



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

UNICAMP

Instituto de Química

**Caracterização de Petróleo por
Espectroscopia no Infravermelho Próximo**

Dissertação de Mestrado

Aluno: Aerenton Ferreira Bueno

Orientador: Prof. Dr. Célio Pasquini

Dezembro – 2004

Campinas SP

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

B862c

Bueno, Aeronon Ferreira

Caracterização de petróleo por espectroscopia no infravermelho próximo / Aeronon Ferreira Bueno. -- Campinas, SP: [s.n], 2004.

Orientador: Célio Pasquini

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. NIR. 2. PEV. 3. Destilação. 4. Densidade.
I. Pasquini, Célio. II. Universidade Estadual de Campinas.
III. Título.

DEDICATÓRIA

“Dedico esta Dissertação de Mestrado à minha querida esposa Geruza, que tanto me apoiou e por muitas vezes soube entender minha ausência.”

AGRADECIMENTOS

- Ao professor Dr. Célio Pasquini pela orientação e paciência.
- Aos professores Ivo e Jarbas pelo apoio.
- Ao meu amigo e gerente Pedro Garcia pelo incentivo e oportunidade dada para que eu cursasse o mestrado, utilizando muitas vezes meu tempo de trabalho para isso.
- Ao colega de trabalho Marco Antonio pela ajuda prática no laboratório.
- Ao colega Ulysses, à Rosana Kunert e demais colegas do CENPES que analisaram tantas amostras, cujo esforço foi fundamental para a execução deste trabalho.
- À colega Maura da sede da Petrobras, que arcou com o pesado custo do projeto.

CURRICULUM VITAE

Formação Superior

Bacharelado em Química (com atribuições tecnológicas) – 1986

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de São Bernardo do Campo, Brasil

Participações em Congressos

“Prediction of Oil Diesel Properties by Mid-Near Infrared Spectroscopy”; Bueno, A. F.; Pittsburgh Conference; Chigago, Estados Unidos; 2004

“Crude Oil Characterization by Near Infrared Spectroscopy”; Bueno, A.F.; Pittsburgh Conference; Chigago, Estados Unidos; 2004

“FCC Feed on-line characterization using either NIR or NMR”; Gilbert, W.R.; Bueno, A.F.; Lima, F. G.; 6th Topical Conference on Refinery Processing, AIChE Spring National Meeting; New Orleans, Estados Unidos; 2003

“Previsão de Propriedades de Cargas de FCC por Espectroscopia no Infravermelho Próximo”; Bueno, A.F.; VII Seminário de Química da Petrobras; Angra dos Reis; 2002

“Controle da Produção de Combustíveis através da Espectroscopia no Infravermelho Próximo”; Bueno, A. F.; 11º Encontro Nacional de Química Analítica; Universidade Estadual de Campinas, Campinas; 2001

“Monitoramento da Qualidade do Ar em São José dos Campos através de uma Estação Analítica Móvel”; Bueno A.F.; II Encontro Petrobras sobre Química Analítica Ambiental; Petrobras; 1999

Experiência Profissional

Químico de petróleo

Especificação de analisadores de laboratório e processo para o refino de petróleo

Desenvolvimento de aplicações da espectroscopia NIR para derivados de petróleo

Instrutor do curso interno: “Espectroscopia no Infravermelho Próximo”

Período: set/1995 até o momento

PETROBRAS – Refinaria Henrique Lage

São José dos Campos SP

Químico de petróleo

Desenvolvimento e implantação de técnicas cromatográficas aplicadas à produção de petróleo

Supervisor do grupo de análises off-shore

Período: jun/1988 até ago/1995

PETROBRAS – Região de Produção do Sudeste

Macaé RJ

RESUMO

TÍTULO: CARACTERIZAÇÃO DE PETRÓLEO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

Autor: Aerenton Ferreira Bueno

Orientador: Prof. Dr. Célio Pasquini

Este trabalho visa o desenvolvimento de um método analítico para caracterização de petróleo utilizando a Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) e técnicas de calibração multivariada. Dois instrumentos foram avaliados para a obtenção dos espectros NIR, utilizando sonda de transfectância e cela de transmitância. As técnicas estatísticas utilizadas para as calibrações foram: Mínimos Quadrados Parciais (PLS, em inglês) e Redes Neurais Artificiais (ANN, em inglês), usando três intervalos espectrais distintos. Foram desenvolvidas calibrações para a previsão de duas propriedades essenciais para a caracterização de petróleo: a densidade (grau API) e a curva do ponto de ebulição verdadeiro (PEV). Para este estudo, foram analisadas amostras procedentes de cargas de petróleo processadas na refinaria Henrique Lage, da Petrobras, e amostras de petróleos diversos, nacionais e estrangeiros. A precisão do método foi determinada através de um teste de repetitividade. O desempenho das calibrações foi avaliado por meio de uma validação externa, seguida de um teste estatístico para comparação dos resultados. Os melhores resultados encontrados foram obtidos através do uso dos espectros coletados por uma cela de transmitância de fluoreto de cálcio com caminho ótico de 0,5 mm, no intervalo de 5.000 a 4.000 cm^{-1} (cerca de 2.000 a 2.500 nm) e calibração por PLS. A validação, através de um conjunto independente de amostras, forneceu resultados satisfatórios, que se mostraram superiores aos obtidos por um simulador de processo, atualmente em uso na refinaria.

