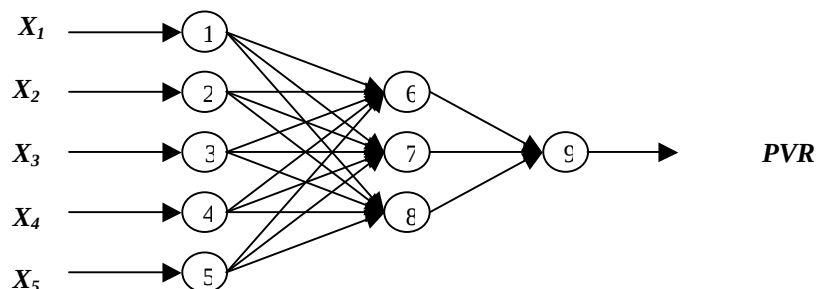


Figura 3.1 – Arquitetura da RNA treinada para predição da temperatura PVR dos blends de gasolina A

Os resultados do programa de treinamento da RNA mostrada na Figura 3.1 seguem nas Tabelas 3.8 e 3.9.

Tabela 3.8 – Resultados do programa de treinamento da RNA usada como modelo preditivo de PVR dos blends de gasolina A

Parâmetro	Valor
Taxa inicial de treinamento (η_0)	2,00
Fator de Momento (μ)	0,70
Quantidade de iterações (i)	325.087
Erro total quadrático final (E)	$7,9999982 \cdot 10^{-4}$

onde:

$$E = (PVR_{\text{exp}} - PVR_{\text{calculado}})^2 \quad (3.1)$$

Tabela 3.9 – Pesos (W) e thresholds (θ) da RNA ajustados aos dados experimentais de PVR dos blends de gasolina A

Conexão entrada – hidden	Valor	Conexão hidden - saída	Valor
W(1,6)	0,3892248	W(6,9)	-2,551421
W(1,7)	1,719970	W(7,9)	-4,676292
W(1,8)	-2,143723	W(8,9)	6,421824
W(2,6)	1,919978	$\theta(9)$	-0,4281605
W(2,7)	0,4700948		
W(2,8)	1,158838		
W(3,6)	-0,7009029		
W(3,7)	-2,730247		
W(3,8)	8,113905		
W(4,6)	0,6045847		
W(4,7)	2,162762		
W(4,8)	-1,327069		
W(5,6)	0,5944027		
W(5,7)	2,133468		
W(5,8)	-1,646309		
$\theta(6)$	-0,4877046		
$\theta(7)$	-2,185809		
$\theta(8)$	-1,741142		

A rede neural treinada, com os parâmetros devidamente ajustados conforme a Tabela 3.9, foi então utilizada para efetuar predições das pressões de vapor dos *blends* contidos nos bancos de dados de treinamento e de validação. A seguir serão apresentadas as tabelas e gráficos com os resultados das predições para avaliação da eficácia dessa rede neural como modelo preditivo.

A Tabela 3.10 traz os resultados preditivos da RNA para o PVR dos próprios *blends* usados no treinamento. Já a Figura 3.2, apresentada logo após a Tabela 3.10, apresenta a relação entre os dados experimentais e os dados preditos pela RNA para o PVR dentro do espaço de treinamento. A reta tracejada nesse gráfico representa a relação: $y = x$. Sendo assim, quanto menor for a dispersão dos pontos em relação a essa reta, indica que melhores são os resultados preditivos efetuados pela rede neural.

Tabela 3.10 – Resultados das predições da rede neural treinada sobre PVR dos blends dentro do espaço de treinamento

Blend	PVR experimental (kPa)	PVR predito pela RNA (kPa)	Desvio (%)
1	4,4	4,65	5,59
2	31,0	31,12	0,54
3	106,3	106,08	0,16
4	10,6	10,52	0,79
5	18,1	18,59	2,99
6	63,7	63,88	0,29
7	5,0	5,98	19,60
11	22,1	22,02	0,13
12	20,4	20,44	0,21
13	59,6	60,52	1,54
14	60,4	60,54	0,31
16	50,4	50,19	0,32
17	16,2	15,85	1,84
18	16,7	14,69	12,02
19	49,4	48,31	2,21
20	48,1	47,86	0,39
22	49,7	48,79	1,83
23	49,0	48,67	0,57
24	16,4	17,23	5,06
25	48,3	47,42	1,82
26	41,7	42,36	1,70
27	41,3	42,01	1,72
29	39,0	39,45	1,28
30	41,4	41,87	1,14
31	36,6	36,77	0,60
$R^2 = 0,9995$			

O alto coeficiente de correlação linear ($R^2 = 0,9995$) entre os valores preditos e experimentais, apresentado na Tabela 3.10, demonstra que a RNA, com a arquitetura definida pela Figura 3.1, foi capaz de se ajustar adequadamente aos resultados experimentais de PVR dos *blends* de gasolina A. Apenas dois valores preditos pela RNA apresentaram um desvio em relação aos dados experimentais acima de 10%. No entanto, vale ressaltar que esses desvios apreciáveis ocorreram em relação aos *blends* 7 e 18, cujas pressões de vapor (5,0 e 16,7 kPa) estão bem afastadas da faixa de especificação de PVR para a gasolina A (45,0 kPa – 62,0 kPa). Portanto, dentro da faixa de especificação, onde a RNA deverá ser utilizada como modelo preditivo, o ajuste se apresenta muito bom. Esse fato é enfatizado pelo Gráfico 5.1 a seguir, onde a dispersão dos pontos em relação à reta $y = x$ se apresentou muito pequena.

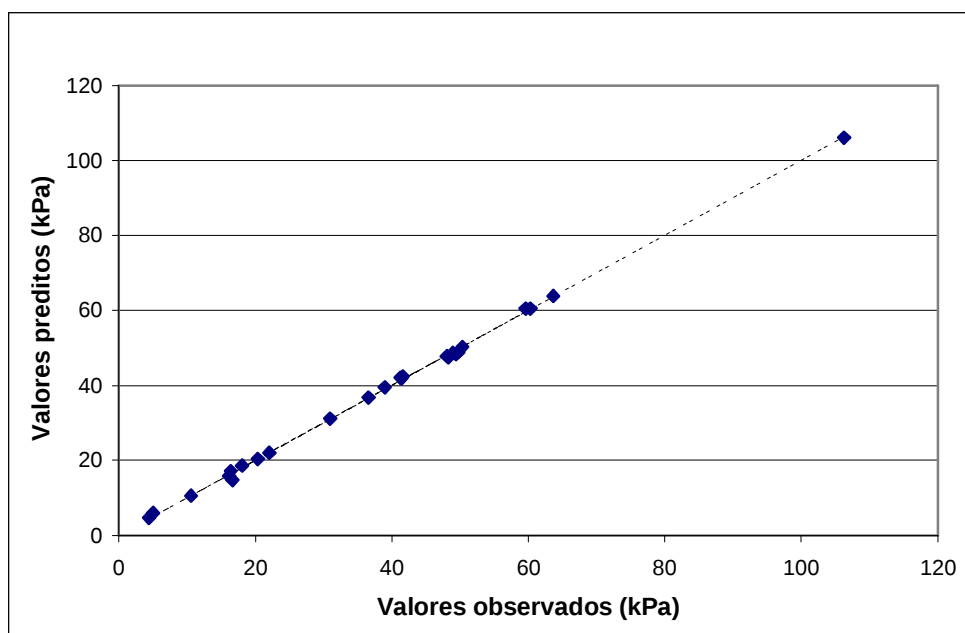


Figura 3.2 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pela RNA para o PVR dos blends pertencentes ao espaço de treinamento

A Tabela 3.11 e a Figura 3.3 seguintes apresentam os resultados das predições efetuadas pela RNA treinada para o PVR dos *blends* pertencentes ao espaço de validação, isto é, para *blends* distintos daqueles usados no ajuste da rede neural. Partindo-se desses resultados, pode-se fazer uma análise da capacidade de interpolação desse modelo preditivo.

Tabela 3.11 – Resultados das predições da rede neural treinada sobre PVR dos blends dentro do espaço de validação

Blend	PVR experimental (kPa)	PVR predito pela RNA (kPa)	Desvio (%)
32	22,4	20,87	6,62
33	20,6	20,08	2,52
34	27,0	28,47	5,44
35	33,9	31,78	6,11
36	34,7	33,54	3,20
37	37,1	38,32	3,43
38	36,7	37,79	2,96
39	42,8	44,81	4,81
40	45,2	46,23	2,28
41	47,4	46,44	1,93
42	82,9	85,99	3,73
43	37,9	39,39	3,93
44	37,2	38,72	4,08
45	59,1	62,18	5,29
46	60,2	62,18	3,29
$R^2 = 0,9963$			

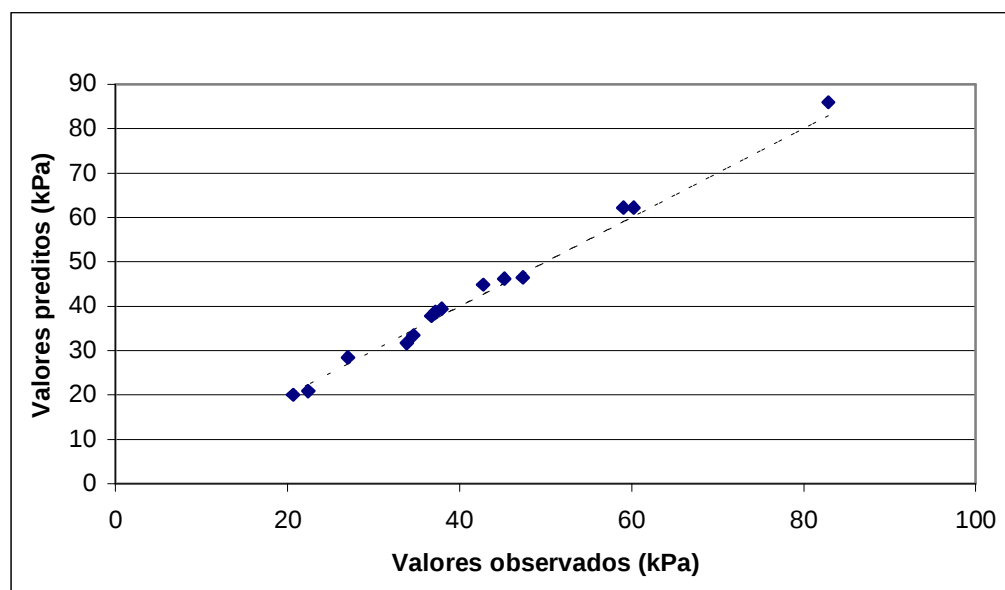


Figura 3.3 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pela RNA para PVR dos blends pertencentes ao espaço de validação

O alto coeficiente de correlação linear ($R^2 = 0,9963$) entre os dados preditos e os dados experimentais de PVR dos *blends*, dentro do espaço de validação, mostra a grande capacidade que a RNA treinada apresenta em efetuar previsões eficientes sobre o PVR de *blends* totalmente distintos daqueles usados no seu treinamento. Sendo assim, demonstra-se que tal RNA pode ser usada como modelo preditivo eficiente para o PVR dos *blends* formulados pela mistura das correntes petroquímicas em estudo. Comprova-se essa eficiência pela observação da Figura 3.3, onde verifica-se a baixa dispersão dos pontos em relação à reta $y = x$.

3.3.2. Rede Neural para Predição da Temperatura Referente ao Ponto 10 % Destilado do Blend (T10%)

A Figura 3.4 seguinte esquematiza a arquitetura da rede neural artificial que foi treinada para ajuste de seus parâmetros aos dados experimentais de T10% destilado dos *blends*.

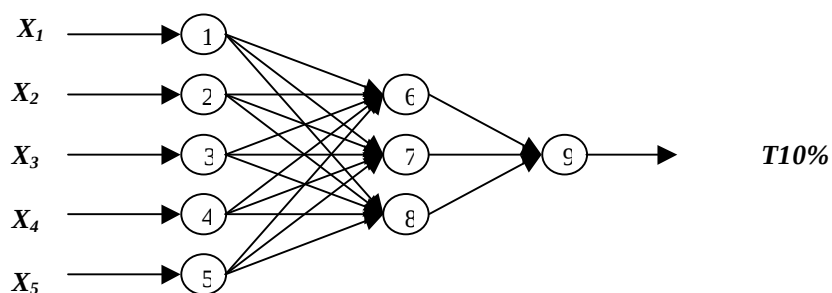


Figura 3.4 – Arquitetura da RNA treinada para predição da temperatura associada ao ponto 10% destilado dos blends de gasolina A

Os resultados do programa de treinamento da RNA mostrada na Figura 5.2 seguem nas Tabelas 3.12 e 3.13.

Tabela 3.12 – Resultados do programa de treinamento da RNA para T10% destilado dos blends

Parâmetro	Valor
Taxa inicial de treinamento (η_0)	2,00
Fator de Momento (μ)	0,70
Quantidade de iterações (i)	44.923
Erro total quadrático final (E)	$4,9973 \cdot 10^{-4}$

Tabela 3.13 – Pesos (W) e thresholds (θ) da RNA ajustados aos dados experimentais de T10% destilado dos blends

Conexão entrada – hidden	Valor	Conexão hidden - saída	Valor
W(1,6)	-3,532910	W(6,9)	-5,442848
W(1,7)	0,9078418	W(7,9)	3,415325
W(1,8)	0,1865392	W(8,9)	-1,316843
W(2,6)	4,062831	$\theta(9)$	-4,339574
W(2,7)	-0,6384711		
W(2,8)	-2,186166		
W(3,6)	7,591273		
W(3,7)	-4,386679		
W(3,8)	2,786545		
W(4,6)	0,6164410		
W(4,7)	0,9325826		
W(4,8)	-2,020338		
W(5,6)	-1,958093		
W(5,7)	1,207944		
W(5,8)	-0,8513681		
$\theta(6)$	-2,855260		
$\theta(7)$	1,075854		
$\theta(8)$	0,731764		

Seguem, na Tabela 3.14 e na Figura 3.5, os resultados das predições da RNA treinada sobre as temperaturas referentes ao ponto 10% destilado dos *blends*. Como tais predições foram efetuadas para T10% destilado dos próprios *blends* usados no treinamento, os seus resultados permitem a verificação da eficiência do ajuste dos parâmetros da RNA.

Tabela 3.14 – Resultados das predições da RNA para a temperatura do ponto 10% destilado dos blends dentro do espaço de treinamento

Blend	T10% experimental (°C)	T10% predito pela RNA (°C)	Desvio (%)
1	158,6	158,485	0,07
2	73,9	73,725	0,23
3	37,1	36,882	0,58
4	109,3	109,085	0,19
5	135,9	135,917	0,01
6	87,6	87,070	0,60
7	46,0	46,417	0,90
11	87,1	87,197	0,11
12	90,0	90,102	0,11
13	54,2	52,960	2,28
14	50,4	49,955	0,88
16	55,2	56,100	1,63
17	93,2	93,943	0,80
18	98,7	99,080	0,38
19	60,3	60,580	0,46
20	59,5	59,940	0,73
22	59,9	60,347	0,74
23	58,9	58,837	0,10
24	96,0	95,930	0,07
25	61,7	63,547	2,99
26	65,5	64,766	1,12
27	65,8	64,154	2,50
29	71,0	70,440	0,78
30	66,5	66,900	0,60
31	72,2	71,303	1,24
$R^2 = 0,9997$			

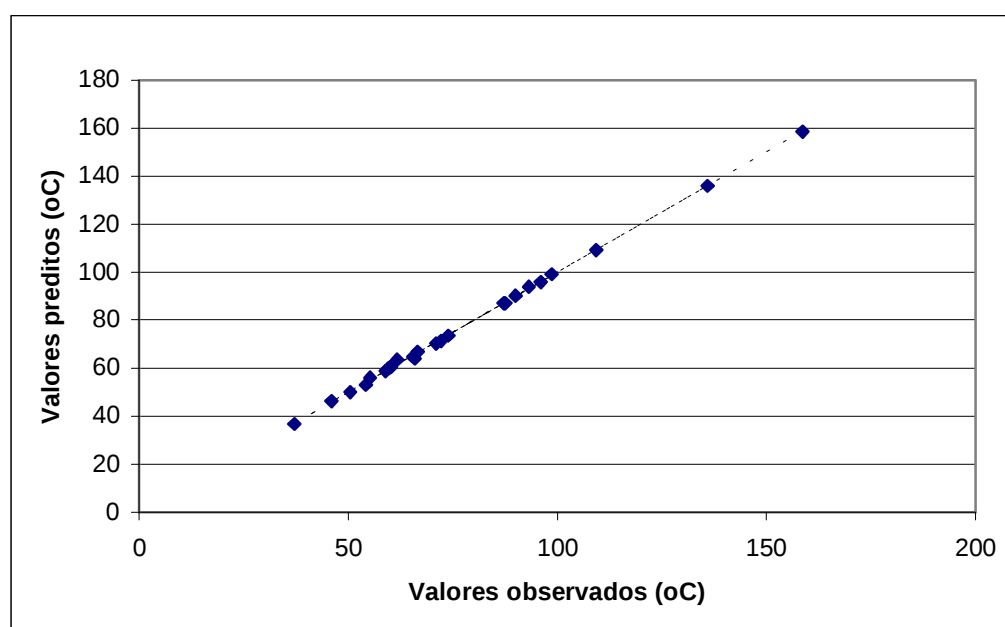


Figura 3.5 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pela RNA para a temperatura do ponto 10% destilado dos blends dentro do espaço de treinamento

Analisando-se os dados constantes na Tabela 3.14, onde se observam desvios relativos entre os dados experimentais e os dados preditos pela RNA abaixo de 3% e verificando-se a baixa dispersão dos pontos em relação à reta $y = x$, na Figura 3.5, chega-se à conclusão de que o treinamento da RNA para a propriedade T10% dos *blends*, permitiu um ótimo ajuste dos parâmetros da mesma aos dados experimentais do banco de treinamento.

A Tabela 3.15 e a Figura 3.6 apresentam os resultados das previsões efetuadas pela RNA treinada sobre a propriedade T10% destilado dos *blends* do espaço de validação.

Tabela 3.15 – Resultados das previsões da RNA para a temperatura do ponto 10% destilado dos blends dentro do espaço de validação

Blend	T10% experimental (°C)	T10% predito pela RNA (°C)	Desvio (%)
32	103,4	104,352	0,92
33	107,0	108,123	1,05
34	82,2	80,850	1,64
35	76,1	75,276	1,08
36	79,4	78,106	1,62
37	69,7	69,050	0,93
38	68,5	68,750	0,36
39	63,0	63,850	1,34
41	59,5	60,596	1,84
42	40,2	39,855	0,85
43	67,5	68,570	1,66
44	65,1	70,170	7,78
45	50,7	49,470	2,42
46	48,1	48,090	0,02
$R^2 = 0,9963$			

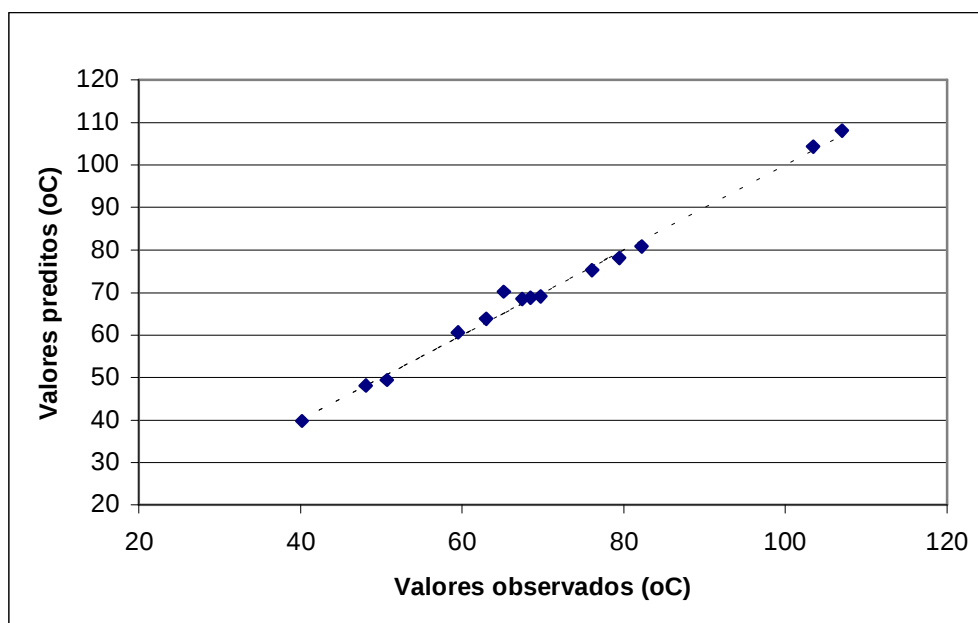


Figura 3.6 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pela RNA para a temperatura do ponto 10% destilado dos blends pertencentes ao espaço de validação

Os baixos desvios observados na Tabela 5.15 entre os dados experimentais e os preditos pela rede neural treinada, dentro do espaço de validação, demonstram que a mesma pode ser perfeitamente usada como modelo preditivo para a temperatura associada ao ponto 10% destilado dos *blends* de gasolina A. A baixa dispersão dos pontos em relação à reta tracejada $y=x$, na Figura 3.6, comprovam esse fato.

