



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

HUGO LEONARDO DE BRITO BUARQUE

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

FORTALEZA,CE
2006

HUGO LEONARDO DE BRITO BUARQUE

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

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

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

**FORTALEZA, CE
2006**

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

B931p Buarque, Hugo Leonardo de Brito

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

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

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

CDD 530
CDU 53:665.73

HUGO LEONARDO DE BRITO BUARQUE

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

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

APROVADA EM 10/ 04 / 2006.

BANCA EXAMINADORA

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

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

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

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

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

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

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

RESUMO

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

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

ABSTRACT

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

Keywords: gasolines, group contribution, artificial neural networks.

LISTA DE TABELAS

Capítulo II – A Gasolina e suas Características

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

Capítulo IV - Metodologia Experimental

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

Capítulo V - Resultados e Discussões

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

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

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

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

Apêndices

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

LISTA DE FIGURAS

Capítulo II – A Gasolina e suas Características

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

Capítulo III – Modelos de Predição de Propriedades

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

Capítulo IV - Metodologia Experimental

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

Capítulo V - Resultados e Discussões

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

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

Apêndices

Figura B.1 – Código-fonte da rotina de treinamento e avaliação das RNA testadas	203
---	-----

SUMÁRIO

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

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