ABSTRACT

TITLE: CHARACTERIZATION OF PETROLEUM BY NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

Author: Aerenton Ferreira Bueno

Supervisor: Prof. Dr. Célio Pasquini

This work aims the development of an analytical method for crude oil characterization using Near Infrared Spectroscopy (NIR) and multivariate calibration techniques. Two instruments were evaluated for the collection of NIR spectra, using transreflectance probe and transmittance cell. The statistical techniques used for calibration were: Partial Least Squares (PLS) and Artificial Neural Networks (ANN), using three different spectral regions. Calibrations were developed for two essential properties to crude oil characterization: specific gravity (API gravity) and true boiling point (TBP) curve. For this study, samples of crude oil processed at Petrobras Henrique Lage refinery and other national and foreign petroleum samples were analyzed. The precision of the method was determined through a repeatability test. The performance of the calibrations was evaluated by means of an external validation, followed by a statistical test to compare the results. The best results were obtained through the use of spectra collected with the 0.5 mm pathlength calcium fluoride transmittance cell within the 5,000 to 4,000 cm^{-1} (around 2,000 to 2,500 nm) spectral range and calibration by PLS. The validation, through an independent set of samples, delivered satisfactory results, better than the results obtained by a process simulator used at the refinery.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	xvi
LISTA DE TABELAS	xviii
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO	3
3. CONCEITOS BÁSICOS	4
3.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	4
3.1.1. CARACTERÍSTICAS DA ESPECTROSCOPIA NIR	10
3.2. CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA	12
3.2.1. REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS)	12
3.2.2. REGRESSÃO POR REDES NEURAIS ARTIFICIAIS (ANN)	14
3.3. O PETRÓLEO	23
3.3.1. CARACTERIZAÇÃO DE PETRÓLEO	28
3.3.2. REFINO DE PETRÓLEO	40
3.3.3. APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA NIR NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO	44
4. PARTE EXPERIMENTAL	51
4.1. AMOSTRAS	51
4.2. DETERMINAÇÃO DAS CURVAS PEV E DENSIDADE	51
4.3. OBTENÇÃO DOS ESPECTROS NIR	53
4.3.1. INSTRUMENTOS UTILIZADOS	53
4.3.2. ESPECTROS OBTIDOS	55
4.4. DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS DE CALIBRAÇÃO	56
4.4.1. PRÉ-TRATAMENTO DOS DADOS ESPECTRAIS	59
4.4.2. CALIBRAÇÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS)	59
4.4.3. CALIBRAÇÃO POR REDES NEURAIS ARTIFICIAIS (ANN)	60
4.4.4. CALIBRAÇÃO POR REDES NEURAIS ARTIFICIAIS (ANN) A PARTIR DA EQUAÇÃO POLINOMIAL DA CURVA PEV	61
4.4.5. PREVISÃO DA CURVA PEV ATRAVÉS DO AJUSTE POLINOMIAL DOS VALORES INDIVIDUAIS PREVISTOS	64
4.5. DETERMINAÇÃO DA PRECISÃO DO MÉTODO	64
5. RESULTADOS	65
5.1. CALIBRAÇÕES POR PLS E ANN PARA CURVA PEV E DENSIDADE GRAU API	66
5.2. CALIBRAÇÃO POR REDES NEURAIS ARTIFICIAIS (ANN) A PARTIR DA EQUAÇÃO POLINOMIAL DA CURVA PEV	79
5.3. PREVISÃO DA CURVA PEV ATRAVÉS DO AJUSTE POLINOMIAL DOS VALORES INDIVIDUAIS PREVISTOS	81
5.4. DETERMINAÇÃO DA PRECISÃO DO MÉTODO	85
5.5. AVALIAÇÃO DO MODELO PLS-5000 EM RELAÇÃO A UM SIMULADOR DE PROCESSO	87
6. CONCLUSÕES	90
6.1. QUANTO À OBTENÇÃO DOS ESPECTROS	90
6.2. QUANTO ÀS CALIBRAÇÕES DESENVOLVIDAS	90
7. SUGESTÕES DE NOVOS ESTUDOS	92
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Perfil da Energia Potencial – Modelo Harmônico	6
Figura 2. Perfil da Energia Potencial – Modelo Anarmônico	7
Figura 3. Decomposição da matriz de dados X nas matrizes de loadings, escores e matriz de erros	14
Figura 4. Representação de um neurônio artificial	15
Figura 5. Função Sigmoidal	16
Figura 6. Diagrama de uma Rede Neural	17
Figura 7. Diagrama esquemático do treinamento por retropropagação de erros	18
Figura 8. Exemplo de curvas PEV	30
Figura 9. Aparelhagem para destilação de petróleo, conforme apresentada na norma ASTM D 2892	33
Figura 10. Equipamento para destilação a vácuo para obtenção da curva PEV	34
Figura 11. Diagrama esquemático de uma refinaria de petróleo	41
Figura 12. Diagrama de uma unidade de destilação atmosférica	42
Figura 13. Diagrama de uma unidade de destilação a vácuo	42
Figura 14. Espectros de diferentes hidrocarbonetos parafínicos	44
Figura 15. Espectros de diferentes hidrocarbonetos iso-parafínicos	45
Figura 16. Espectros de diferentes hidrocarbonetos aromáticos	45
Figura 17. Curvas PEV de três amostras diferentes com mesma densidade	50
Figura 18. Espectros NIR das amostras cujas PEVs estão apresentadas	50
Figura 19. Instrumento 1 (com detalhe da sonda de transflectância)	54
Figura 20. Instrumento 2 (com detalhe da cela de transmitância)	54
Figura 21. Espectros de absorbância de quatro amostras de petróleo obtidos com sonda de transflectância com caminho ótico de 2 mm no Instrumento 1	55
Figura 22. Espectros de absorbância de algumas amostras de petróleo obtidos através do Instrumento 2, com cela de transmitância de caminho ótico de 0,5 mm.	56
Figura 23. Espectros de 27 amostras de petróleo obtidos no intervalo de 5.000 a	57
Figura 24. Espectros de 27 amostras de petróleo obtidos no intervalo de 6.000 a	57
Figura 25. Espectros de 27 amostras de petróleo obtidos no intervalo de 9.000 a	58
Figura 26 – Diagrama esquemático do procedimento utilizado para calibração por ANN dos coeficientes da equação polinomial da curva PEV	63
Figura 27. Curvas PEV: real e previstas pelos modelos – amostra PBP11708	67
Figura 28. Resíduos apresentados pelos modelos desenvolvidos – amostra PBP11708	67
Figura 29. Curvas PEV: real e previstas pelos modelos – amostra PBP12206	68
Figura 30. Resíduos apresentados pelos modelos desenvolvidos – amostra PBP12206	68
Figura 31. Curvas PEV: real e previstas pelos modelos – amostra PBP12478	69
Figura 32. Resíduos apresentados pelos modelos desenvolvidos – amostra PBP12478	69
Figura 33. Curvas PEV: real e previstas pelos modelos – amostra PBP12214	70
Figura 34. Resíduos apresentados pelos modelos desenvolvidos – amostra PBP12214	70