3.3.3. Temperatura referente ao Ponto 50 % Destilado (T50%) do Blend

A Figura 3.7 seguinte esquematiza a arquitetura da rede neural artificial que foi treinada para ajuste de seus parâmetros aos dados experimentais de T50% destilado dos *blends*.

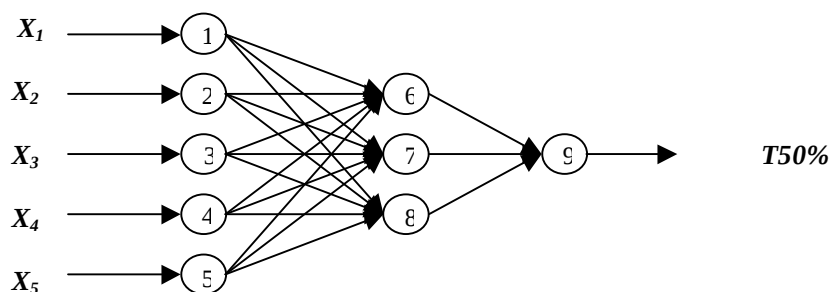


Figura 3.7 – Arquitetura da RNA treinada para predição da temperatura 50% destilado dos blends de gasolina A

Os resultados do programa de treinamento da RNA mostrada na Figura 3.7 seguem nas Tabelas 3.16 e 3.17.

Tabela 3.16 – Resultados do programa de treinamento da RNA para T50% destilado dos blends

Parâmetro	Valor
Taxa inicial de treinamento (η_0)	2,00
Fator de Momento (μ)	0,70
Quantidade de iterações (i)	1.676.523
Erro total quadrático final (E)	$3,99883 \cdot 10^{-3}$

Tabela 3.17 – Pesos (W) e thresholds (θ) da RNA ajustados aos dados experimentais de T50% destilado dos blends

Conexão entrada – hidden	Valor	Conexão hidden - saída	Valor
W(1,6)	-0,1717387	W(6,9)	2,453205
W(1,7)	11,28916	W(7,9)	1,617382
W(1,8)	3,756989	W(8,9)	1,254112
W(2,6)	0,9703036	$\theta(9)$	2,953264
W(2,7)	-8,995197		
W(2,8)	-12,37368		
W(3,6)	-2,110705		
W(3,7)	-18,259060		
W(3,8)	-6,025593		
W(4,6)	-4,709462		
W(4,7)	16,98314		
W(4,8)	3,909173		
W(5,6)	-2,287916		
W(5,7)	13,545920		
W(5,8)	5,606560		
$\theta(6)$	-1,855387		
$\theta(7)$	-3,186632		
$\theta(8)$	-0,812236		

Seguem na Tabela 3.18 e na Figura 3.8 os resultados das predições da RNA para a temperatura referente ao ponto 50% destilado dos *blends* dentro do banco de treinamento.

Tabela 3.18 – Resultados das predições da rede neural treinada sobre a temperatura do ponto 50% destilado dentro do espaço de treinamento

Blend	T50% experimental (°C)	T50% predito pela RNA (°C)	Desvio (%)
1	164,70	164,97	0,16
2	81,35	82,04	0,85
3	45,85	47,93	4,54
4	109,40	111,28	1,72
5	136,20	136,93	0,53
6	138,80	137,25	1,12
7	118,25	117,18	0,90
11	99,60	98,20	1,40
12	120,40	124,01	2,99
13	91,65	90,08	1,71
14	109,10	112,29	2,92
16	92,50	93,64	1,23
17	119,90	122,70	2,33
18	140,95	141,15	0,14
19	120,3	122,67	1,97
20	144,1	140,94	2,19
22	85,75	85,89	0,16
23	92,45	91,00	1,56
24	115,45	113,85	1,38
25	117,05	116,65	0,34
26	105,55	109,56	3,80
27	126,00	123,37	2,09
29	130,65	130,73	0,06
30	103,80	101,90	1,83
31	120,45	119,39	0,88
$R^2 = 0,9967$			

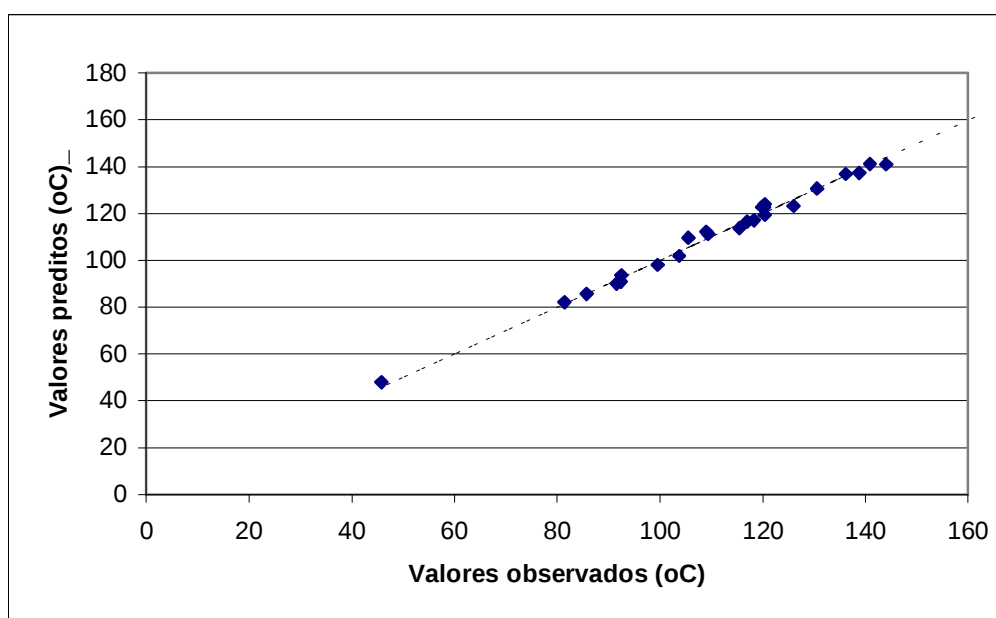


Figura 3.8 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pela RNA treinada para a temperatura do ponto 50% destilado dentro do espaço de treinamento

Os resultados da Tabela 3.18, onde se observam desvios relativos entre os dados experimentais e os dados preditos pela RNA abaixo de 5%, juntamente com um alto coeficiente de correlação linear ($R^2 = 0,9967$), demonstram que o treinamento da rede neural efetuado permitiu um bom ajuste dos seus parâmetros aos dados experimentais da temperatura do ponto 50% destilado dos *blends*. Na Figura 3.8 acima, visualiza-se a eficiência do treinamento da RNA conforme a grande concentração dos pontos em torno da reta tracejada $y = x$.

A Tabela 3.19 e a Figura 3.9 trazem os resultados preditivos da RNA para a temperatura do ponto 50% destilado dos *blends* contidos no banco de validação.

Tabela 3.19 – Resultados das predições da rede neural treinada sobre a temperatura do ponto 50% destilado dentro do espaço de validação

Blend	T50% experimental (°C)	T50% predito pela RNA (°C)	Desvio (%)
32	121,2	121,75	0,45
33	128,6	128,39	0,16
34	104,85	99,18	5,41
35	96,25	110,57	14,87
36	128,3	129,16	0,67
37	104,75	106,98	2,13
38	123,1	123,47	0,30
39	132,05	131,62	0,33
41	113,5	112,17	1,17
42	57,2	53,85	5,86
43	138,55	137,52	0,74
44	150,9	149,53	0,91
45	97,8	102,88	5,19
46	114,1	114,98	0,77

$$R^2 = 0,9794$$

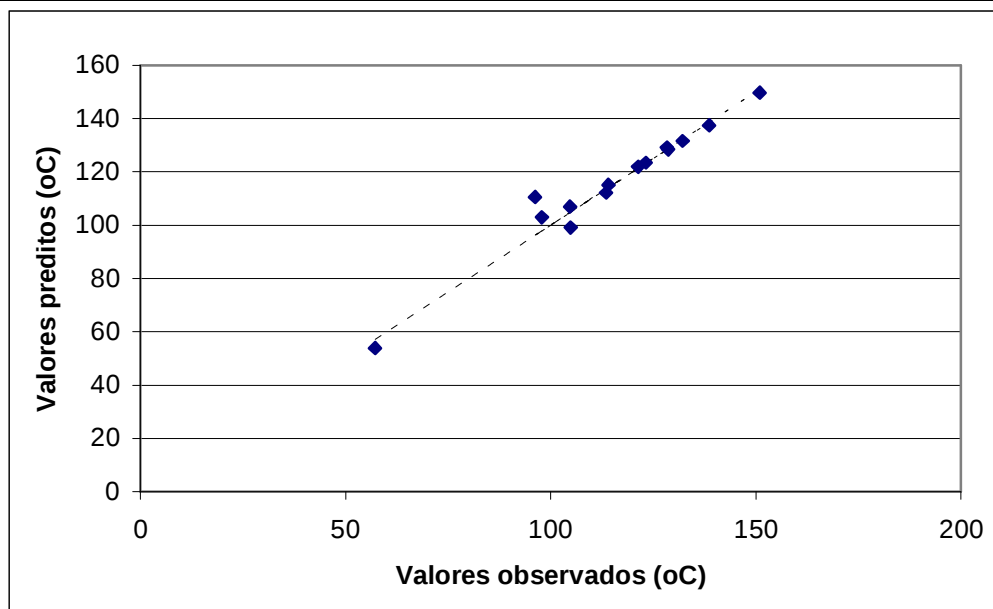


Figura 3.9 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pela RNA treinada para a temperatura do ponto 50% destilado dentro do espaço de validação

Os resultados das previsões da RNA sobre T50% dos *blends*, dentro do espaço de validação, apresentados na Tabela 3.19, mostram que, excluindo-se o *blend* 35, cujo erro de predição foi de quase 15%, os desvios entre os dados experimentais e preditos pela RNA apresentaram-se abaixo de 6%.

3.3.4. Temperatura referente ao Ponto 90 % Destilado (T90%) dos *Blends*

A Figura 3.10 seguinte esquematiza a arquitetura da rede neural artificial que foi treinada para ajuste de seus parâmetros aos dados experimentais da temperatura associada ao ponto 90% destilado dos *blends*.

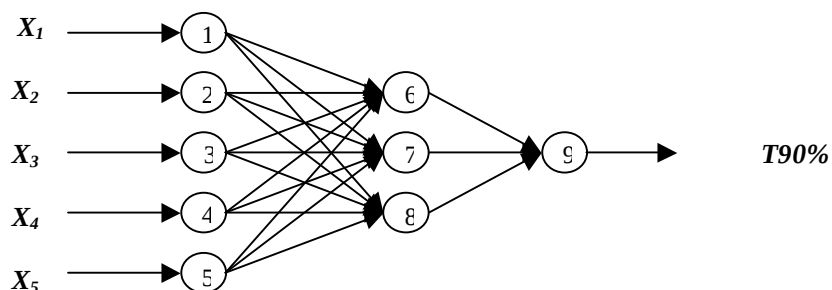


Figura 3.10 – Arquitetura da RNA treinada para predição da temperatura do ponto 90% destilado dos blends de gasolina A

Os resultados do programa de treinamento da RNA mostrada na Figura 3.10 seguem nas Tabelas 3.20 e 3.21.

Tabela 3.20 – Resultados do programa de treinamento da RNA para T90% destilado dos blends

Parâmetro	Valor
Taxa inicial de treinamento (η_0)	2,00
Fator de Momento (μ)	0,70
Quantidade de iterações (i)	133.460
Erro total quadrático final (E)	$9,994425 \cdot 10^{-3}$

Tabela 5.21 – Pesos (W) e thresholds (θ) da ajustados aos dados experimentais da temperatura do ponto 90% destilado dos blends

Conexão entrada – hidden	Valor	Conexão hidden - saída	Valor
W(1,6)	8,927952	W(6,9)	3,657903
W(1,7)	9,966934	W(7,9)	7,065776
W(1,8)	3,686020	W(8,9)	1,580335
W(2,6)	-2,578704	$\theta(9)$	10,265530
W(2,7)	-1,597890		
W(2,8)	0,1165719		
W(3,6)	-1,495587		
W(3,7)	-4,991421		
W(3,8)	-0,3620872		
W(4,6)	-2,363039		
W(4,7)	0,2574258		
W(4,8)	-1,084059		
W(5,6)	1,974451		
W(5,7)	4,595797		
W(5,8)	-4,123456		
$\theta(6)$	-2,124872		
$\theta(7)$	-3,898370		
$\theta(8)$	-0,6628421		

Seguem na Tabela 3.22 e na Figura 3.11, os resultados das predições da RNA para as temperaturas referentes ao ponto 90% destilado dos *blends* dentro do banco de treinamento.

Tabela 3.22 – Resultados das predições da RNA sobre a temperatura do ponto 90% destilado dos blends dentro do espaço de treinamento

Blend	T90% experimental (°C)	T90% predito pela RNA (°C)	Desvio (%)
1	173,3	173,25	0,03
2	110,6	109,79	0,73
3	62,9	63,05	0,24
4	109,4	108,96	0,40
5	136,8	136,49	0,23
6	170,1	170,86	0,45
7	169,2	170,32	0,66
11	110,2	110,75	0,50
12	136	136,03	0,02
13	109,2	108,39	0,74
14	136,2	136,07	0,09
16	167,6	167,16	0,26
17	166,6	166,2	0,24
18	162,4	161,91	0,30
19	166,2	165,75	0,27
20	162,1	160,87	0,76
22	109,4	110,48	0,99
23	135,4	133,71	1,25
24	131,6	130,99	0,46
25	131,6	132,46	0,65
26	164,4	162,55	1,13
27	159	160,23	0,77
29	158,3	158,08	0,14
30	129,2	129,64	0,34
31	155,2	157,08	1,21

$R^2 = 0,9994$

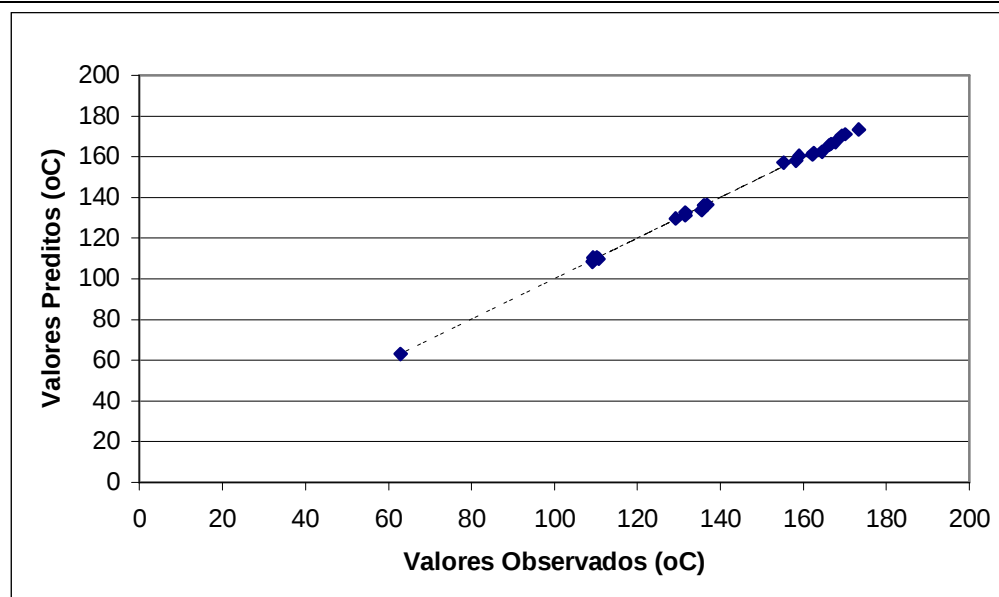


Figura 3.11 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pela RNA para a temperatura do ponto 90% destilado dos blends dentro do espaço de treinamento

Os resultados apresentados na Tabela 3.22, onde se observam desvios relativos entre os dados experimentais e os preditos pela RNA, dentro do espaço de treinamento, menores que 1,5%, comprovam o ajuste eficaz dos parâmetros da RNA aos resultados experimentais referentes ao ponto T90% dos *blends*. A baixa dispersão dos pontos em relação à reta tracejada, na Figura 3.11, comprova o ótimo ajuste da RNA.

A Tabela 3.23 e a Figura 3.12 trazem os resultados preditivos da RNA para a temperatura do ponto 90% destilado dos *blends* contidos no banco de validação.

Tabela 3.23 – Resultados das predições da RNA sobre a temperatura do ponto 90% destilado dos blends dentro do espaço de validação

Blend	T90% experimental (°C)	T90% predito pela RNA (°C)	Desvio (%)
32	140,5	144,33	2,73
33	142,5	143,36	0,60
34	127,4	142,15	11,58
35	132,6	143,15	7,96
36	153,5	153,81	0,20
37	161,1	158,5	1,61
38	154,4	156,63	1,44
39	161,7	161,75	0,03
41	164,4	165,26	0,52
42	165,5	160,4	3,08
43	169,3	169,89	0,35
44	166,9	167,27	0,22
45	164,9	161,82	1,87
46	159,1	159,33	0,14
$R^2 = 0,9577$			

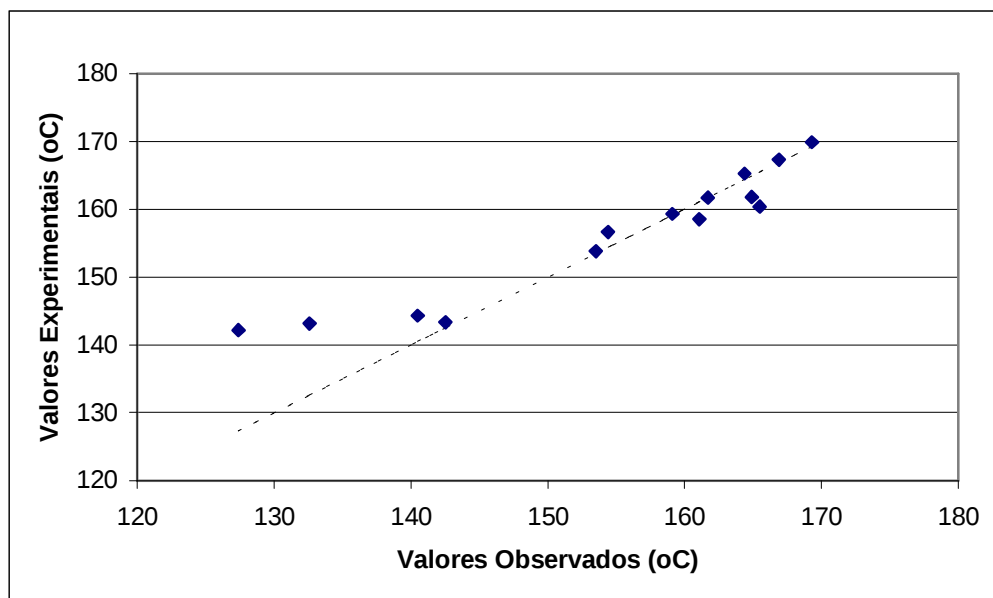


Figura 3.12 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pela RNA para a temperatura do ponto 90% destilado dos blends dentro do espaço de validação

Apesar de ter sido obtido um ótimo ajuste da RNA aos dados de treinamento referentes ao ponto T90% dos *blends*, os resultados das predições dessa mesma RNA em relação aos dados experimentais de validação não foram tão satisfatórios como os que foram obtidos nas redes neurais anteriores (PVR, T10%, T50%). Isso é evidenciado pelo fato de, ao se aplicar a RNA treinada para efetuar predições em T90% dos *blends* 34 e 35, obtêm-se erros apreciáveis de 11,58% e 7,96% em relação aos valores experimentais. Na Figura 3.12, observa-se esse fato através da dispersão, em relação à reta tracejada, dos pontos referentes à relação entre os dados experimentais e os preditos pela RNA.