Figura 35. Curvas PEV: real e previstas pelos modelos – amostra PBP11697	71
Figura 36. Resíduos apresentados pelos modelos desenvolvidos – amostra PBP11697	71
Figura 37. Valores de RMSEP para os modelos desenvolvidos para a previsão da curva PEV	73
Figura 38. Valores de RMSEP médios para os modelos desenvolvidos para a previsão da curva PEV (em % vol.) e da densidade (em °API)	73
Figura 39. Valores medidos x previstos para a densidade pelo modelo PLS-5000	75
Figura 40. Valores medidos x previstos para o volume destilado a 125°C da curva PEV	76
Figura 41. Valores medidos x previstos para o volume destilado a 225°C da curva PEV	76
Figura 42. Valores medidos x previstos para o volume destilado a 325°C da curva PEV	77
Figura 43. Valores medidos x previstos para o volume destilado a 400°C da curva PEV	77
Figura 44. Valores medidos x previstos para o volume destilado a 500°C da curva PEV	78
Figura 45. Valores medidos x previstos para o volume destilado a 600°C da curva PEV	78
Figura 46. Valores de RMSEP dos pontos da curva PEV prevista por ANN (através dos coeficientes da equação polinomial).....	79
Figura 47. Curvas PEV prevista por ANN e obtida experimentalmente para o petróleo Cabiúnas Mistura	80
Figura 48. Valores de RMSEP para os modelos PLS-5000 e PLS-5000P	82
Figura 49. Resíduo das previsões da curva PEV da amostra PBP11708	83
Figura 50. Resíduo das previsões da curva PEV da amostra PBP12206	83
Figura 51. Resíduo das previsões da curva PEV da amostra PBP12478	84
Figura 52. Resíduo das previsões da curva PEV da amostra PBP12214	84
Figura 53. Resíduo das previsões da curva PEV da amostra PBP11697	85
Figura 54. Repetitividade das previsões dos pontos da curva PEV	86
Figura 55. Comparação dos resultados previstos por NIR e pelo simulador (Hysys) com curva PEV experimental - amostra de 22/04/03	87
Figura 56. Comparação dos resultados previstos por NIR e pelo simulador (Hysys) com curva PEV experimental - amostra 23/05/03.....	88
Figura 57. Rendimentos (%v) dos produtos para amostra 22/04/03	89
Figura 58. Rendimentos (%v) dos produtos para amostra 23/05/03	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Divisão do espectro infravermelho	4
Tabela 2. Intensidade das bandas dos sobretons em relação às bandas fundamentais	9
Tabela 3. Quantidade de isômeros por número de átomos de carbono.....	24
Tabela 4. Análise elementar de petróleo típico	24
Tabela 5. Composição química de um petróleo típico.....	26
Tabela 6. Exemplo de Curvas PEV (em volume, massa e densidade)	29
Tabela 7. Precisão do método para determinação da curva PEV	38
Tabela 8. Classificação de Petróleos conforme a Densidade (Grau API)	39
Tabela 9. Amostras de petróleos puros utilizadas.....	52
Tabela 10. Valores de RMSEP (%v) para os modelos desenvolvidos	72
Tabela 11. Resumo dos resultados dos testes estatísticos para avaliar o desempenho dos modelos desenvolvidos	75
Tabela 12. Valores de RMSEP para os modelos PLS-5000 e PLS-5000P	81
Tabela 13. Resultados do teste de precisão (em °API para densidade e °C para os pontos da curva PEV)	86

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura extremamente complexa de hidrocarbonetos, predominantemente alcanos normais, isoalcanos, cicloalcanos e aromáticos, além de certos compostos nitrogenados, oxigenados ou sulfurados, como as resinas e os asfaltenos, e traços de constituintes metálicos, como vanádio, níquel, ferro e cobre [1].

Petróleos obtidos de diferentes reservatórios possuem características diferentes. Alguns são bem escuros e opacos, densos e viscosos, contendo pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade e quantidade apreciável de gás em solução.

Os petróleos são geralmente caracterizados através de suas propriedades físico-químicas. As principais propriedades utilizadas para essa finalidade são a sua curva de destilação e a sua densidade.

A densidade do petróleo é normalmente representada através do seu grau API, determinado por meio do método descrito nas normas ASTM D 287 [2] e D 1298 [3].

Existem diversos métodos para se determinar a faixa de ebulição, ou curva de destilação, de um petróleo. Entre eles, destacam-se a Curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) - cujo procedimento encontra-se na norma ASTM D 2892 [4] - e a Destilação Simulada (SimDis), obtida através de análise por cromatografia gasosa, conforme a norma ASTM D 2887 [5].

O procedimento descrito pela norma ASTM D 2892 é o que melhor representa as condições de uma torre de destilação real de uma refinaria de petróleo. Entretanto, este método utiliza um equipamento caro, que requer um investimento inicial da ordem de US\$ 350 mil. O procedimento requer dois dias de ensaio, o que inviabiliza seu uso para o monitoramento contínuo do petróleo processado na refinaria.

A curva PEV e a densidade têm grande importância na caracterização da carga de petróleo a ser processada na unidade de destilação de uma refinaria. As características dos produtos dessa unidade - gás combustível, naftas leve e pesada, querosene, gasóleos leve e pesado e resíduo atmosférico - são fortemente dependentes da qualidade da carga de petróleo destilado, refletida por tais propriedades.

Um método rápido para a determinação da curva PEV e da densidade em linha é altamente desejável para poder subsidiar ajustes nas condições de processo quando ocorrem alterações na qualidade da carga, de forma a evitar impactos nas características dos produtos finais da unidade.

A espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) tem sido utilizada com bastante êxito na previsão de propriedades de derivados de petróleo, tais como gasolina e diesel [6,7] e até mesmo de produtos intermediários mais pesados, como as cargas das unidades de craqueamento catalítico.

Essa técnica analítica apresenta uma série de atrativos como, por exemplo, a possibilidade de análise sem preparação da amostra; a rapidez para a obtenção dos espectros, cálculos e apresentação dos resultados; o fato de ser um método não destrutivo, permitindo o uso posterior da amostra para outros ensaios ou para ser guardada como testemunha e a possibilidade do desenvolvimento de aplicações em linha através de analisadores de processo [8].

2. OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo o estudo da aplicação da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), aliada a técnicas de calibração multivariada, para a previsão das curvas PEV (em % volume) e densidade (grau API) de cargas de petróleo processadas em uma refinaria brasileira. Este estudo inclui a avaliação de dois instrumentos de diferentes configurações para a aquisição dos dados espectrais, bem como a utilização de duas técnicas distintas de calibração multivariada: redes neurais artificiais (ANN) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS).

3. CONCEITOS BÁSICOS

3.1. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO

A região do espectro infravermelho abrange o intervalo de comprimento de onda de 780 nm a 1.000 μm (ou, em número de onda, 12.800 a 10 cm^{-1}). Essa região é dividida em três partes, que recebem nomes de acordo com a sua proximidade do espectro visível. A tabela 1 apresenta as características das três regiões do espectro infravermelho [9].

Tabela 1. Divisão do espectro infravermelho

Região	Comprimento de Onda (λ)	Número de Onda ($\bar{\nu}$), cm^{-1}	Frequência (ν), Hz
Próximo (NIR)	780 a 2.500 nm	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio (MID)	2,5 a 50 μm	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante (FAR)	50 a 1.000 μm	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

Assim, o infravermelho próximo, em inglês, *Near-Infrared* (NIR), é a radiação eletromagnética caracterizada pelo intervalo de comprimento de onda de 780 a 2.500 nm.

Para se compreender a interação da radiação NIR com uma molécula, é preciso estudar o comportamento vibracional das ligações químicas. O modelo do oscilador harmônico é utilizado para ilustrar a vibração da ligação de uma molécula diatômica. Nesse modelo, um átomo participante de uma ligação química se desloca em relação ao outro átomo numa determinada frequência, definida pela força da ligação e pelas massas dos átomos envolvidos, conforme a Lei de Hooke, demonstrada pela equação a seguir.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

onde k é a constante de força da ligação e μ é a massa reduzida:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2)$$

e onde m_1 e m_2 são as massas dos átomos envolvidos.

A energia potencial desse sistema pode ser calculada a qualquer posição de deslocamento dos átomos envolvidos e é dada pela equação abaixo.

$$E = \frac{1}{2} k(r - r_e)^2 = \frac{1}{2} kx^2 \quad (3)$$

onde k é a constante de força da ligação, r é a distância entre os dois núcleos atômicos, r_e é a distância internuclear de equilíbrio e x é o deslocamento dos átomos.

A figura 1 mostra a variação da energia potencial E com a amplitude da vibração (deslocamento).

Embora esse modelo possa dar uma visão do que acontece com as vibrações moleculares, ele apresenta falhas quando aplicado a moléculas reais. Assim, alguns fenômenos moleculares precisam ser levados em consideração. Por exemplo, à medida que dois átomos se aproximam, num movimento de vibração molecular, existem forças de repulsão de Coulomb entre os dois núcleos atômicos. Isso faz com que a energia potencial aumente mais intensamente do que no modelo do oscilador harmônico. Além disso, se a distância interatômica aumentar significativamente, ocorrerá a dissociação da molécula, o que também acarreta numa distorção no modelo do oscilador harmônico.

Uma molécula em vibração não apresenta um perfil de energia contínuo, como o apresentado na figura 1, mas possui níveis energéticos discretos, ou quantizados.

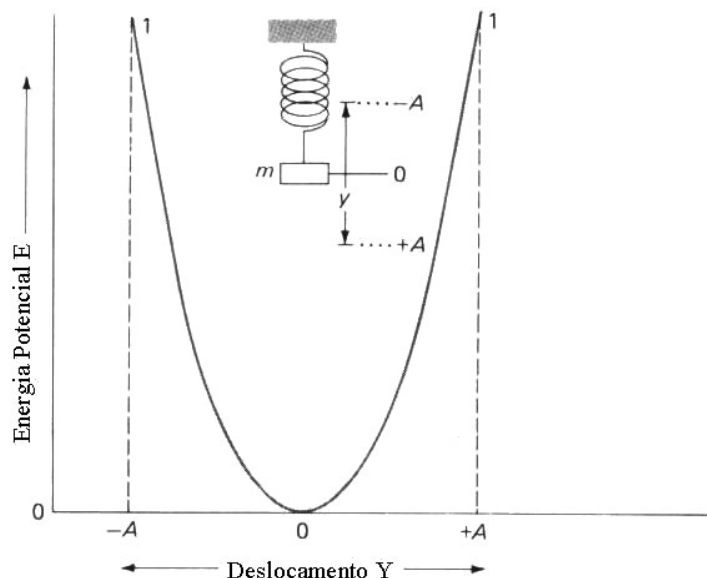


Figura 1. Perfil da Energia Potencial – Modelo Harmônico

Os possíveis níveis de energia vibracional são definidos pela equação a seguir.

$$E_v = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad (4)$$

onde E_v é a energia vibracional, ν é o número quântico vibracional, ν é a frequência de vibração fundamental e h é a constante de Plank.