É importante ressaltar que, ao se observar a Figura 3.12, verifica-se que o modelo preditivo não apresenta bons resultados apenas em *blends* cujas temperaturas associadas ao ponto 90% destilado estão abaixo de 150°C. Esse fato demonstra que a RNA treinada não pode ser abandonada como modelo preditivo, pois, de acordo com as especificações exigidas pela ANP, a gasolina A deve apresentar um valor máximo para o ponto T90% destilado de 190°C e, como pode ser observado na Figura 3.12, na região próxima a esse valor, a rede neural permite bons resultados preditivos.

3.4. Modelos Estatísticos Polinomiais

A seguir serão apresentados os 03 modelos estatísticos polinomiais (linear, quadrático e cúbico) que foram ajustados para cada uma das cinco propriedades físico-químicas dos *blends* presentes no banco de treinamento (densidade, PVR, T10%, T50% e T90%).

3.4.1. Densidade a 20°C

3.4.1.1. Modelo Linear

A Tabela 3.24 a seguir apresenta os resultados do ajuste dos coeficientes do modelo linear aos dados experimentais da densidade dos *blends* de gasolina A do banco de treinamento.

Tabela 3.24 – Coeficientes do modelo linear ajustados aos resultados experimentais da densidade dos blends de gasolina A

Coeficiente	Valor	Desvio padrão
a ₁	0,891588	± 0,001154
a ₂	0,727767	± 0,001145
a ₃	0,647811	± 0,001209
a ₄	0,865970	± 0,001218
a ₅	0,865917	± 0,001218
R² = 0,9987		

As Figuras 3.13 e 3.14 apresentam os resultados das previsões do modelo linear para a densidade dos *blends* dentro do espaço de treinamento.

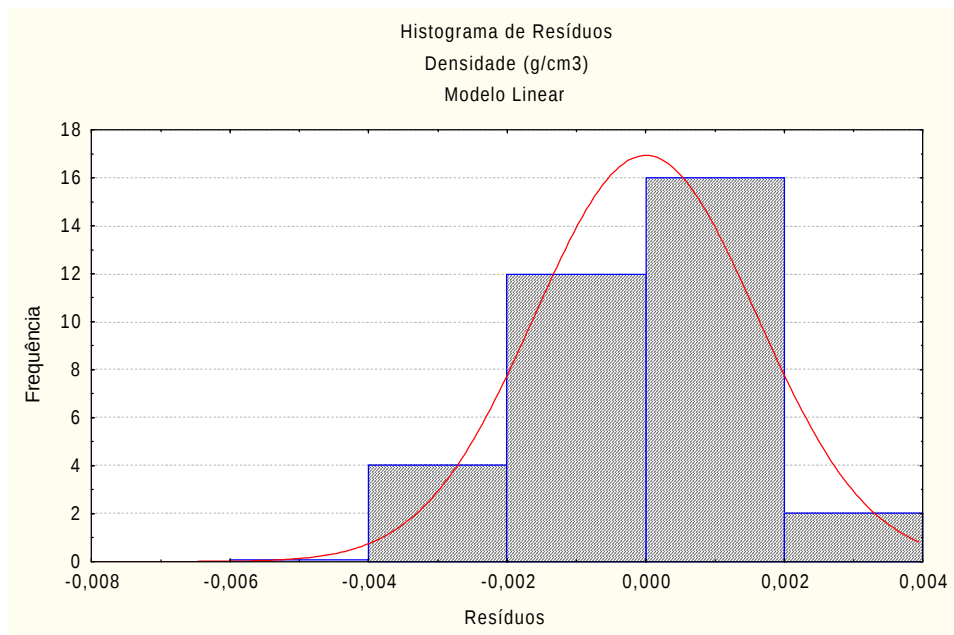


Figura 3.13 – Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo linear em relação aos resultados experimentais da densidade dos blends

O histograma apresentado na Figura 3.13 demonstra o ajuste eficiente, pois os resíduos entre os dados experimentais e os dados preditos pelo modelo linear são pequenos e se distribuem de forma aleatória, conforme a similaridade do histograma com a curva contínua que representa a distribuição normal.

A Figura 3.14, onde os pontos referentes à relação entre os dados experimentais e preditos estão bastante concentrados em torno da reta $y = x$, comprova o ótimo ajuste do modelo linear.

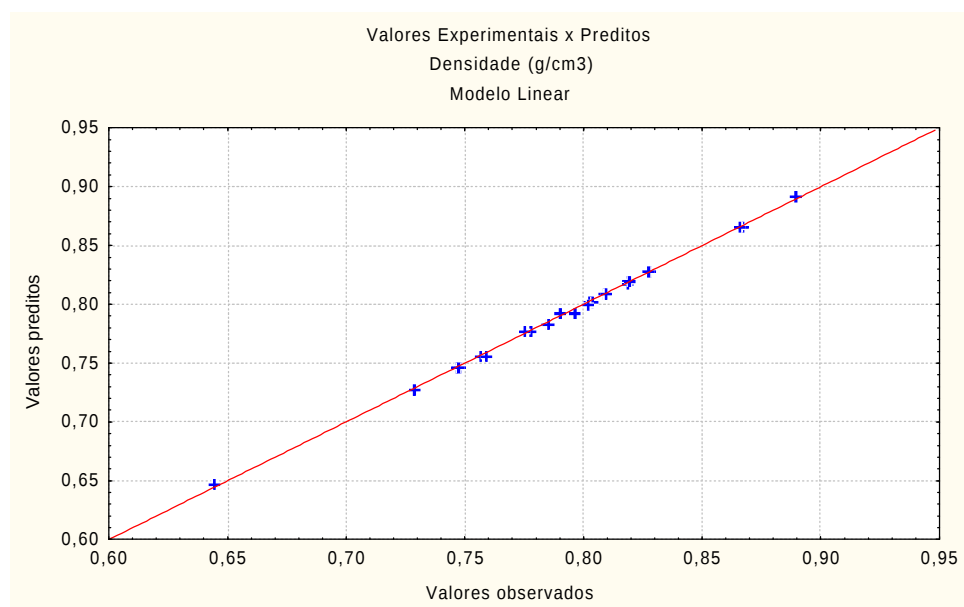


Figura 3.14 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo linear para a densidade dos blends de gasolina A dentro do espaço de treinamento

A Tabela 3.25 e a Figura 3.15 apresentam os resultados das predições do modelo linear para a densidade dos *blends* usados na avaliação da validade dos modelos em regiões distintas das que foram usadas no ajuste (espaço de validação).

Tabela 3.25 – Resultados das predições do modelo linear sobre a densidade dos blends dentro do espaço de validação

Blend	densidade experimental (g/mL)	densidade predita pelo modelo (g/mL)	Desvio (%)
32	0,84688	0,8468	0,01
33	0,84744	0,8468	0,07
34	0,80431	0,8054	0,13
35	0,77672	0,7778	0,14
36	0,82879	0,8276	0,14
37	0,78813	0,7862	0,24
38	0,78577	0,7862	0,05
39	0,80955	0,8084	0,14
40	0,78123	0,7808	0,05
41	0,77982	0,7808	0,12
42	0,70991	0,7090	0,13
43	0,82461	0,8245	0,01
44	0,82553	0,8245	0,12
45	0,76884	0,7635	0,69
46	0,76884	0,7635	0,41
$R^2 = 0,9989$			

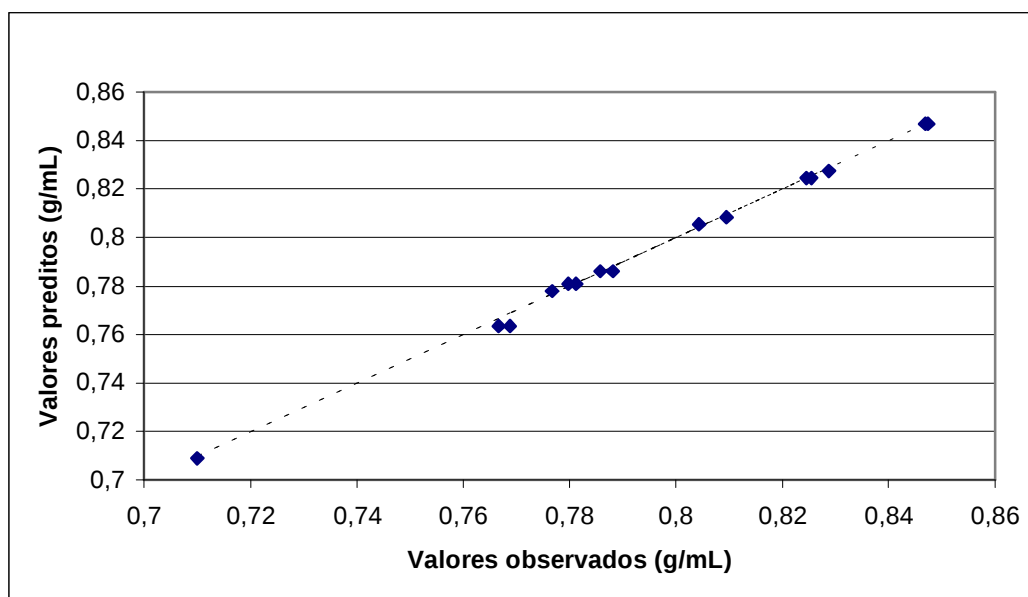


Figura 3.15 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo linear para a densidade dos blends de gasolina A dentro do espaço de validação

Os pequenos desvios relativos entre as densidades experimentais e as preditas pelo modelo linear (maior desvio observado na Tabela 3.25 foi de 0,69%) comprovam a eficácia do mesmo na predição das densidades dos *blends* dentro do espaço de validação. Dessa forma, fica demonstrada a possibilidade de generalização do uso desse modelo polinomial como modelo preditivo eficaz da densidade, dentro da região limitada pelos conjuntos de frações volumétricas das correntes estabelecidos nos planejamentos experimentais de formulação dos *blends*.

O fato do modelo linear ser bastante eficaz na representação da densidade da mistura das correntes petroquímicas mostra que, no estado líquido, tais correntes de hidrocarbonetos, quando misturadas em quaisquer proporções, os fenômenos de contração e de expansão volumétrica, que poderiam ocorrer devido a interações moleculares não lineares de atração e de repulsão, são provavelmente desprezíveis ou são igualmente atuantes de modo a serem contrabalançadas entre si.

Sendo o modelo linear comprovadamente satisfatório, não foram efetuados os ajustes de outros dois modelos propostos.

3.4.2. Pressão de Vapor Reid (PVR)

3.4.2.1. Modelo Linear

A Tabela 3.26 a seguir apresenta os resultados do ajuste do modelo linear aos resultados experimentais da pressão de vapor Reid.

Tabela 3.26 – Coeficientes do modelo linear ajustados aos resultados experimentais de PVR dos blends de gasolina A

Coeficiente	Valor	Desvio padrão
a_1	10,1500	$\pm 1,6716$
a_2	29,0365	$\pm 1,4670$
a_3	110,7726	$\pm 1,5082$
a_4	13,7401	$\pm 1,7783$
a_5	11,8941	$\pm 2,0397$
$R^2 = 0,9839$		

As Figuras 3.16 e 3.17 apresentam os resultados preditivos do modelo linear para PVR dentro do espaço de treinamento.

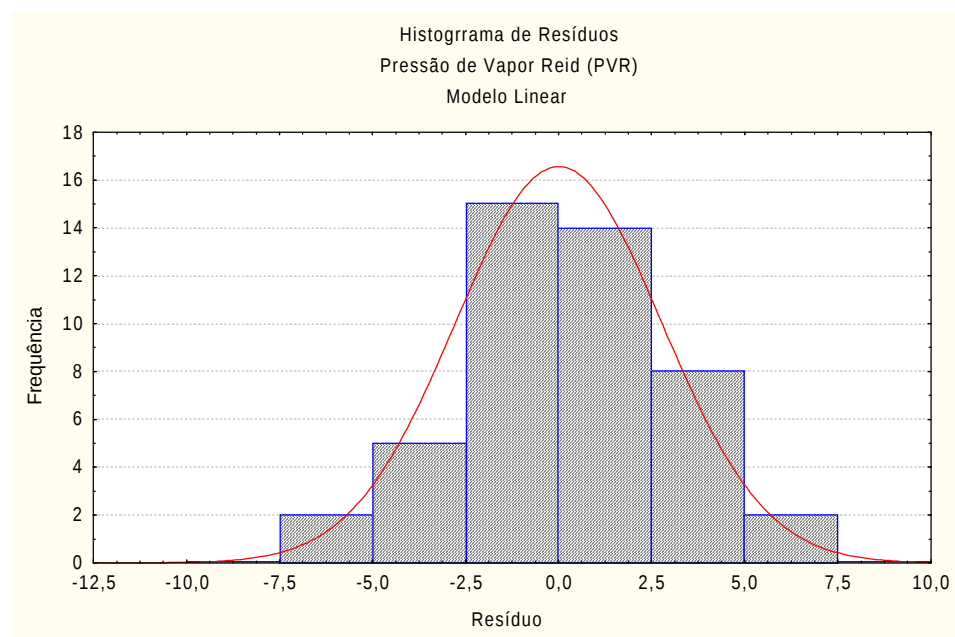


Figura 3.16 – Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo linear em relação aos resultados experimentais de PVR dos blends

O histograma na Figura 3.16 mostra que o modelo linear ajustado aos dados de PVR dos *blends* apresenta erros em relação aos dados experimentais que, apesar de se distribuírem de forma aleatória, são ainda apreciáveis (entre -7,5 kPa e +7,5 kPa).

A Figura 3.17 apresenta a relação entre os dados experimentais de PVR e os dados preditos pelo modelo linear para o PVR dos *blends* do espaço de treinamento.

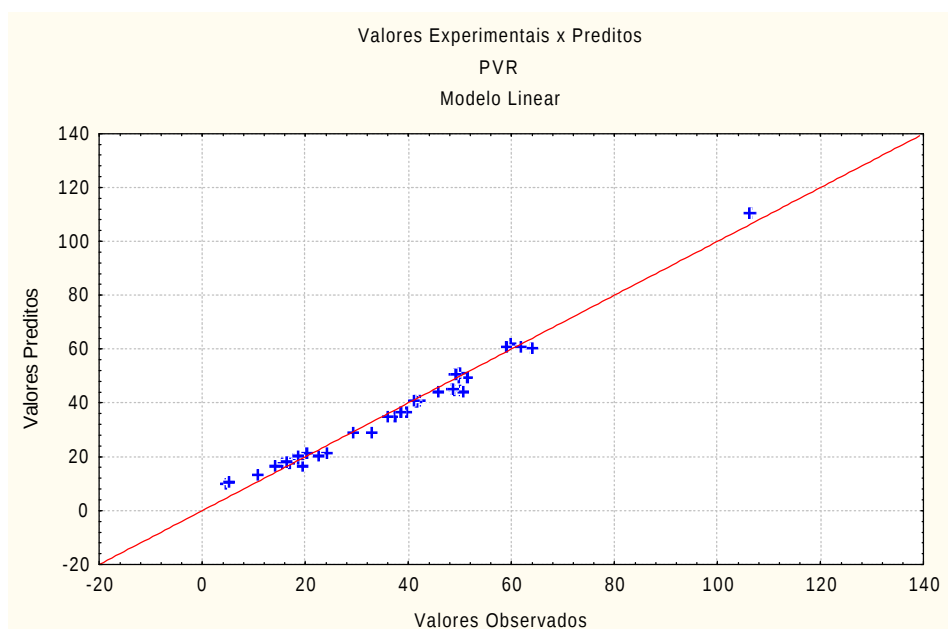


Figura 3.17 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo linear para PVR dos blends de gasolina A dentro do espaço de treinamento

A Tabela 3.27 e a Figura 3.18 apresentam os resultados das predições do modelo linear para a PVR dos *blends* dentro do espaço de validação.

Tabela 3.27 – Resultados das predições do modelo linear sobre PVR dos blends dentro do espaço de validação

Blend	PVR experimental (kPa)	PVR predito pelo modelo (kPa)	Desvio (%)
32	22,4	22,53	0,57
33	20,6	22,16	7,57
34	27,0	27,67	2,50
35	33,9	30,73	9,34
36	34,7	31,87	8,15
37	37,1	37,02	0,22
38	36,7	36,46	0,65
39	42,8	41,40	3,267
40	45,2	44,46	1,63
41	47,4	44,83	5,42
42	82,9	85,61	3,28
43	37,9	36,20	4,48
44	37,2	35,74	3,92
45	59,1	61,35	3,82
46	60,2	60,89	1,15
$R^2 = 0,9951$			

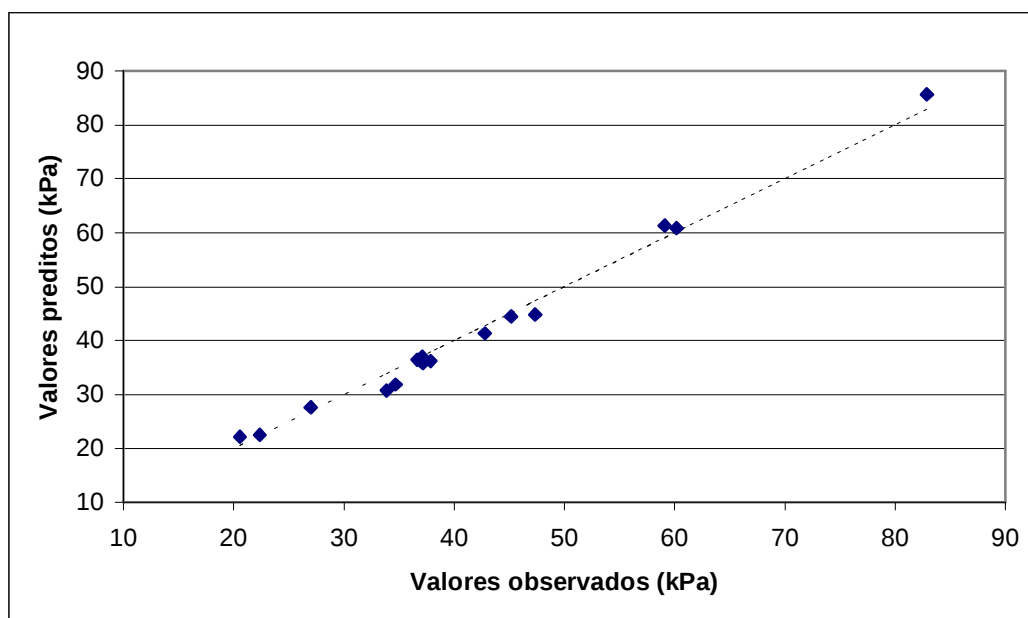


Figura 3.18 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo linear para PVR dos blends de gasolina A dentro do espaço de validação

Os resultados da Tabela 3.27, onde se observa que todos os erros relativos entre os dados experimentais e os preditos para o PVR se encontram abaixo de 10%, demonstram que o modelo linear apresenta bons resultados preditivos dentro do espaço de validação. Na Figura 3.18, visualiza-se melhor a eficácia do modelo linear conforme a baixa dispersão dos pontos.