Num oscilador harmônico, as diferenças de energia entre dois níveis energéticos são sempre iguais e a única transição energética possível é entre níveis de energia adjacentes, ou seja, com $\Delta\nu = \pm 1$. Num sistema molecular real, de comportamento anarmônico, existem diferenças entre os espaçamentos dos níveis energéticos e transições de mais de um nível energético são permitidas. A figura 2 mostra o perfil de energia de um oscilador anarmônico.

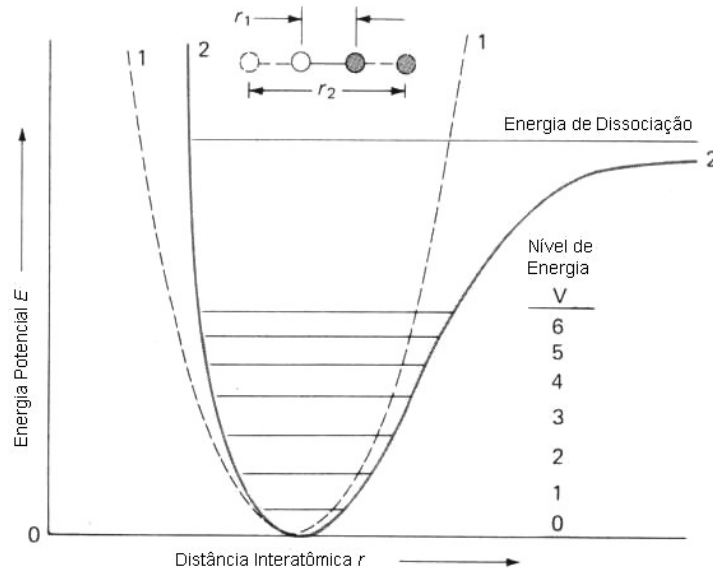


Figura 2. Perfil da Energia Potencial – Modelo Anarmônico (gráfico 2)

A energia potencial no modelo não harmônico é descrita pela função de Morse, conforme apresentada na equação a seguir.

$$V = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2 \quad (5)$$

onde a é uma constante molecular, D_e é a energia de dissociação, r_e é a distância interatômica de equilíbrio e r é a distância interatômica num dado instante.

Sendo assim, no modelo anarmônico, a energia dos níveis vibracionais pode ser calculada através da equação a seguir.

$$E = h\nu\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - x_m h\nu\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (6)$$

onde x_m é a constante de anarmonicidade da vibração.

De acordo com a distribuição de Boltzmann, à temperatura ambiente a maioria das moléculas está no estado chamado fundamental, com número quântico vibracional igual a zero ($\nu=0$). Uma transição do estado energético $\nu=0$ para $\nu=1$ é chamada de *fundamental*.

Quando as transições energéticas se originam de um nível energético mais excitado ($\nu \neq 0$), como $\nu=1 \rightarrow \nu=2$ ou $\nu=2 \rightarrow \nu=3$, elas são denominadas bandas quentes. Esse nome vem do fato que tais níveis excitados têm uma população relativamente baixa e, assim, o aumento da temperatura acarreta num incremento dessa população com conseqüente aumento na intensidade das bandas. As transições do tipo bandas quentes ocorrem a frequências diferentes das transições fundamentais, devido ao espaçamento diferente dos níveis energéticos, conforme proposto pelo modelo anarmônico (veja a figura 2).

O modelo anarmônico permite também transições de mais de um nível energético ($\Delta \nu > 1$), como $\nu=0 \rightarrow \nu=2$ ou $\nu=0 \rightarrow \nu=3$, que são denominadas sobretons, além de bandas de combinações entre vibrações. Também devido a diferenças de espaçamento entre os níveis energéticos, as frequências das absorções dos sobretons não são exatamente 2 ou 3 vezes a frequência da radiação absorvida na transição fundamental.

A ocorrência de sobretons e bandas de combinações é explicada pelo efeito da anarmonicidade elétrica. Essa anarmonicidade afeta o momento dipolar, que não tem dependência linear com a distância interatômica.

Para que uma molécula em vibração absorva a radiação NIR é necessário que ela receba radiação numa frequência capaz de fornecer exatamente a energia necessária para a transição entre dois níveis energéticos ou para a ocorrência de sobretons ou combinações de duas ou mais vibrações. Qualquer radiação incidente, que não forneça a quantidade exata de energia requerida, não será absorvida. A absorção da energia radiante irá aumentar a amplitude da vibração molecular, sem, entretanto, alterar sua frequência.