3.4.2.2. Modelo Quadrático

A Tabela 3.28 a seguir apresenta os resultados do ajuste do modelo quadrático aos dados experimentais da pressão de vapor Reid.

Tabela 3.28 – Coeficientes do modelo quadrático ajustados aos resultados experimentais de PVR dos blends de gasolina A

Coeficiente	Valor	Desvio padrão
a ₁	4,0234	± 1,7455
a ₂	31,2021	± 1,2448
a ₃	105,8705	± 1,2476
a ₄	10,5111	± 1,7604
a ₅	*	*
a ₁₂	*	*
a ₁₃	39,5106	± 5,8230
a ₁₄	*	*
a ₁₅	29,3248	± 14,1714
a ₂₃	-17,1040	± 7,9319
a ₂₄	*	*
a ₂₅	*	*
a ₃₄	17,1457	± 6,8778
a ₃₅	45,5461	± 15,7472
a ₄₅	26,6224	± 11,9253
$R^2 = 0,9954$		

(*) – coeficiente estatisticamente não significativo.

Observando-se, na Tabela 3.28, os coeficientes binários do modelo quadrático (a_{ij}), conclui-se que efeitos de interações não lineares binárias entre as correntes petroquímicas sobre a pressão de vapor dos *blends* são significativos. O sinal positivo dos coeficientes a₁₃, a₁₅, a₃₄, a₃₅ e a₄₅ comprovam que as interações entre as correntes: C1-C3, C1-C5, C3-C4, C3-C5 e C4-C5, produzem um efeito de deslocamento positivo sobre a pressão de vapor dos *blends* em relação à pressão de vapor que seria obtida por simples combinação linear. Isto é, produzem um deslocamento positivo em relação à lei de Raoult (situação ideal). Por outro lado, o valor negativo do coeficiente a₂₃ demonstra que a interação C2-C3 desloca negativamente em relação à lei de Raoult.

As Figuras 3.19 e 3.20 apresentam os resultados preditivos do modelo quadrático para PVR dentro do espaço de treinamento.

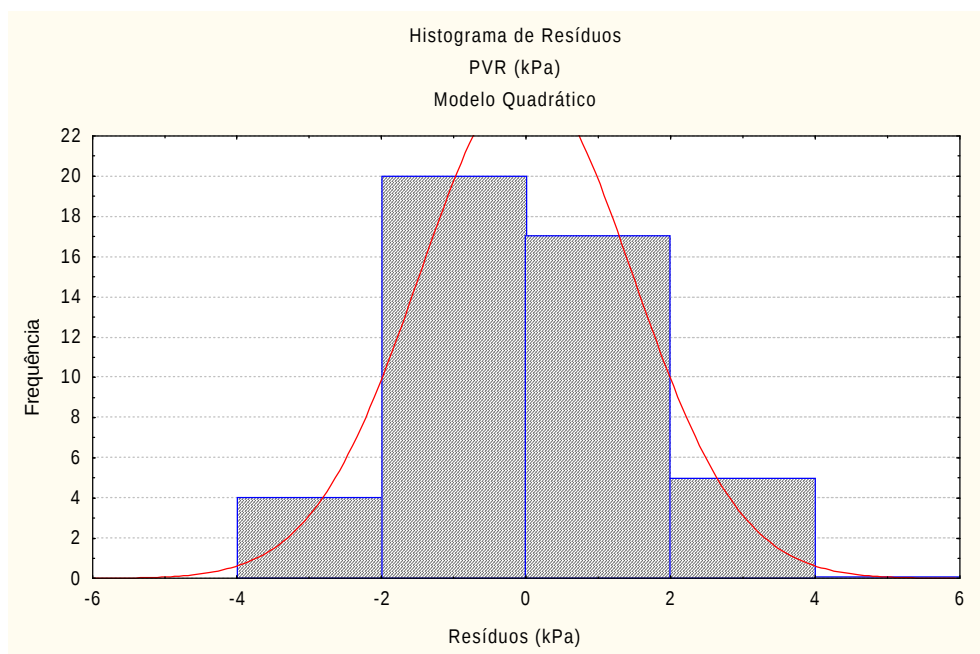


Figura 3.19 – Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo quadrático em relação aos resultados experimentais de PVR dos blends

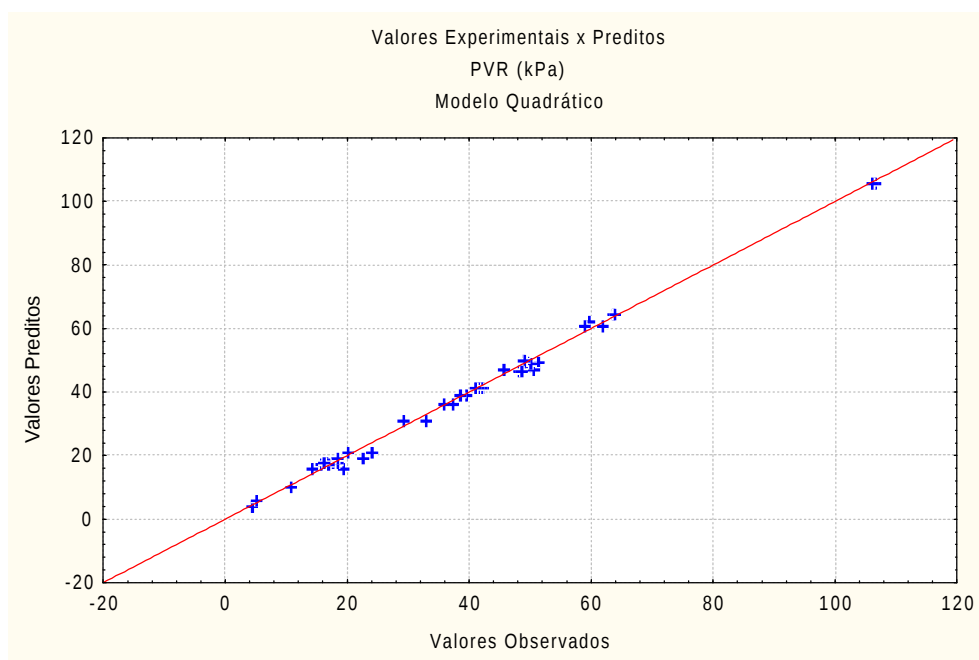


Figura 3.20 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo quadrático para PVR dos blends de gasolina A dentro do espaço de treinamento

O histograma apresentado na Figura 3.19 mostra que os resíduos dos valores preditos pelo modelo quadrático em relação aos dados experimentais, além de se apresentarem

aleatoriamente distribuídos, são menores que os obtidos com o modelo linear, comprovando-se assim seu melhor ajuste.

A Tabela 3.29 e a Figura 3.21 apresentam os resultados das predições do modelo quadrático para PVR dos *blends* dentro do espaço de validação.

Tabela 3.29 – Resultados das predições do modelo quadrático sobre PVR dos blends dentro do espaço de validação

Blend	PVR experimental (kPa)	PVR predito pelo modelo (kPa)	Desvio (%)
32	22,4	23,73	5,96
33	20,6	22,78	10,62
34	27,0	26,34	2,43
35	33,9	29,79	12,10
36	34,7	34,62	0,21
37	37,1	36,07	2,77
38	36,7	36,38	0,86
39	42,8	45,21	5,63
40	45,2	46,23	2,28
41	47,4	44,86	5,34
42	82,9	87,82	5,93
43	37,9	37,11	2,07
44	37,2	39,93	7,33
45	59,1	63,65	7,67
46	60,2	66,40	10,31

A Tabela 3.29 mostra desvios relativos entre PVR experimental e o PVR predito pelo modelo quadrático acima de 10% para três *blends* do espaço de validação. Esses resultados, combinados com um coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9912$) menor, demonstram que o modelo quadrático, dentro do espaço de validação, teve sua eficácia preditiva ligeiramente inferior à do modelo linear ($R^2 = 0,9951$).

Na Figura 3.21, consegue-se obter uma melhor visualização dos desvios apreciáveis observados entre os valores preditos e experimentais.

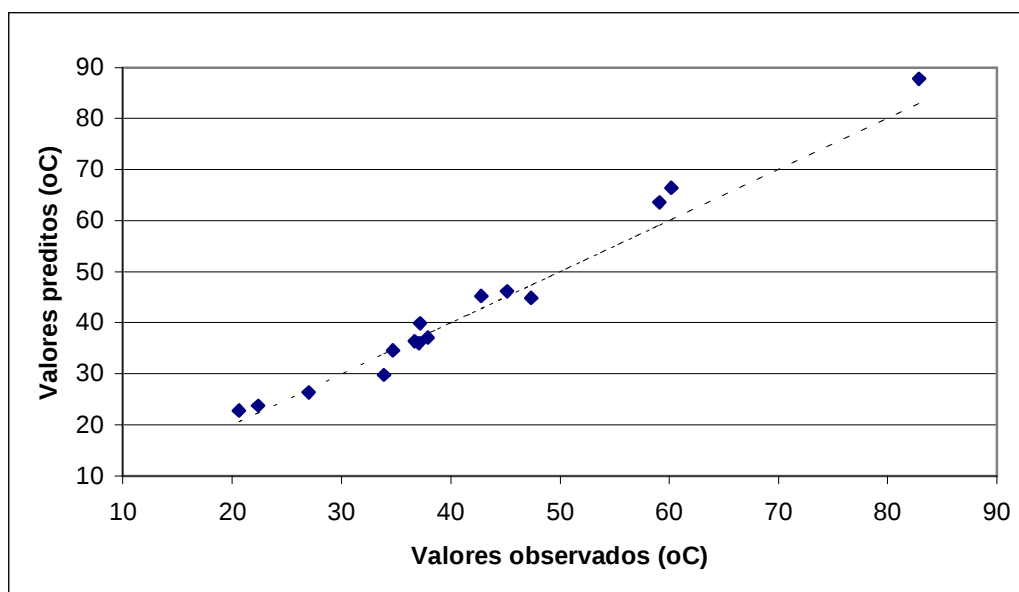


Figura 3.21 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo quadrático para o PVR dos blends dentro do espaço de validação

3.4.3. Temperatura Referente ao Ponto 10% Destilado (T10%)

3.4.3.1. Modelo Linear

A Tabela 3.30 a seguir apresenta os resultados do ajuste do modelo linear aos dados experimentais da temperatura associada ao ponto 10% destilado dos *blends*.

Tabela 3.30 – Coeficientes do modelo linear ajustados aos resultados experimentais da temperatura do ponto 10% destilado dos blends de gasolina A

Coeficiente	Valor	Desvio padrão
a_1	122,4117	$\pm 7,1236$
a_2	68,1122	$\pm 6,6471$
a_3	*	*
a_4	102,6722	$\pm 6,8096$
a_5	108,4360	$\pm 7,8882$
$R^2 = 0,7686$		

O baixo coeficiente de determinação ($R^2 = 0,7686$) mostra que o modelo linear não apresenta um ajuste satisfatório aos dados experimentais da temperatura do ponto 10% destilado. Essa falta de ajuste pode ser evidenciada facilmente pela visualização das Figuras 3.22 e 3.23.

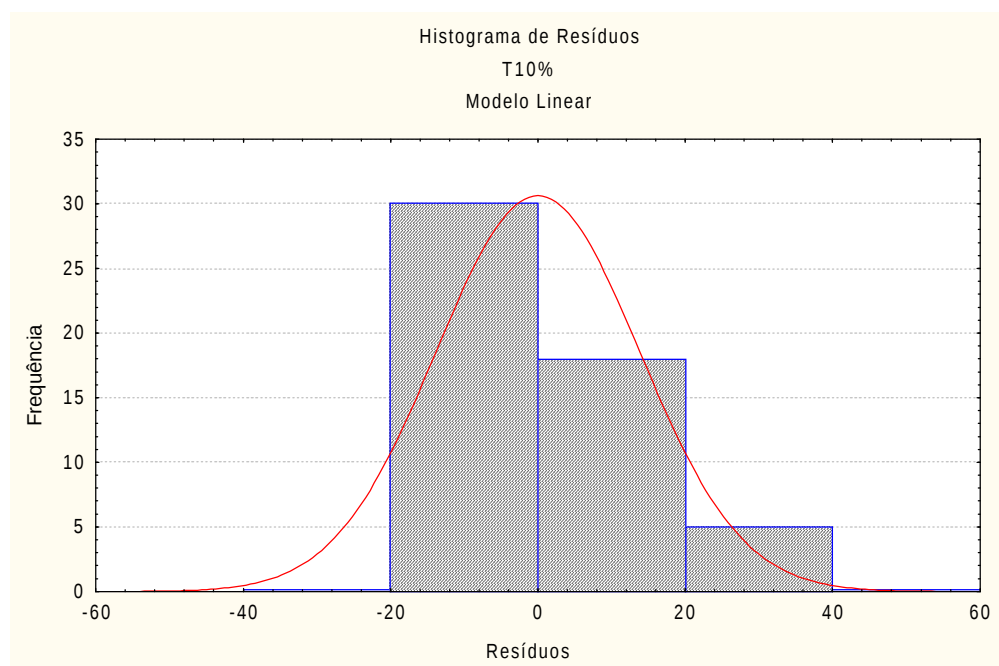


Figura 3.22 – Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo linear em relação aos resultados experimentais de T10% dos blends

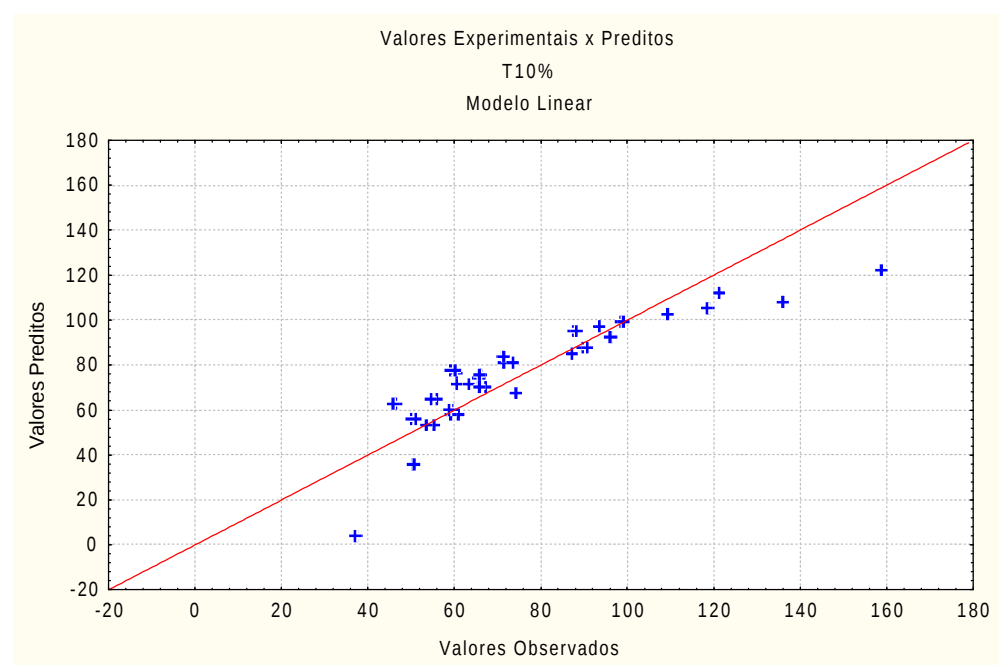


Figura 3.23 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo linear para T10% destilado dos blends de gasolina A dentro do espaço de treinamento

A Figura 3.22 mostra que os resíduos dos valores preditos pelo modelo linear em relação aos dados experimentais são apreciáveis e não estão distribuídos de forma aleatória, dada a grande discrepância entre o histograma e a curva contínua de distribuição normal. Já na

Figura 3.23, visualiza-se facilmente a grande dispersão dos pontos que evidenciam a ineficácia do modelo linear.

Devido à evidente falta de ajuste verificada no modelo linear, seu uso como modelo preditivo do ponto 10% destilado dos *blends* foi então descartado, e, sendo assim, não foi realizado o estudo de sua aplicação dentro do espaço de validação.

3.4.3.2. Modelo Quadrático

A Tabela 3.31 a seguir apresenta os resultados do ajuste do modelo quadrático aos dados experimentais da temperatura associada ao ponto 10% destilado dos *blends*.

Tabela 3.31 – Coeficientes do modelo quadrático ajustados aos resultados experimentais de T10% dos blends de gasolina A

Coeficiente	Valor	Desvio padrão
a ₁	158,348	± 1,3672
a ₂	73,046	± 1,3547
a ₃	37,374	± 1,3556
a ₄	109,927	± 1,3569
a ₅	136,325	± 1,9041
a ₁₂	-102,953	± 5,7817
a ₁₃	-209,677	± 5,7613
a ₁₄	-59,448	± 6,8679
a ₁₅	-74,340	± 9,3419
a ₂₃	-12,063	± 5,4735
a ₂₄	-17,625	± 5,6313
a ₂₅	-52,067	± 6,1101
a ₃₄	-88,015	± 5,5358
a ₃₅	-153,691	± 6,1204
a ₄₅	-25,704	± 6,1926
$R^2 = 0,9964$		

O coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9964$) obtido com o modelo quadrático para o ponto T10% destilado demonstra que tal modelo apresentou, em comparação com o modelo linear, um ajuste bem mais eficiente.

Esse resultado se deve ao fato de que os efeitos de interações binárias entre as correntes sobre o ponto 10% destilado, representados pelos coeficientes binários (a_{ij}), que não são considerados no modelo linear, são, de fato, todos significativos. Os sinais negativos desses coeficientes comprovam que todas as interações binárias entre as correntes petroquímicas deslocam negativamente a temperatura associada ao ponto 10% destilado dos *blends* em relação à situação de idealidade da mistura, isto é, sem haver interações moleculares não lineares.

Nas Figuras 3.24 e 3.25 a seguir visualizam-se os resultados do ajuste do modelo quadrático.