Outra condição deve ser atendida para que a molécula possa absorver a radiação NIR. O deslocamento dos átomos em vibração precisa produzir uma alteração do momento dipolar da molécula ou do grupo de átomos em vibração. Tal alteração do

momento dipolar permite a interação do componente elétrico da radiação eletromagnética incidente com a molécula.

Para a ocorrência das bandas de combinação, é necessário que pelo menos uma das vibrações de combinação sejam ativas, ou seja, que produzam uma alteração do momento dipolar. Isso implica que moléculas diatômicas homonucleares não absorvem radiação no intervalo do espectro infravermelho, visto que suas vibrações não produzem alterações no momento dipolar.

A intensidade de absorção da radiação está relacionada com a magnitude da alteração do momento dipolar e ao grau de anarmonicidade da ligação. As ligações químicas que envolvem o átomo de hidrogênio e elementos mais pesados, como o oxigênio, o carbono, o nitrogênio e o enxofre, são altamente anarmônicas e produzem vibrações com grande variação no momento dipolar. As transições fundamentais dessas vibrações absorvem radiação infravermelho no intervalo de 3.000 a 4.000 nm, produzindo bandas de sobretons e combinações na região NIR.

As intensidades das bandas de absorção dos sobretons são bem inferiores às bandas fundamentais, conforme apresentado na tabela 2.

Tabela 2. Intensidade das bandas dos sobretons em relação às bandas fundamentais

Transição (ν_0 a ν_n)	Transição	Absorbância Relativa
1	Fundamental	100
2	Primeiro sobreton	9
3	Segundo sobreton	0,3
4	Terceiro sobreton	0,01

Assim, pode-se afirmar que o espectro NIR é caracterizado por bandas de absorção de sobretons e bandas de combinação. Entretanto, outros fenômenos podem acarretar em bandas nessa região, destacando-se a ressonância de Fermi e a ressonância de Darling-Dennison.

A ressonância de Fermi pode ocorrer entre um sobreton (ou uma banda de combinação) e uma banda fundamental, se apresentar a mesma simetria e frequência muito próxima à frequência da banda fundamental. O resultado será observado como

duas bandas relativamente fortes ao invés de uma única banda intensa fundamental. Ocorre também, neste caso, um deslocamento da posição de ambas as bandas.

A ressonância de Darling-Dennison ocorre na molécula de água ou outras moléculas que apresentam ligações simetricamente equivalentes do tipo XH. Nesse tipo de ressonância, ocorre uma interação entre dois sobretons de ordens superiores e uma banda de combinação, por exemplo. Uma consequência desse fenômeno é o aparecimento de duas bandas ao invés de uma na região das combinações.

3.1.1. CARACTERÍSTICAS DA ESPECTROSCOPIA NIR

É inegável o fato de que a espectroscopia NIR é um dos ramos da Química Analítica de desenvolvimento mais intenso nos últimos anos. Inúmeras aplicações têm sido relatadas, visando tanto resultados qualitativos como quantitativos. Isso é possível devido ao desenvolvimento de equipamentos robustos e de alto desempenho, tanto espectrofotômetros como computadores, bem como métodos matemáticos que permitem calibrações multivariadas de elevada complexidade.

As aplicações reportadas abrangem diferentes áreas de conhecimento, como ciências agrícolas, ciências animais, biotecnologia, mineralogia, ciências ambientais, Química Fina, alimentos e bebidas, ciência forense, medicina e química clínica, aplicações militares, petróleo e derivados, indústria farmacêutica, ciência dos polímeros, indústria têxtil, dentre outras [10].

Embora a complexidade do espectro NIR não possa contribuir tanto para a elucidação estrutural como acontece com o infravermelho médio, a espectroscopia NIR apresenta uma série de vantagens, altamente atraentes, das quais pode se destacar [11]:

- a possibilidade de ensaio sem preparação de amostra (ou com mínima preparação de amostra);
- a rapidez para a obtenção dos espectros, cálculos e apresentação dos resultados;
- o fato de ser um método não destrutivo, permitindo o uso posterior da amostra para outros ensaios ou para ser guardada como testemunha;

- o fato de ser uma técnica não invasiva, porém com alta penetração do feixe de radiação (cerca de 1 a 3 mm);
- a quase universalidade das aplicações, considerando que pode ser aplicada a qualquer molécula que possua ligações C-H, N-H, S-H ou O-H;
- a possibilidade do desenvolvimento de aplicações em linha (analísadores de processo);
- a existência de uma grande comunidade de usuários da técnica;
- a possibilidade do NIR se tornar um método oficial da ASTM;
- a existência de um mercado altamente competitivo com muitos fornecedores.