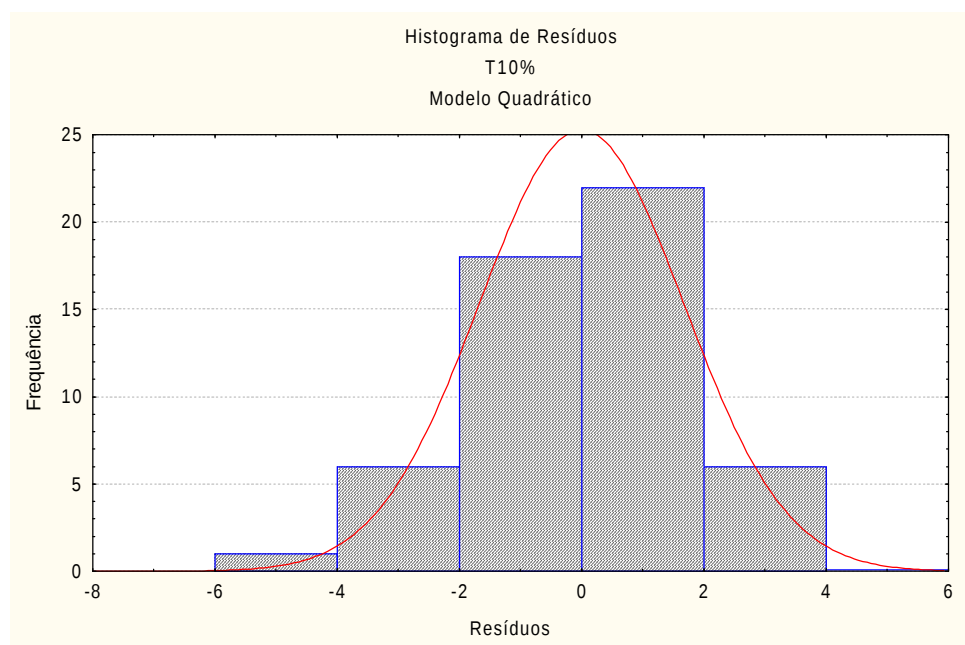


Figura 3.24 – Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo quadrático em relação aos resultados experimentais do ponto 10% destilado dos blends dentro do espaço de treinamento

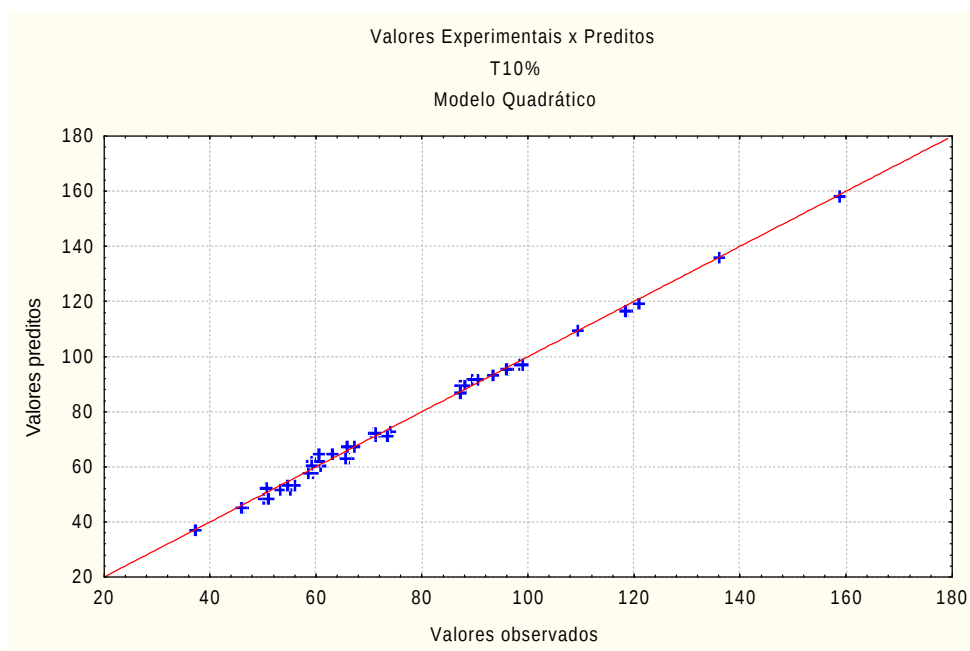


Figura 3.25 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo quadrático para o ponto 10% destilado dos blends de gasolina A dentro do espaço de treinamento

O histograma da Figura 3.24 mostra que os resíduos do modelo quadrático em relação aos dados experimentais são menores e estão mais aleatoriamente distribuídos que no caso do

modelo linear. Uma melhor visualização da eficiência do ajuste do modelo quadrático pode ser obtida na Figura 3.25, onde observa-se uma pequena dispersão dos pontos.

Dada a comprovada eficiência do ajuste do modelo quadrático, a sua capacidade preditiva foi então testada dentro do espaço de validação.

A Tabela 3.32 e a Figura 3.26 apresentam os resultados das predições do modelo quadrático para T10% dos *blends* dentro do espaço de validação.

Tabela 3.32 – Resultados das predições do modelo quadrático sobre T10% destilado dos blends dentro do espaço de validação

Blend	T10% experimental (°C)	T10% predito pelo modelo (°C)	Desvio (%)
32	103,4	95,27	7,86
33	107,0	98,94	7,53
34	82,2	80,89	1,59
35	76,1	74,16	2,55
36	79,4	79,79	0,49
37	69,7	68,32	1,99
38	68,5	68,30	0,29
39	63,0	65,54	4,03
41	59,5	59,06	0,82
42	40,2	59,99	29,60
43	67,5	28,30	13,86
44	65,1	76,86	19,03
45	50,7	77,49	11,58
46	48,1	44,83	12,08

$$R^2 = 0,9422$$

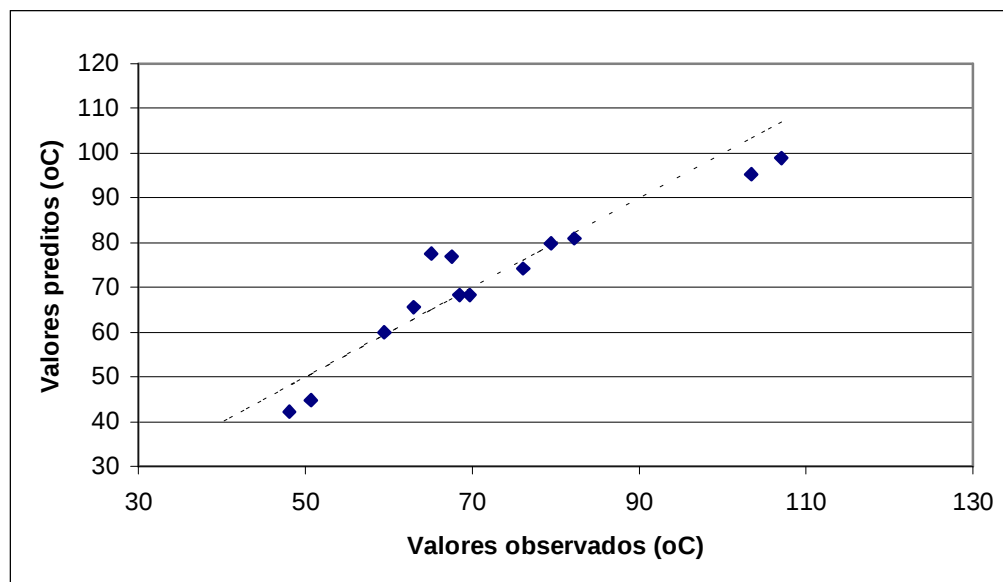


Figura 3.26 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo quadrático para T10% destilado dos blends de gasolina A dentro do espaço de validação

Dos resultados apresentados na Tabela 3.32 e na Figura 3.26, observa-se que, apesar do ajuste satisfatório, o modelo quadrático não permitiu predições eficazes dentro do espaço de validação, de modo que não se pode generalizar sua aplicação. Na Tabela 3.32, verifica-se, por exemplo, que para os pontos 10% destilado dos *blends* 43, 44, 45 e 46, as predições efetuadas obtiveram erros relativos acima de 10%, enquanto que para o *blend* 42, esse erro foi de quase 30%. Na Figura 3.26 mostra-se a grande dispersão dos pontos.

Sendo assim, o modelo cúbico foi também ajustado para verificar sua eficácia preditiva em relação ao modelo quadrático.

3.4.3.3. Modelo Cúbico

A Tabela 3.33 a seguir apresenta os resultados do ajuste do modelo cúbico aos dados experimentais da temperatura associada ao ponto 10% destilado dos *blends*.

Tabela 3.33 – Coeficientes do modelo cúbico ajustados aos resultados experimentais de T10% destilado dos blends de gasolina A

Coeficiente	Valor	Desvio padrão
a_1	158,615	$\pm 0,570$
a_2	73,918	$\pm 0,570$
a_3	37,069	$\pm 0,570$
a_4	109,318	$\pm 0,570$
a_5	135,905	$\pm 0,807$
a_{12}	-115,342	$\pm 2,785$
a_{13}	-208,075	$\pm 2,786$
a_{14}	-53,220	$\pm 3,579$
a_{15}	-102,657	$\pm 22,466$
a_{23}	-20,767	$\pm 2,777$
a_{24}	-18,634	$\pm 2,772$
a_{25}	-59,732	$\pm 3,007$
a_{34}	-76,567	$\pm 2,777$
a_{35}	-144,465	$\pm 3,009$
a_{45}	-16,732	$\pm 3,007$
a_{123}	106,778	$\pm 18,569$
a_{124}	*	*
a_{125}	182,152	$\pm 62,842$
a_{134}	-93,090	$\pm 19,586$
a_{135}	*	*
a_{145}	157,080	$\pm 46,316$
a_{234}	*	*
a_{235}	45,840	$\pm 18,524$
a_{245}	*	*
a_{345}	-160,110	$\pm 18,524$
$R^2 = 0,9996$		

Comparando-se os coeficientes de determinação dos modelos quadrático (0,9964) e cúbico (0,9996), conclui-se que o modelo cúbico permitiu um ajuste apenas um pouco mais eficiente aos dados experimentais do espaço de treinamento. Isso indica que são significativas as interações não lineares de 3ª ordem entre as correntes petroquímicas sobre a temperatura associada ao ponto 10% destilado dos *blends*, conforme os valores dos coeficientes ternários (a_{ijk}) na Tabela 3.33.

Esse ajuste mais eficiente pode ser visualizado nas Figuras 3.27 e 3.28.

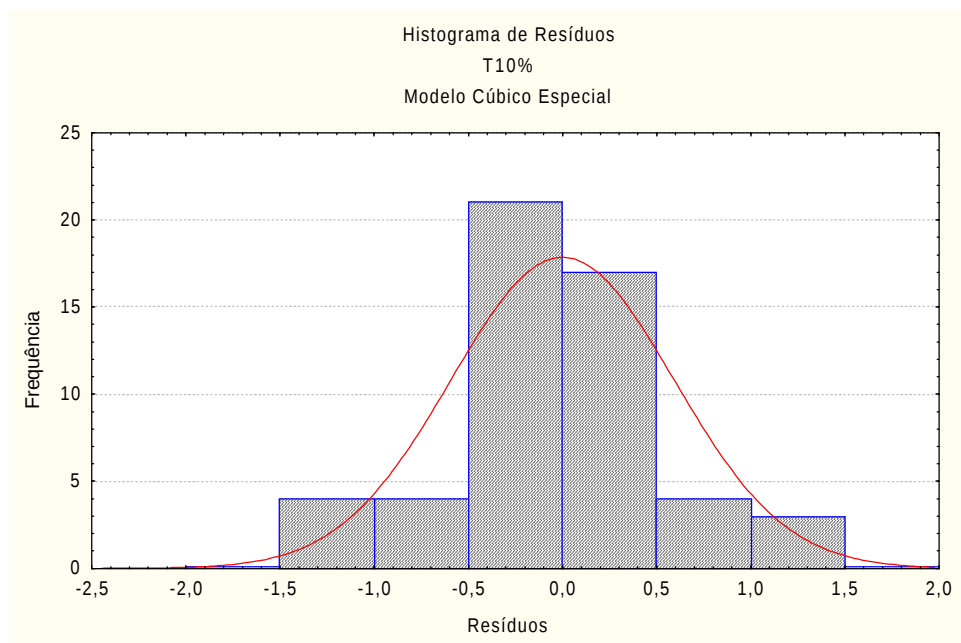


Figura 3.27 – Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo cúbico em relação aos resultados experimentais de T10% destilado dos blends dentro do espaço de treinamento

No histograma da Figura 3.27, observam-se resíduos dos valores preditos em relação aos dados experimentais dentro de um pequeno intervalo ($-1,5^{\circ}\text{C}$; $+1,5^{\circ}\text{C}$) e distribuídos de forma perfeitamente aleatória.

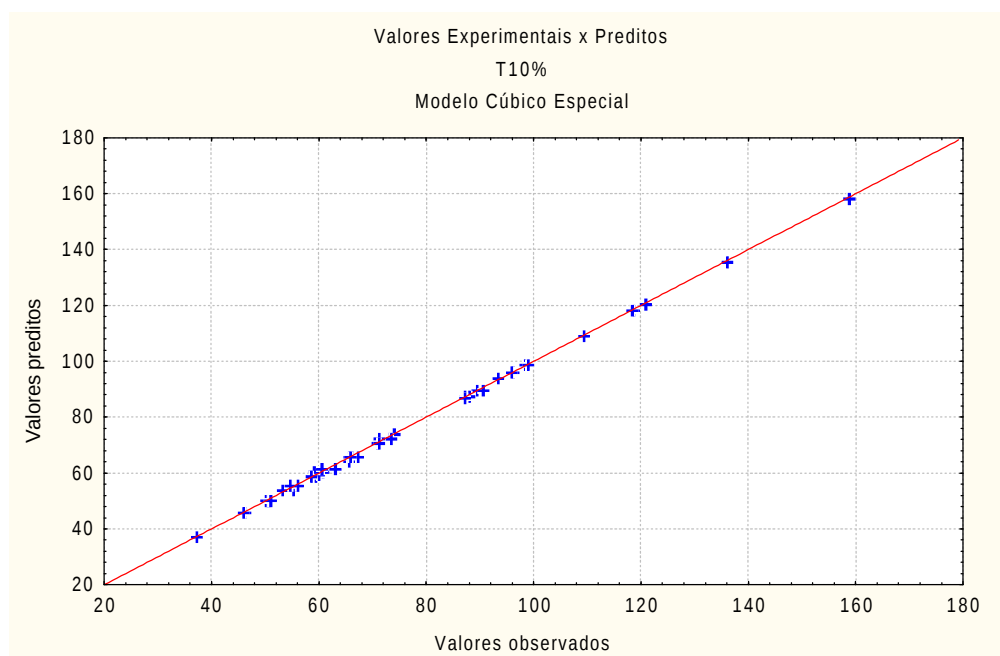


Figura 3.28 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo cúbico para T10% destilado dos blends de gasolina A dentro do espaço de treinamento

A Tabela 3.34 e a Figura 3.29 apresentam os resultados das predições do modelo cúbico para a temperatura associada ao ponto 10% destilado dos *blends* dentro do espaço de validação.

Tabela 3.34 – Resultados das predições do modelo cúbico sobre T10% destilado dos blends dentro do espaço de validação

Blend	T10% experimental (°C)	T10% predito pelo modelo (°C)	Desvio (%)
32	103,4	95,99	7,16
33	107,0	99,15	7,33
34	82,2	80,82	1,69
35	76,1	74,00	2,75
36	79,4	79,09	0,38
37	69,7	68,32	1,98
38	68,5	70,78	3,33
39	63,0	64,03	1,63
41	59,5	60,18	1,13
42	40,2	28,44	29,24
43	67,5	75,55	11,93
44	65,1	74,68	14,72
45	50,7	43,70	13,80
46	48,1	41,68	13,33
$R^2 = 0,9524$			

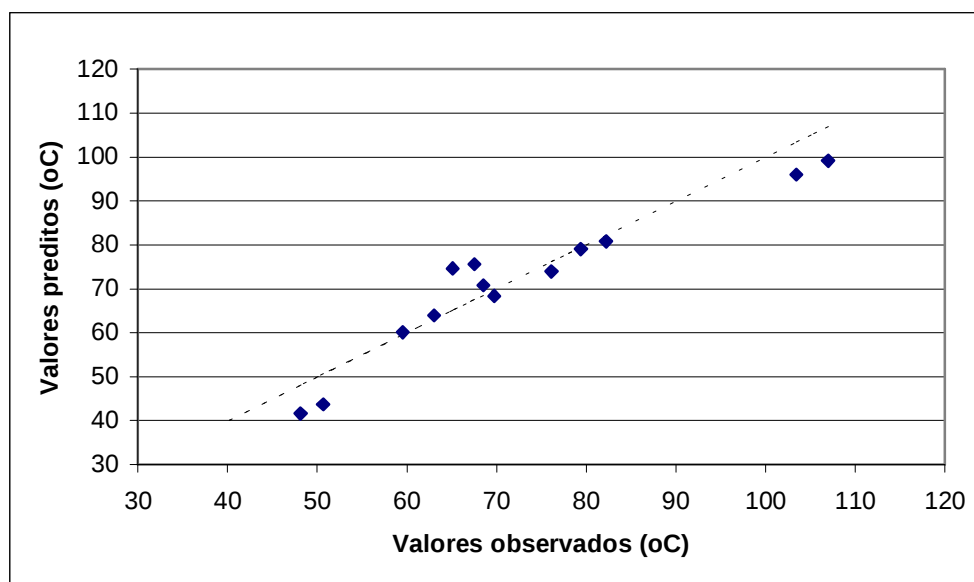


Figura 3.29 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo cúbico para T10% destilado dos blends de gasolina A dentro do espaço de validação

Os resultados apresentados na Tabela 3.35 e na Figura 3.29 demonstram mais uma vez que, apesar do ótimo ajuste aos dados experimentais de treinamento, o modelo cúbico, assim como o modelo quadrático, quando aplicado à região de validação, resulta em previsões ineficazes para a temperatura referente ao ponto 10% destilado. Isso pode ser facilmente comprovado pela visualização da grande dispersão dos pontos.

Desses resultados, pode-se concluir que as interações de 2ª e de 3ª ordens ainda não são suficientes para representar totalmente a influência da mistura das 05 correntes petroquímicas sobre a temperatura do ponto 10% destilado. Isso sugeriria um aperfeiçoamento do modelo pela consideração de interações de ordem superior a 3. No entanto, vale ressaltar que a quantidade de dados experimentais independentes no espaço de treinamento (25 dados) não permite a obtenção desses modelos.

3.4.4. Temperatura Referente ao Ponto 50% Destilado (T50%) dos *Blends*

3.4.4.1. Modelo Linear

A Tabela 3.35 a seguir apresenta os resultados do ajuste do modelo linear aos dados experimentais da temperatura associada ao ponto 50% destilado.

Tabela 3.35 – Coeficientes do modelo linear ajustados aos resultados experimentais de T50% dos blends de gasolina A

Coeficiente	Valor	Desvio padrão
a ₁	175,0965	± 3,8640
a ₂	83,0996	± 3,6055
a ₃	57,7389	± 3,6174
a ₄	112,4121	± 6,6937
a ₅	154,0785	± 4,2788
$R^2 = 0,9116$		

O baixo valor do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9116$) demonstra que o ajuste do modelo linear aos dados experimentais do ponto 10% destilado não foi satisfatório.

Visualiza-se essa ineficiência de ajuste nas Figuras 3.30 e 3.31.

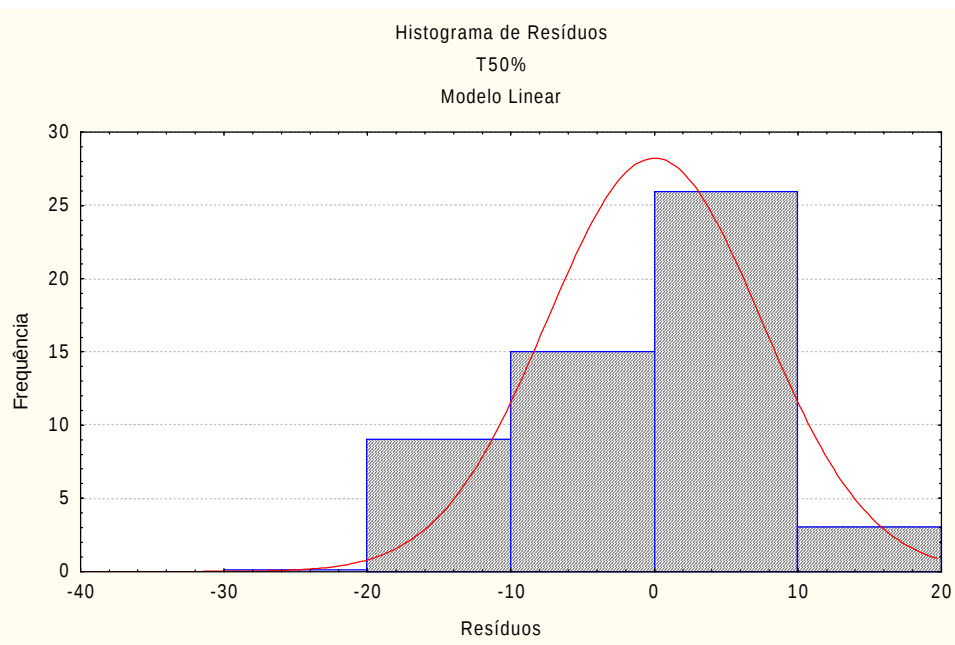


Figura 3.30 – Histograma dos resíduos dos valores preditos pelo modelo linear em relação aos resultados experimentais de T50% destilado dos blends

Na Figura 3.30, verificam-se resíduos dos valores preditos pelo modelo linear em relação aos valores experimentais dentro de um intervalo apreciável: (-20°C; +20°C).

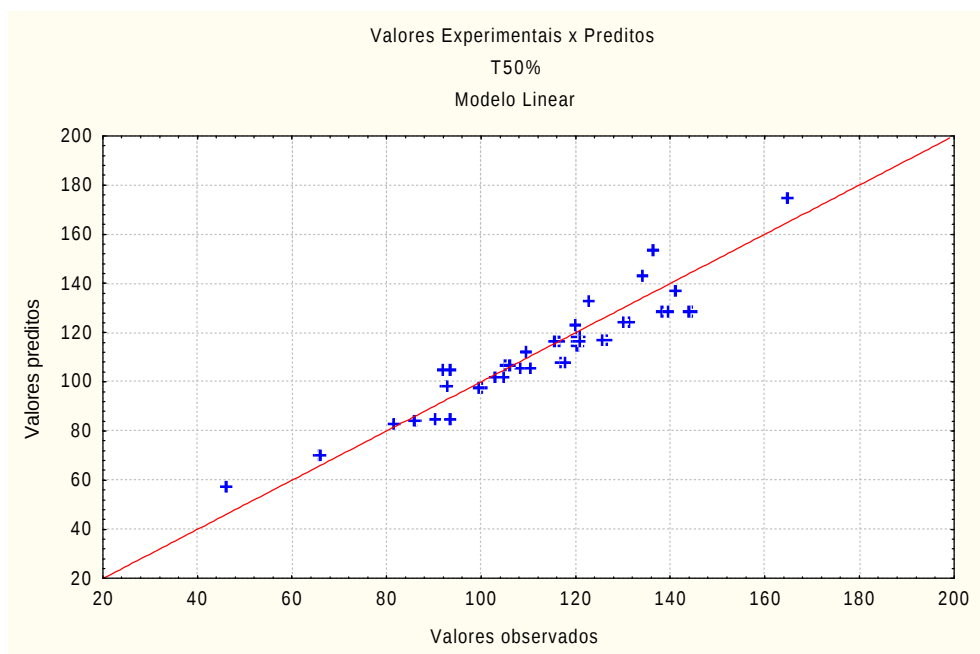


Figura 3.31 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo linear para T50% destilado dos blends de gasolina A dentro do espaço de treinamento

Na Figura 3.31, a dispersão dos pontos demonstra que, de fato, o modelo linear não é suficiente para representar a influência da mistura das correntes petroquímicas na temperatura associada ao ponto 50% destilado dos *blends*.

Assim, não foram efetuadas as predições do modelo linear para essa propriedade dentro do espaço de validação.

3.4.4.2. Modelo Quadrático

A Tabela 3.36 a seguir apresenta os resultados do ajuste do modelo quadrático aos dados experimentais da temperatura associada ao ponto 50% destilado dos *blends*.

Tabela 3.36 – Coeficientes do modelo quadrático ajustados aos resultados experimentais de T50% dos blends de gasolina A

Coeficiente	Valor	Desvio padrão
a ₁	165,8866	± 3,0531
a ₂	83,6378	± 3,0251
a ₃	46,5300	± 3,0270
a ₄	109,0955	± 3,0300
a ₅	136,2501	± 4,2519
a ₁₂	26,6257	± 12,9106
a ₁₃	40,4903	± 12,7982
a ₁₄	*	*
a ₁₅	99,2878	± 20,8608
a ₂₃	-25,2162	± 12,2226
a ₂₄	*	*
a ₂₅	27,9884	± 13,6440
a ₃₄	64,3393	± 12,3617
a ₃₅	76,2071	± 13,6671
a ₄₅	*	*
$R^2 = 0,9780$		

Os resultados apresentados na Tabela 3.36 demonstram que, de fato, interações não lineares binárias entre as correntes (C1-C2, C1-C3, C1-C5, C2-C3, C2-C5, C3-C4, C3-C5), desprezadas no modelo linear, são estatisticamente significativas. Com exceção da interação C2-C3, tais interações provocam um deslocamento positivo sobre a temperatura associada ao ponto 50% destilado em relação à situação ideal (ausência de interações moleculares). Desse modo, o modelo puramente linear efetua previsões subestimadas sobre T50%.

As Figuras 3.32 e 3.33 apresentam os resultados preditivos do modelo quadrático para a temperatura associada ao ponto 50% destilado dentro do espaço de treinamento.

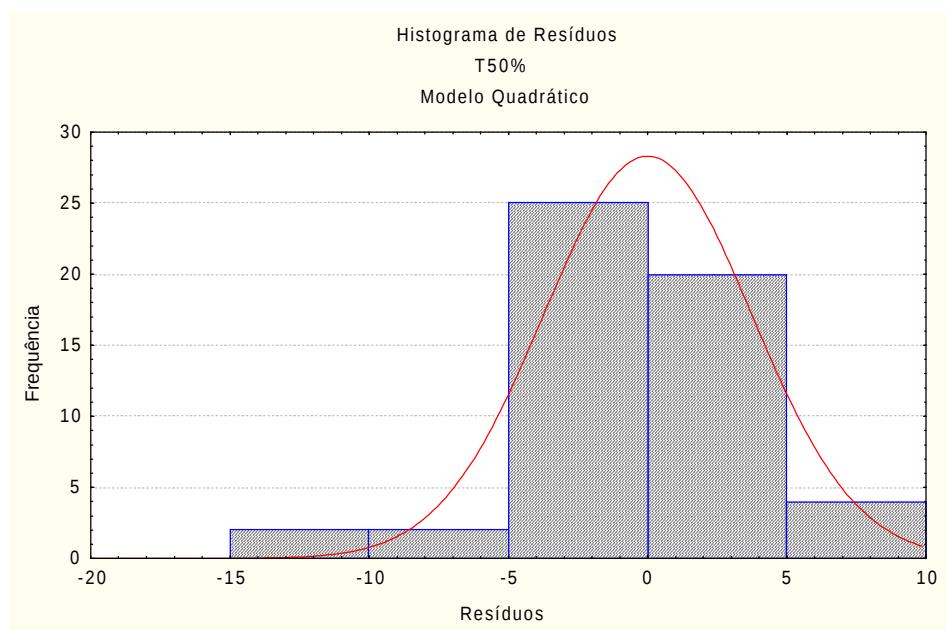


Figura 3.32 – Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo quadrático em relação aos resultados experimentais de T50% destilado dos blends

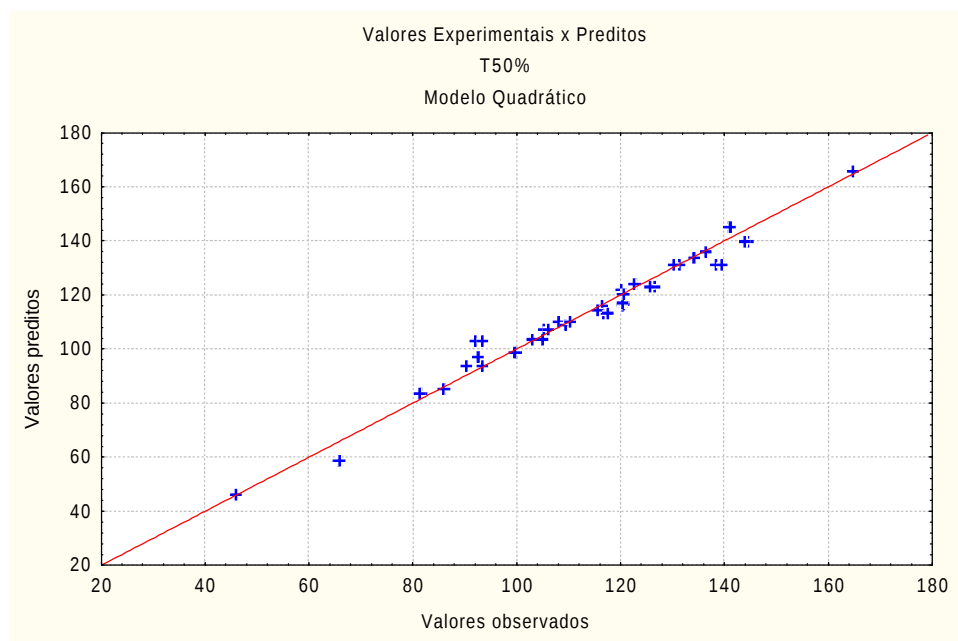


Figura 3.33 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo quadrático para T50% destilado dos blends de gasolina A dentro do espaço de treinamento

Comparando-se a Figura 3.33 e 3.31, observa-se o melhor ajuste do modelo quadrático, em relação ao modelo linear, dada a menor dispersão dos pontos. No entanto, vale ressaltar que o modelo quadrático ainda produz resíduos apreciáveis, conforme o intervalo total do histograma de resíduos na Figura 3.32 (-15°C; +10°C).

A Tabela 3.37 e a Figura 3.34 apresentam os resultados das predições do modelo quadrático para T50% destilado dos *blends* dentro do espaço de validação.

Tabela 3.37 – Resultados das predições do modelo quadrático sobre T50% destilado dos blends dentro do espaço de validação

Blend	T50% experimental (°C)	T50% predito pelo modelo (°C)	Desvio (%)
32	121,2	125,55	3,59
33	128,6	133,20	3,58
34	104,9	104,54	0,34
35	96,3	98,19	1,97
36	128,3	132,10	2,96
37	104,8	105,87	1,02
38	123,1	123,20	0,08
39	132,1	130,83	0,96
41	113,5	109,86	3,21
42	57,2	83,96	46,79
43	138,6	130,93	5,53
44	150,9	150,88	0,02
45	97,8	105,11	7,48
46	114,1	119,59	4,81

$$R^2 = 0,9573$$

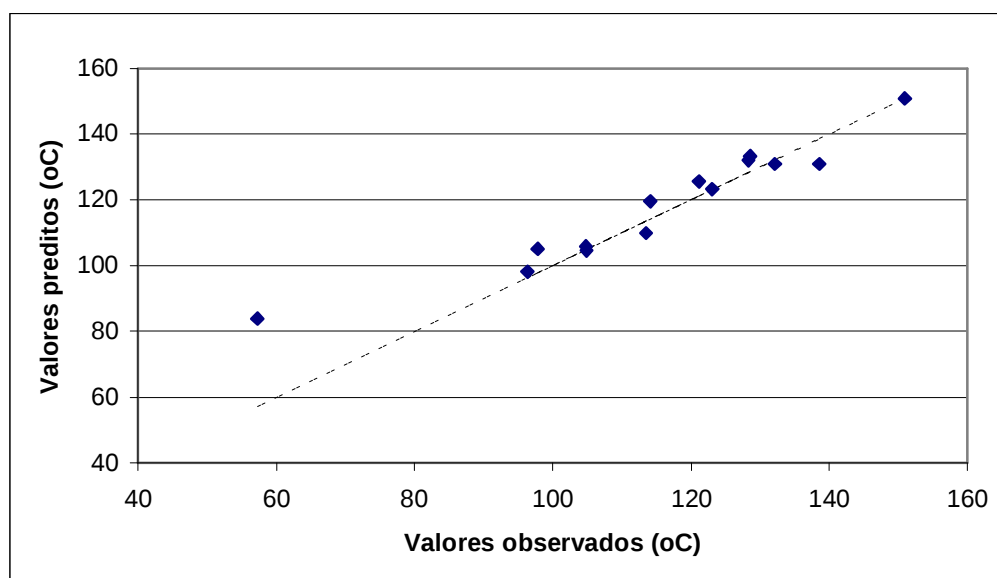


Figura 3.34 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo quadrático para T50% dos blends de gasolina A dentro do espaço de validação

O coeficiente de correlação entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo quadrático ($R^2 = 0,9573$), juntamente com a Figura 3.34, demonstram que ao se aplicar tal modelo dentro do espaço de validação, não são obtidos predições muito satisfatórias. Evidencia-se esse fato pelo grande erro relativo, de pouco mais de 46%, associado à predição do ponto

50% destilado do *blend* 42, cuja composição volumétrica é dada por: $X_1 = 0,25$ e $X_3 = 0,75$. Nota-se que esse *blend* se diferencia dos demais do espaço de validação por apresentar uma grande fração de nafta leve (corrente C3). Para esse *blend* 42, conforme Tabela 3.37, o modelo quadrático superestimou a predição em relação ao valor experimental ($T50\%_{exp}=57,2^{\circ}\text{C}$ e $T50\%_{predito} = 83,96^{\circ}\text{C}$). Esse fato sugere que a interação binária (C1-C3), que desloca positivamente o valor de T50%, não seja significativa em situações onde a concentração de nafta leve seja muito alta. Como não foram realizados ensaios, no espaço de treinamento, com altas concentrações dessa corrente ($X_3 \leq 0,5$ no espaço de treinamento), o modelo quadrático ajustado não se torna eficaz nessas regiões.

3.4.4.3. Modelo Cúbico

A Tabela 3.38 a seguir apresenta os resultados do ajuste do modelo cúbico aos dados experimentais da temperatura associada ao ponto 50% destilado dos *blends*.

Tabela 3.38 – Coeficientes do modelo cúbico ajustados aos resultados experimentais de T50% destilado dos blends de gasolina A

Coeficiente	Valor	Desvio padrão
a_1	164,729	$\pm 0,789$
a_2	81,383	$\pm 0,789$
a_3	45,883	$\pm 0,789$
a_4	109,433	$\pm 0,789$
a_5	136,208	$\pm 1,115$
a_{12}	62,037	$\pm 3,850$
a_{13}	50,861	$\pm 3,852$
a_{14}	-14,201	$\pm 4,948$
a_{15}	-270,433	$\pm 31,058$
a_{23}	*	*
a_{24}	15,695	$\pm 3,832$
a_{25}	46,282	$\pm 4,157$
a_{34}	54,918	$\pm 3,839$
a_{35}	72,106	$\pm 4,159$
a_{45}	*	*
a_{123}	-469,363	$\pm 25,670$
a_{124}	-110,492	$\pm 31,265$
a_{125}	851,102	$\pm 86,876$
a_{134}	113,799	$\pm 27,077$
a_{135}	1211,201	$\pm 88,657$
a_{145}	*	*
a_{234}	*	*
a_{235}	-248,804	$\pm 25,608$
a_{245}	*	*
a_{345}	161,146	$\pm 25,608$
$R^2 = 0,9968$		

O coeficiente de determinação do modelo cúbico ($R^2 = 0,9968$) comprova a superioridade de seu ajuste aos dados experimentais de T50% em relação ao modelo quadrático ($R^2 = 0,9780$). Esse fato evidencia que as interações de 3ª ordem entre as correntes petroquímicas são significativas na determinação da temperatura associada ao ponto 50% destilado.

As Figuras 3.35 e 3.36 apresentam os resultados preditivos do modelo cúbico para a temperatura associada ao ponto 50% destilado dentro do espaço de treinamento.

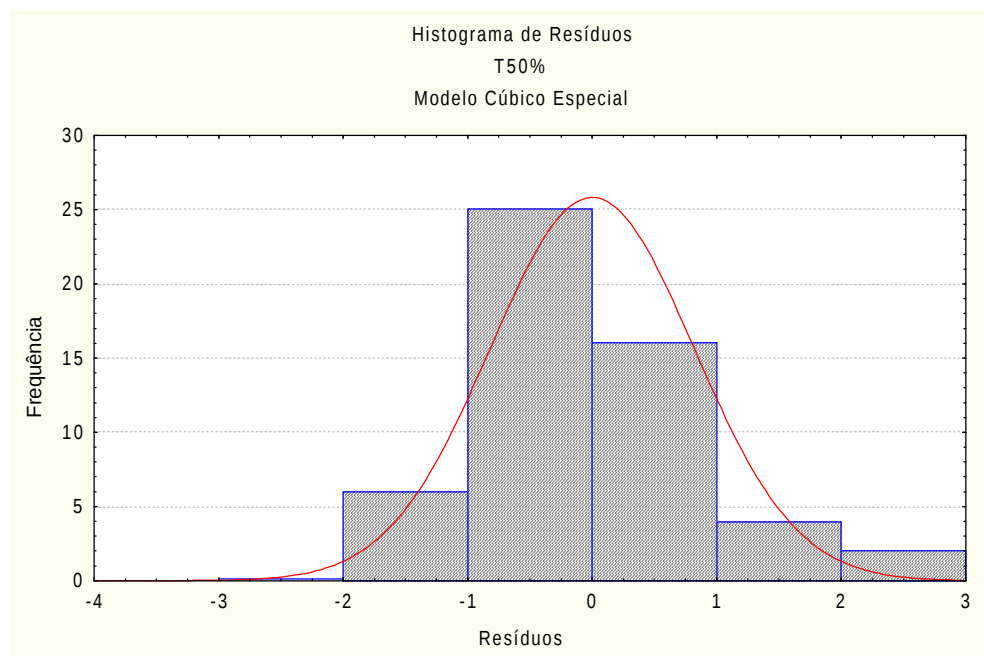


Figura 3.35 – Histograma dos resíduos dos valores preditos pelo modelo cúbico em relação aos resultados experimentais de T50% destilado dos blends

O histograma da Figura 3.34 mostra que, de fato, o ajuste do modelo cúbico, cujos resíduos se encontram dentro de um pequeno intervalo (-2°C ; $+3^{\circ}\text{C}$), foi bastante superior ao do modelo quadrático, cujos resíduos estão entre -15°C e $+10^{\circ}\text{C}$.

A concentração dos pontos em torno da reta $y = x$ na Figura 3.35 a seguir permite uma boa visualização da eficácia do ajuste do modelo cúbico.

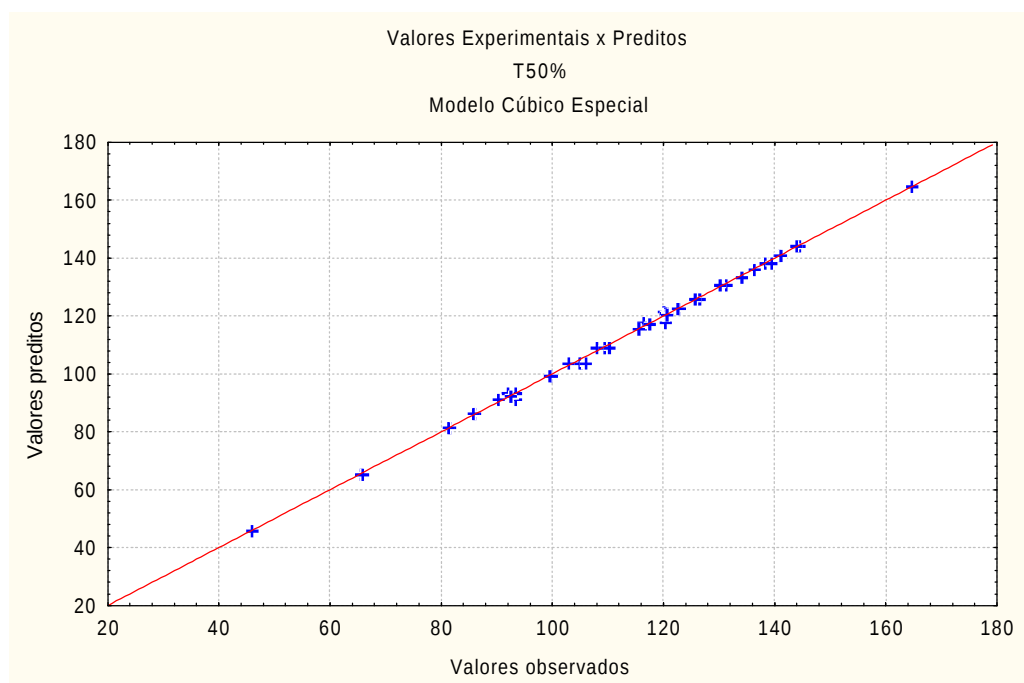


Figura 3.36 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo cúbico para T50% dos blends de gasolina A dentro do espaço de treinamento

A Tabela 3.39 e a Figura 3.36 apresentam os resultados das previsões do modelo cúbico para T50% destilado dentro do espaço de validação.

Tabela 3.39 – Resultados das previsões do modelo cúbico sobre T50% destilado dos blends dentro do espaço de validação

Blend	T50% experimental (°C)	T50% predito pelo modelo (°C)	Desvio (%)
32	121,2	119,85	1,11
33	128,6	122,62	4,65
34	104,9	104,45	0,42
35	96,3	98,10	1,87
36	128,3	127,19	0,86
37	104,8	102,72	1,98
38	123,1	125,17	1,68
39	132,1	133,22	0,84
41	113,5	104,99	7,50
42	57,2	85,13	48,83
43	138,6	132,76	4,21
44	150,9	142,80	5,37
45	97,8	107,37	9,79
46	114,1	134,49	17,87
$R^2 = 0,9029$			

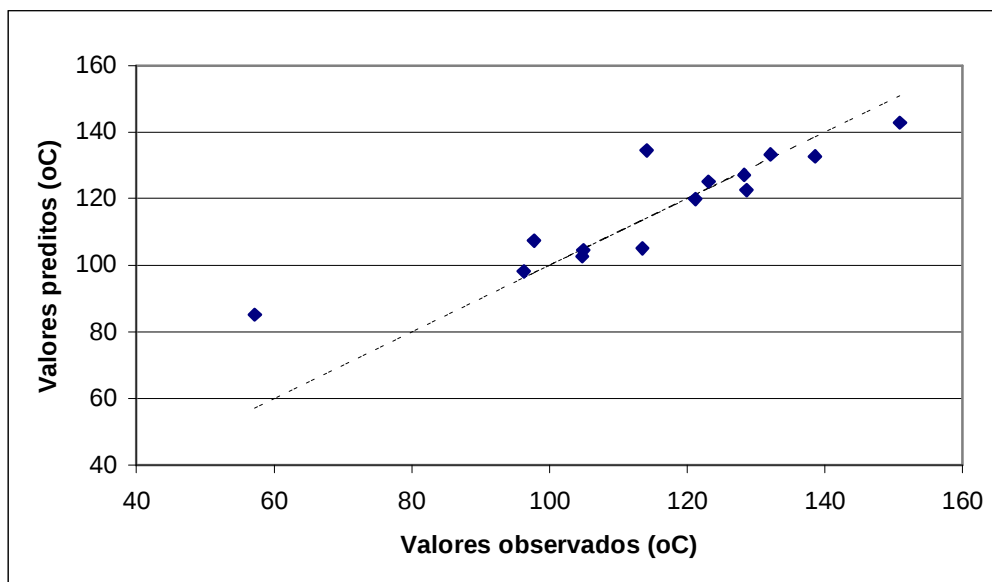


Figura 3.37 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo cúbico para T50% dos blends de gasolina A dentro do espaço de validação

Os resultados apresentados na Tabela 3.39 e na Figura 3.36 comprovam que, apesar do ótimo ajuste do modelo cúbico aos dados experimentais de treinamento, o mesmo não efetua predições satisfatórias dentro do espaço de validação. Verifica-se que o modelo cúbico, do mesmo modo que o modelo quadrático, produz um erro considerável (aproximadamente 49%) quando aplicado ao *blend* 42, provando-se, mais uma vez, que, em regiões onde a fração volumétrica da corrente C3 é alta, os efeitos de interação positivos não são significativos. Diante disso, um aperfeiçoamento, tanto do modelo quadrático, como do cúbico, que permitisse a generalização desses modelos, seria possível se fossem adicionados, no espaço de treinamento, novas formulações de *blend* com concentrações da corrente de nafta leve (C3) superiores às utilizadas no presente estudo.

3.4.5. Temperatura Referente ao Ponto 90% Destilado (T90%) dos *Blends*

3.4.5.1. Modelo Linear

A Tabela 3.40 a seguir apresenta os resultados do ajuste do modelo linear aos dados experimentais da temperatura associada ao ponto 90% destilado dos *blends*.

Tabela 3.40 – Coeficientes do modelo linear ajustados aos resultados experimentais de T90% destilado dos blends de gasolina A

Coeficiente	Valor	Desvio padrão
a_1	213,6298	$\pm 8,0474$
a_2	120,7031	$\pm 7,5090$
a_3	99,5329	$\pm 7,5338$
a_4	121,4343	$\pm 7,6927$
a_5	158,9482	$\pm 8,9111$
$R^2 = 0,6893$		

O resultado do coeficiente de determinação do modelo linear ($R^2 = 0,6893$) mostra uma falta total de ajuste aos dados experimentais da temperatura associada ao ponto 90% destilado dos *blends*.

Nas Figuras 3.37 e 3.38, os resultados preditivos sobre o espaço de treinamento demonstram a ineficácia do ajuste do modelo linear, conforme os grandes desvios entre os dados experimentais e os dados preditos para o ponto 90% destilado.

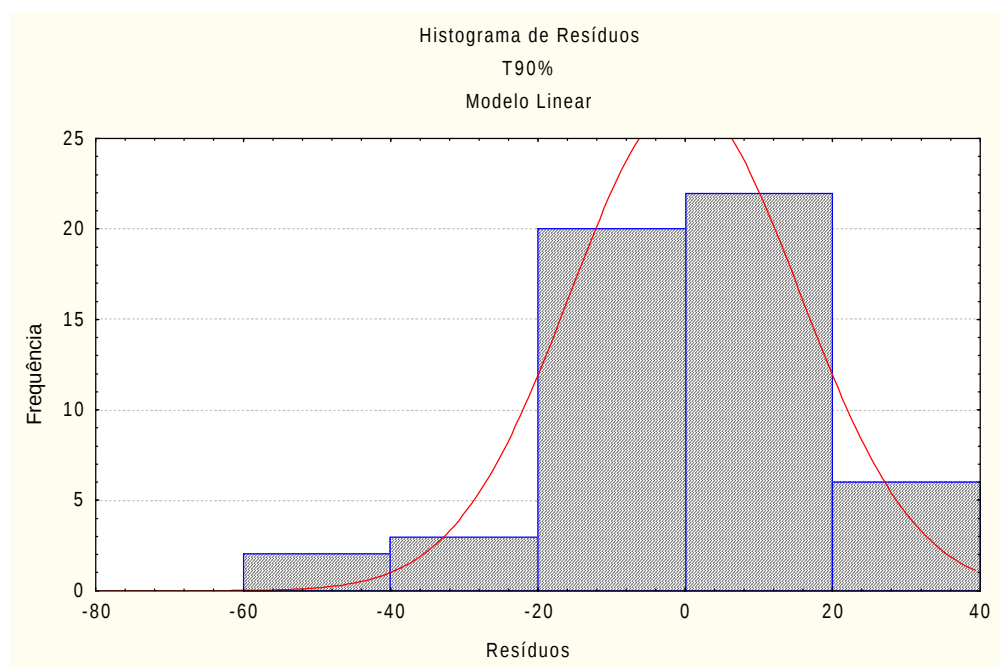


Figura 3.38 – Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo linear em relação aos resultados experimentais de T90% destilado dos blends dentro do espaço de treinamento

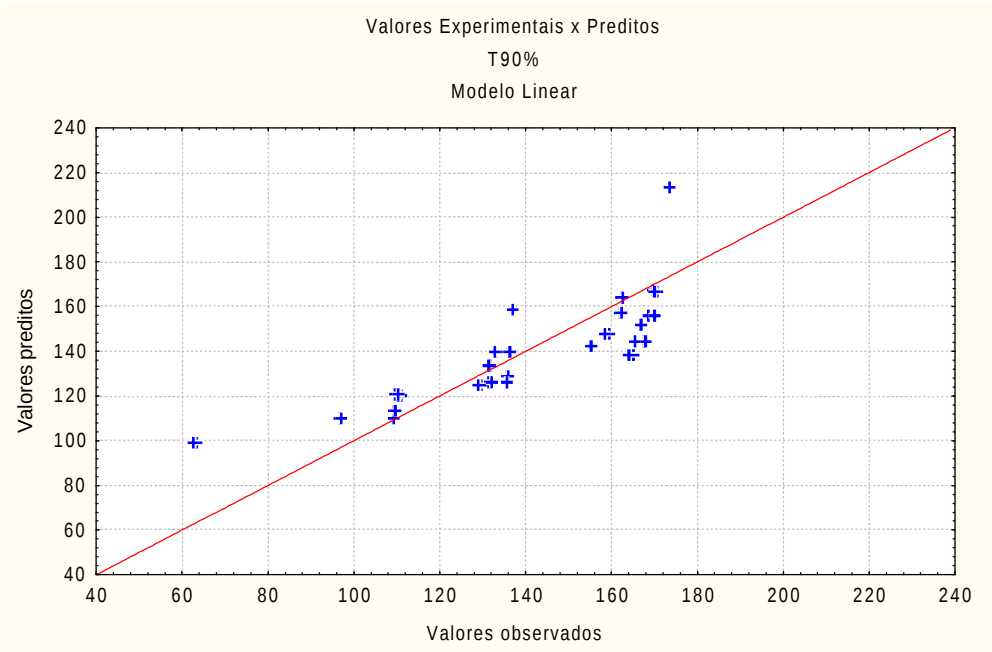


Figura 3.39 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo linear para T90% destilado dos blends de gasolina A dentro do espaço de treinamento

Dada a sua falta de ajuste, o modelo linear não foi aplicado ao espaço de validação.

3.4.5.2. Modelo Quadrático

A Tabela 3.41 a seguir apresenta os resultados do ajuste do modelo quadrático aos dados experimentais da temperatura associada ao ponto 90% destilado dos *blends*.

Tabela 3.41 – Coeficientes do modelo quadrático ajustados aos resultados experimentais de T90% destilado dos blends de gasolina A

Coeficiente	Valor	Desvio padrão
a ₁	171,3706	± 2,5561
a ₂	108,4766	± 2,5327
a ₃	61,6524	± 2,5343
a ₄	108,6216	± 5,5368
a ₅	136,5838	± 3,5597
a ₁₂	145,1229	± 10,8089
a ₁₃	226,7958	± 10,7148
a ₁₄	142,9536	± 12,8396
a ₁₅	*	*
a ₂₃	64,1105	± 10,2329
a ₂₄	*	*
a ₂₅	62,9914	± 11,4230
a ₃₄	96,0764	± 10,3493
a ₃₅	144,9029	± 11,4423
a ₄₅	37,8284	± 11,5771
R² = 0,9875		

As Figuras 3.39 e 3.40 apresentam os resultados preditivos do modelo quadrático para a temperatura associada ao ponto 90% destilado dentro do espaço de treinamento.

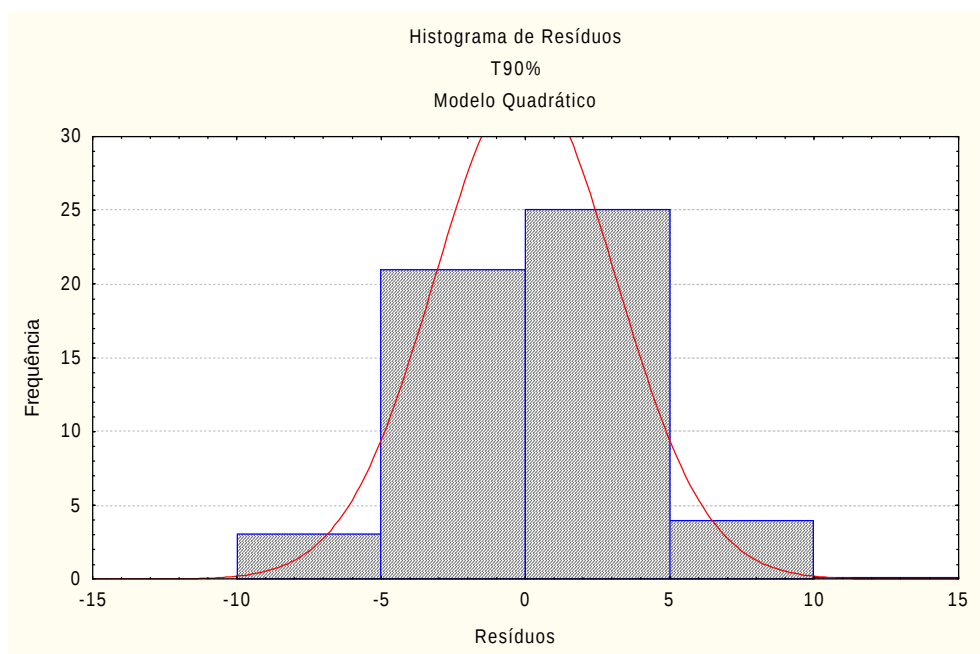


Figura 3.40 – Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo quadrático em relação aos resultados experimentais de T90% destilado dos blends

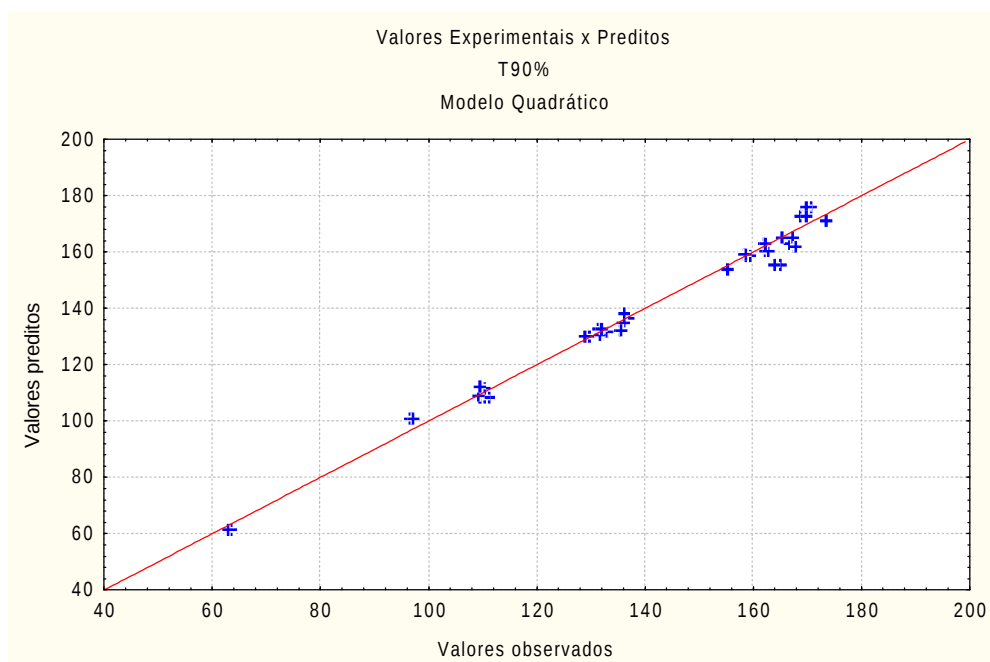


Figura 3.41 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo quadrático para T90% destilado dos blends de gasolina A dentro do espaço de treinamento

Os resultados apresentados nos gráficos anteriores, juntamente com o valor do coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9875$), demonstram a superioridade do modelo quadrático, em relação ao modelo linear, no que se refere ao ajuste aos dados experimentais. Esse fato comprova que efeitos de interação binária entre as correntes petroquímicas, não previstos no

modelo linear, são realmente significativos na determinação da temperatura associada ao ponto 90% destilado. De acordo com os coeficiente binários do modelo quadrático apresentados na Tabela 3.41, verifica-se que apenas as interações C1-C5 e C2-C4 não produzem nenhum efeito de deslocamento em T90% em relação à situação ideal. As demais interações produzem efeitos de deslocamento positivo sobre T90%.

A Tabela 3.42 e a Figura 3.41 apresentam os resultados das predições do modelo quadrático para T90% destilado dos *blends* dentro do espaço de validação.

Tabela 3.42 – Resultados das predições do modelo quadrático sobre T90% destilado dos blends dentro do espaço de validação

Blend	T90% experimental (°C)	T90% predito pelo modelo (°C)	Desvio (%)
32	140,5	142,83	1,66
33	142,5	146,54	2,83
34	127,4	130,65	2,55
35	132,6	130,02	1,94
36	153,5	155,68	1,42
37	161,1	147,70	8,32
38	154,4	156,11	1,11
39	161,7	163,91	1,36
41	164,4	160,63	2,29
42	165,5	131,60	20,48
43	169,3	180,48	6,60
44	166,9	172,65	3,44
45	164,9	150,12	8,97
46	159,1	154,27	3,03
$R^2 = 0,6912$			

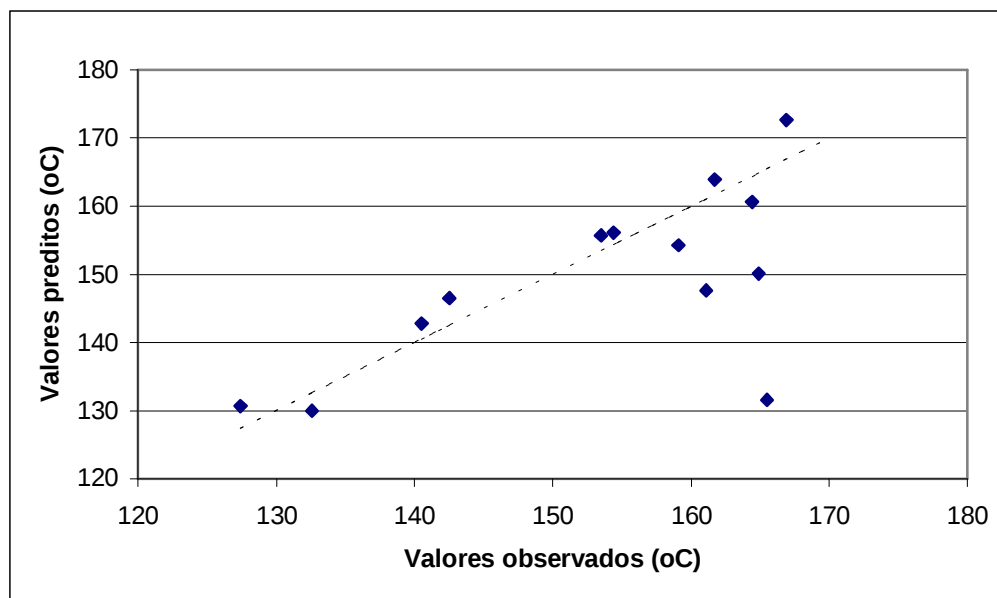


Figura 3.42 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo quadrático para T90% destilado dos blends de gasolina A dentro do espaço de validação

Os altos desvios entre os dados experimentais e os dados preditos, apresentados anteriormente na Figura 3.41 e na Tabela 3.42, juntamente com o baixo valor do coeficiente de correlação ($R^2 = 0,6912$), comprovam que o modelo quadrático ajustado não obteve resultados preditivos satisfatórios, dentro do espaço de validação, e, portanto, o mesmo não pode ser generalizado como modelo preditivo para a temperatura associada ao ponto 90% destilado.

3.4.5.3. Modelo Cúbico

A Tabela 3.43 a seguir apresenta os resultados do ajuste do modelo cúbico aos dados experimentais da temperatura associada ao ponto 90% destilado dos *blends*.

Tabela 3.43 – Coeficientes do modelo cúbico ajustados aos resultados experimentais de T90% destilado dos blends de gasolina A

Coeficiente	Valor	Desvio padrão
a_1	173,324	$\pm 0,602$
a_2	110,604	$\pm 0,602$
a_3	62,908	$\pm 0,602$
a_4	109,404	$\pm 0,602$
a_5	136,760	$\pm 0,8511$
a_{12}	111,589	$\pm 2,937$
a_{13}	203,247	$\pm 2,939$
a_{14}	111,432	$\pm 3,775$
a_{15}	186,799	$\pm 23,698$
a_{23}	39,522	$\pm 2,929$
a_{24}	*	*
a_{25}	49,907	$\pm 3,172$
a_{34}	91,722	$\pm 2,929$
a_{35}	144,165	$\pm 3,174$
a_{45}	39,507	$\pm 3,172$
a_{123}	359,526	$\pm 19,587$
a_{124}	321,636	$\pm 23,856$
a_{125}	-447,624	$\pm 66,288$
a_{134}	177,746	$\pm 20,660$
a_{135}	-581,180	$\pm 67,647$
a_{145}	-245,367	$\pm 48,855$
a_{234}	*	*
a_{235}	149,790	$\pm 19,539$
a_{245}	56,246	$\pm 19,271$
a_{345}	-66,060	$\pm 19,539$
$R^2 = 0,9995$		

As Figuras 3.42 e 3.43 apresentam os resultados preditivos do modelo cúbico para a temperatura associada ao ponto 90% destilado dentro do espaço de treinamento.

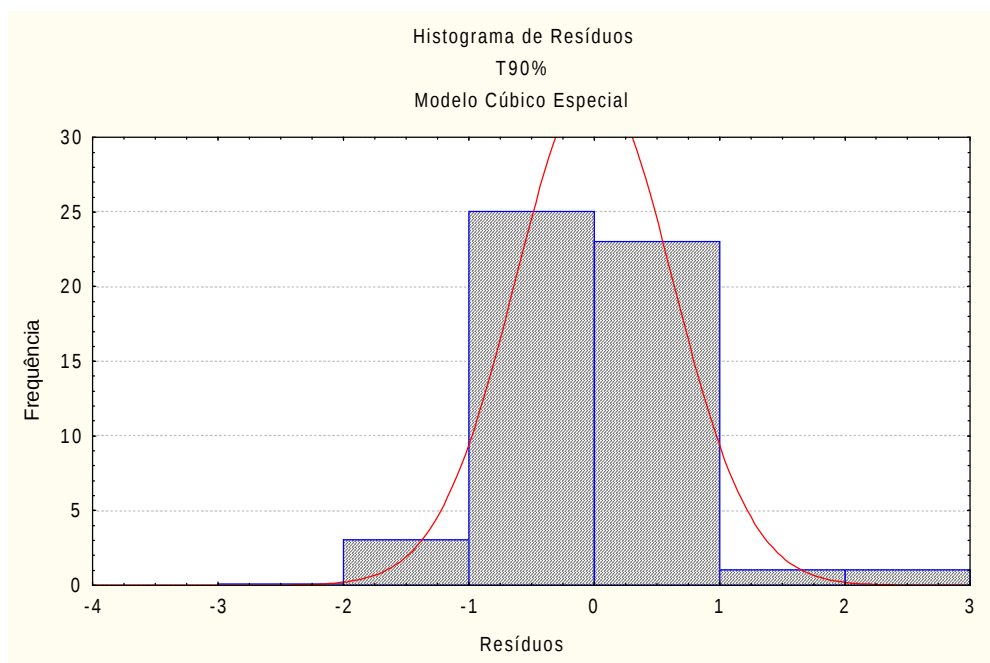


Figura 3.43 – Histograma dos desvios dos valores preditos pelo modelo cúbico em relação aos resultados experimentais de T90% destilado dos blends

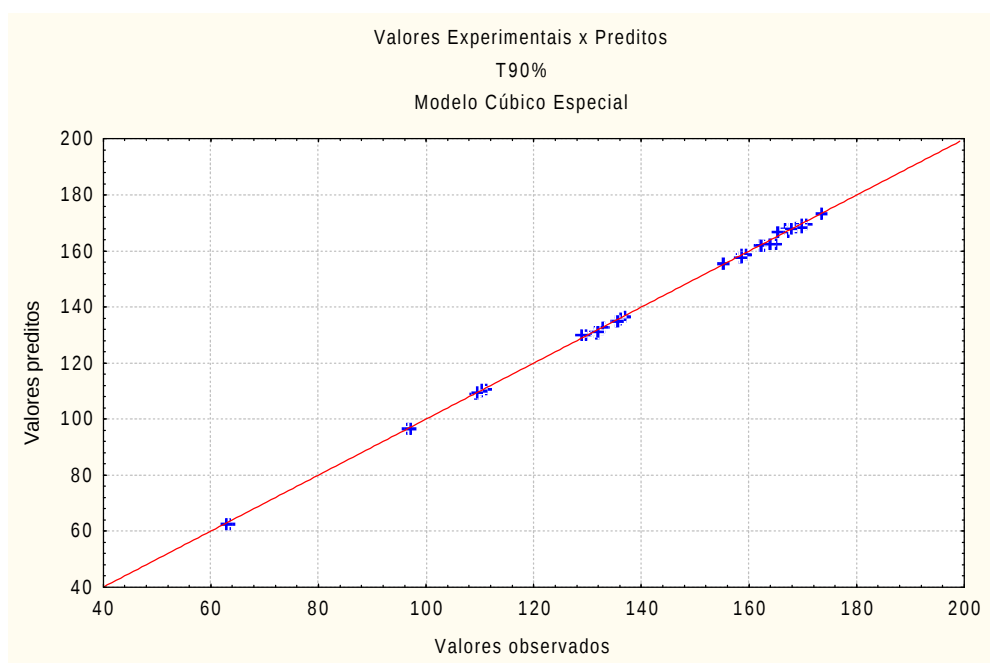


Figura 3.44 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo cúbico para T90% destilado dos blends de gasolina A dentro do espaço de treinamento

Fazendo-se uma comparação do histograma de resíduos obtidos com o modelo cúbico (Figura 3.42), onde verificam-se desvios máximos dentro de um pequeno intervalo ($-2^{\circ}\text{C}; +3^{\circ}\text{C}$), com o que foi obtido pelo modelo quadrático, com desvios dentro de um intervalo maior ($-10^{\circ}\text{C}; +10^{\circ}\text{C}$), comprova-se que, de fato, o modelo cúbico apresenta um ajuste aos dados experimentais de T90% mais eficaz. Destaca-se esse resultado através da observação da baixa dispersão dos pontos observada na Figura 3.43.

A Tabela 3.44 e a Figura 3.44 apresentam os resultados das previsões do modelo cúbico para T90% destilado dentro do espaço de validação.

Tabela 3.44 – Resultados das previsões do modelo cúbico sobre T90% destilado dos blends dentro do espaço de validação

Blend	T90% experimental ($^{\circ}\text{C}$)	T90% predito pelo modelo ($^{\circ}\text{C}$)	Desvio (%)
32	140,5	141,87	0,98
33	142,5	148,38	4,13
34	127,4	135,02	5,98
35	132,6	134,58	1,49
36	153,5	154,38	0,57
37	161,1	154,87	3,87
38	154,4	154,98	0,38
39	161,7	161,02	0,42
41	164,4	167,95	2,16
42	165,5	128,62	22,28
43	169,3	180,36	6,53
44	166,9	176,18	5,56
45	164,9	151,53	8,11
46	159,1	145,91	8,29
$R^2 = 0,6319$			

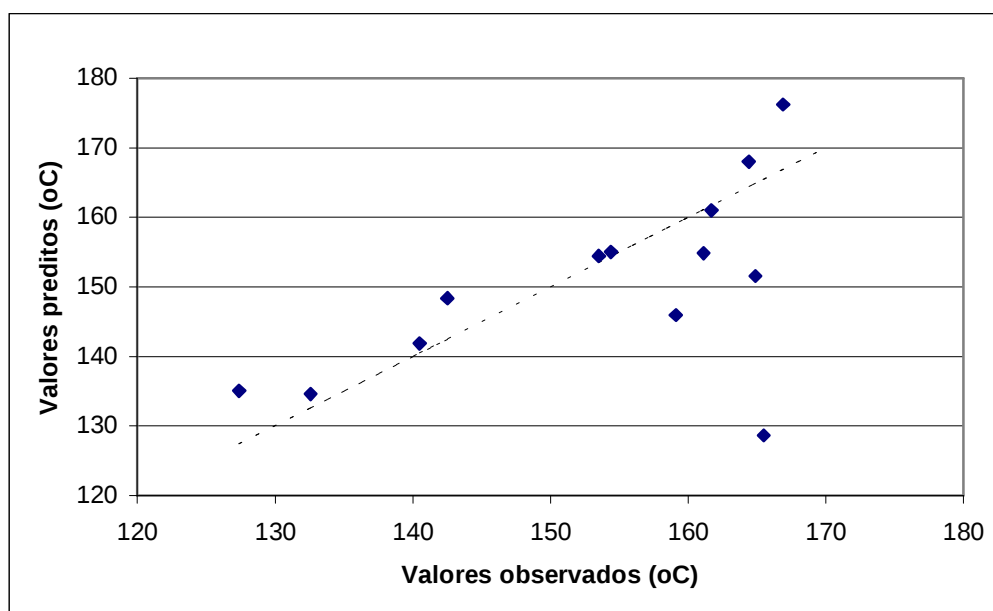


Figura 3.45 – Relação entre os valores experimentais e os valores preditos pelo modelo cúbico para T90% dos blends de gasolina A dentro do espaço de validação

O baixo valor para o coeficiente de correlação ($R^2 = 0,6319$) e alta dispersão dos pontos observada na Figura 3.44 comprovam que, apesar de seu ótimo ajuste aos dados experimentais do espaço de treinamento, o modelo cúbico não permite efetuar previsões satisfatórias dentro do espaço de validação.

4 - CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

4.1. Introdução

O presente capítulo foi organizado de tal modo que cada um dos itens a seguir apresenta as conclusões referentes ao desenvolvimento e à capacidade preditiva dos modelos empíricos usados para cada uma das cinco propriedades físico-químicas dos *blends* de gasolina A.

4.2. Densidade a 20°C

O coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9987$) mostrou que o modelo linear ajusta-se satisfatoriamente às densidades experimentais dos *blends* presentes no banco de dados de treinamento. Além da eficiência do seu ajuste, o modelo linear permitiu ótimos resultados quando usado para efetuar predições das densidades dos *blends* pertencentes ao espaço de validação. O desvio máximo obtido entre os dados experimentais de validação e os preditos pelo modelo linear foi de apenas 0,69%.

Conclui-se que o modelo polinomial linear pode ser utilizado como modelo preditivo eficaz da densidade dos *blends* de gasolina A.

4.3. Pressão de Vapor Reid (PVR)

A Tabela 4.1 a seguir apresenta um resumo dos resultados dos ajustes e das predições dos modelos empíricos para o PVR dos *blends* de gasolina A.

Tabela 4.1 – Quadro comparativo dos resultados de ajuste e de predições dos modelos empíricos para o PVR dos blends

Modelo Empírico	Coeficiente de correlação (R^2) no espaço de treinamento	Coeficiente de correlação (R^2) no espaço de validação	Erro preditivo máximo observado no espaço de validação
Modelo linear	0,9839	0,9951	9,34 %
Modelo quadrático	0,9954	0,9912	12,10 %
Rede neural artificial	0,9995	0,9963	6,62 %

Dos resultados expostos na Tabela 4.1, conclui-se que, dentre os modelos empíricos, a rede neural artificial apresentou um ajuste aos dados experimentais de PVR dos *blends* do espaço de validação mais eficaz. A superioridade da RNA também foi verificada nos bons resultados preditivos de PVR para os *blends* do espaço de validação, no qual o erro máximo

obtido foi de 6,62%. Conclui-se, portanto, que a rede neural artificial, dentre os modelos ajustados, representa a melhor escolha como modelo preditivo de PVR dos *blends* de gasolina A.

Ainda na Tabela 4.1, verifica-se que a diferença entre os coeficientes de correlação dos modelos linear e quadrático é pequena. Desse fato, pode-se concluir que a pressão de vapor *Reid* dos *blends* formulados apresenta um pequeno afastamento em relação à pressão de vapor ideal, isto é, em relação à pressão de vapor que seria resultante de uma simples combinação linear das pressões de vapor das correntes petroquímicas.

4.4. Temperatura associada ao Ponto 10% Destilado

A Tabela 4.2 seguinte apresenta um resumo dos resultados do ajuste e das predições dos modelos empíricos para a temperatura associada ao ponto 10% destilado dos *blends*.

Tabela 4.2 – Quadro comparativo dos resultados de ajuste e de predições dos modelos empíricos para T10% destilado dos blends

Modelo Empírico	Coeficiente de correlação (R^2) no espaço de treinamento	Coeficiente de correlação (R^2) no espaço de validação	Erro preditivo máximo observado no espaço de validação
Modelo linear	0,7686	-	-
Modelo quadrático	0,9964	0,9422	29,60 %
Modelo cúbico especial	0,9996	0,9524	29,24 %
Rede neural artificial	0,9997	0,9963	7,78 %

Comparando-se os dados apresentados na Tabela 4.2, conclui-se que o modelo empírico que obteve melhor ajuste aos dados experimentais do espaço de treinamento e melhores resultados preditivos no espaço de validação, para T10% destilado dos *blends*, foi a rede neural artificial. Os modelos quadrático e cúbico especial foram bem ajustados aos dados de treinamento, no entanto, quando aplicados na predição para os *blends* de validação são obtidos resultados pouco satisfatórios, conforme os valores relativamente baixos dos coeficientes de correlação ($R^2_{\text{quadrático}} = 0,9422$ e $R^2_{\text{cúbico}} = 0,9524$). Sendo assim, a RNA pode ser selecionada como modelo preditivo da temperatura associada ao ponto 10% destilado.

4.5. Temperatura associada ao Ponto 50% Destilado

A Tabela 4.3 seguinte apresenta um resumo dos resultados do ajuste e das predições dos modelos empíricos para a temperatura associada ao ponto 50% destilado dos *blends*.

Tabela 4.3 – Quadro comparativo dos resultados de ajuste e de predições dos modelos empíricos para T50% destilado dos blends

Modelo Empírico	Coefficiente de correlação (R^2) no espaço de treinamento	Coefficiente de correlação (R^2) no espaço de validação	Erro preditivo máximo observado no espaço de validação
Modelo linear	0,9116	-	-
Modelo quadrático	0,9780	0,9573	46,79 %
Modelo cúbico especial	0,9968	0,9029	48,83 %
Rede neural artificial	0,9967	0,9794	14,87 %

Pela comparação dos coeficientes de correlação da Tabela 4.3 acima, conclui-se mais uma vez que a rede neural artificial permitiu um ajuste aos dados experimentais e predições no espaço de validação mais satisfatórios que os modelos polinomiais, de modo tal que a mesma possa ser selecionada como modelo preditivo da temperatura associada ao ponto 50% destilado.

4.6. Temperatura associada ao Ponto 90% Destilado

A Tabela 4.4 seguinte apresenta um resumo dos resultados do ajuste e das predições dos modelos empíricos para a temperatura associada ao ponto 90% destilado dos *blends*.

Tabela 4.4 – Quadro comparativo dos resultados de ajuste e de predições dos modelos empíricos para T90% destilado dos blends

Modelo Empírico	Coefficiente de correlação (R^2) no espaço de treinamento	Coefficiente de correlação (R^2) no espaço de validação	Erro preditivo máximo observado no espaço de validação
Modelo linear	0,6893	-	-
Modelo quadrático	0,9875	0,6912	20,48 %
Modelo cúbico especial	0,9995	0,6319	22,28 %
Rede neural artificial	0,9994	0,9577	11,58 %

Da Tabela 4.4, conclui-se que o modelo linear apresenta um ajuste aos dados experimentais do ponto 90% destilado completamente inadequado. Os modelos quadrático e cúbico especial apresentam um ajuste satisfatório aos dados do espaço de treinamento, no entanto, são ineficientes nas predições no espaço de validação, conforme os baixos valores dos seus coeficientes de correlação. Assim, nenhum dos modelos polinomiais pode ser generalizado como modelo preditivo.

A rede neural artificial, por outro lado, apresenta resultados satisfatórios tanto no seu ajuste aos dados experimentais de treinamento, como na sua aplicação para efetuar predições no espaço de validação.

Dos resultados supramencionados a respeito dos pontos da curva de destilação dos *blends*, pode-se concluir que os coeficientes dos modelos quadrático e cúbico especial, os quais representam os efeitos de interações não lineares, não são suficientes para permitir a generalização desses modelos dentro do espaço de validação. A complexidade de interações físico-químicas entre as correntes petroquímicas na determinação dos pontos de destilação dos *blends* é superior à complexidade que poderia ser descrita por esses dois modelos. Como a rede neural obteve resultados preditivos bem mais satisfatórios, conclui-se que esse modelo empírico é capaz de se ajustar mais adequadamente a essa grande complexidade de interações.

4.7. Sugestões para Futuras Pesquisas

Inicialmente, sugere-se ampliar a modelagem preditiva para outros parâmetros físico-químicos da gasolina petroquímica, tais como grau de octanagem (RON – *research octane number*; MON – *motor octane number*), teor de goma, teor de enxofre e benzeno.

Outra sugestão consiste em construir um programa de otimização que, juntamente com os modelos preditivos das propriedades físico-químicas estudadas, atuasse na busca e na determinação da composição volumétrica das correntes petroquímicas que, quando misturadas, permitisse a obtenção de um *blend* de gasolina A com parâmetros de qualidade de acordo com as especificações exigidas pela ANP e com menor custo.

De acordo com MANSOORI (2001), a termodinâmica pode ser aplicada, através de um método conhecido como termodinâmica do contínuo, no desenvolvimento de modelos preditivos de propriedades físico-químicas relacionadas com equilíbrio de fases (pressão de vapor e curva de destilação), em misturas com composição química complexa, como o caso da gasolina petroquímica. Assim, uma sugestão, que exigiria uma pesquisa mais aprofundada, consiste na aplicação e no desenvolvimento desses modelos termodinâmicos para predição das propriedades da gasolina A. Segundo MANSOORI (2001), esses modelos são capazes de relacionar as propriedades do *blend* com as propriedades físico-químicas dos componentes que participaram na sua formulação. Desse modo, tais modelos poderiam ser aplicados nas predições das propriedades da gasolina petroquímica de forma generalizada, mesmo se houvesse variações no processo industrial que alterassem significativamente a composição química das correntes petroquímicas.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABILOV, A. & ZEYBEK, Z. – Use of neural network for modelling of non-linear process integration technology in chemical engineering, *Chemical Engineering and Processing*, p.449-458, 2000.
- AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO (ANP) - Portaria 309, 2001.
- CYBENKO, G. – Approximation by superpositions of sigmoidal function, *Mathematical Control Signal & Systems*, p.303-310, 1989.
- GUIMARÃES, P.R.B. & MCGREAVY, C. – Artificial neural networks for chemical processes: network behavior and use of prior knowledge, *Univ. Of Leeds*, p.1017-1022, 1995.
- HAYKIN, S. - *Neural Network – A comprehensive Foundation*. Ed. Prentice Hall. New Jersey, 1999.
- KABATEK, R. & BROWARZIK, D. – Role of azeotropy in true-boiling-point distillation of complex mixtures of aliphatics and aromatics, *Fluid Phase Equilibria*, p.131-147, 2001.
- LENNOX, B., MONTAGUE, G.A., FRITH, A.M., GENT, C. & BEVAN, V. – Industrial application of neural networks, *Journal of Process Control*, p.497-507, 2001.
- MANSOORI, G.A. – Continuous thermodynamics of petroleum fluids fractions, *Chemical Engineering and Processing*, p.431-435, 2001.
- NASCIMENTO, C.A., GIUDICI, R. & GUARDANI, R. – Neural network based approach for optimization of industrial chemical processes, *Computers & Chemical Enginnering*, p.2303-2314, 2000.
- BARROS, B. *et al.* – *Como Fazer Experimentos*. Ed. Livro Texto, 2001.
- SALOMON, R. & HEMMEN, J. – Acecelerating backpropagation through dynamic slf-adaptation, *Neural Networks*, p.589-601, 1995.
- SAVKOVIC-STEVANOVIC, J. – Neural networks for process analysis and optimization: modeling and applications, *Computers & Chemical Enginnering*, p.1149-1155, 1994.