Aliadas a tais vantagens, outras características dessa técnica analítica a tornam especialmente atraente para aplicações em analisadores em linha, como as mencionadas a seguir [11,24]:

- a possibilidade de análise remota, separando o analisador do ponto de amostragem através do uso de fibras óticas - especialmente importante quando se trata de análise de materiais tóxicos ou perigosos, como na indústria petroquímica;
- a capacidade de multiplexação, ou seja, um mesmo analisador pode monitorar produtos de diferentes correntes do processo, através de uma rede de fibras óticas, diminuindo expressivamente o custo das aplicações;
- o uso de caminhos óticos de dimensões convenientes (não muito pequenos), devido à baixa intensidade de absorção em certas regiões espectrais;
- a possibilidade de aplicações para líquidos, sólidos ou pastas;
- o fato de ser uma técnica limpa, que não gera resíduos perigosos de difícil descarte ou tratamento;
- a robustez dos analisadores, que podem ser usados em ambientes hostis;
- a grande quantidade de dados de processo produzidos pelo analisador NIR, que permite o uso de técnicas estatísticas de controle de processo;
- a informação contida no espectro NIR, capaz de detectar alterações ou impurezas no produto, não percebidas por métodos analíticos convencionais;

- a baixa necessidade de manutenção de um analisador NIR – somente a lâmpada precisa ser substituída periodicamente – de forma que o tempo médio entre falhas é bem maior que outros analisadores.

Como toda técnica analítica, a espectroscopia NIR apresenta limitações nas suas aplicações para a indústria do petróleo. Nesse rol, pode-se incluir [6]:

- a dificuldade para desenvolver calibrações aplicadas a frações pesadas (como resíduo de vácuo);
- o desempenho insatisfatório para a determinação da pressão de vapor Reid (PVR), quando a concentração de hidrocarbonetos leves não é constante;
- a baixa sensibilidade, por exemplo para baixos teores de benzeno ou enxofre;
- a alta dependência da qualidade do sistema de amostragem e inadequabilidade para fases múltiplas.

3.2. CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

3.2.1. REGRESSÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS)

A regressão por PLS é um método matemático de compressão de dados que visa extrair informações relevantes do conjunto de dados espectrais para relacioná-las com a variável de interesse.

O PLS reduz o espaço multivariado através da criação de um novo conjunto de variáveis, chamadas de *fatores* ou *variáveis latentes*, que são combinações lineares das variáveis espectrais originais [12].

Essa técnica de regressão decompõe a matriz de dados espectrais X em variáveis latentes, relacionando-as com a matriz de dados Y (que contém os valores da variável de interesse), simultaneamente trocando informações entre as matrizes até a obtenção do modelo de calibração que apresentar menor erro de previsão da propriedade de interesse em Y.

A primeira variável latente correspondente ao maior autovalor é, por definição, a direção no espaço de X que descreve a máxima quantidade de variância nas amostras. Quando toda a variância de um conjunto de amostras não puder ser explicada por apenas uma variável latente, uma segunda variável latente ortogonal à primeira será utilizada. O processo de adição de novas variáveis latentes ortogonais se repete até que a variância não explicada pelas variáveis latentes selecionadas contenha apenas informação não essencial à calibração, ou seja, ruído.

O processo de decomposição dos dados pode ser representado através da equação a seguir:

$$X = TP' + E \quad (7)$$

Onde X é a matriz das variáveis espectrais, T é a matriz que apresenta os escores, P é a matriz de pesos ("loadings") e E é a matriz de resíduos.

A figura 3 representa graficamente o processo de decomposição da matriz de dados X nas matrizes mencionadas.

A matriz da variável de interesse (por exemplo, a densidade do petróleo), também é decomposta da mesma maneira:

$$Y = UQ' + F \quad (8)$$

Onde Y é a matriz da variável de interesse, U é a matriz que representa os escores, Q é a matriz de pesos e F é a matriz de resíduos.

Procura-se estabelecer, então, uma relação entre os escores de X e de Y, através de uma regressão linear na forma:

$$u = bt + e \quad (9)$$

Desta maneira, os escores de Y (matriz U) podem ser previstos a partir dos escores de X (matriz T) e assim a variável de interesse pode ser prevista por meio dos dados espectrais contidos em X.

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{ccccccc}
 \begin{array}{|c|} \hline X \\ \hline \end{array} & = & \begin{array}{|c|} \hline t_1 \\ \hline \end{array} & + & \begin{array}{|c|} \hline t_2 \\ \hline \end{array} & + \dots + & \begin{array}{|c|} \hline t_p \\ \hline \end{array} & + & \begin{array}{|c|} \hline E \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{c} m \\ n \end{array} & & \begin{array}{c} 1 \\ n \end{array} & & \begin{array}{c} 1 \\ n \end{array} & & \begin{array}{c} 1 \\ n \end{array} & & \begin{array}{c} m \\ n \end{array}
 \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{c}
 \begin{array}{|c|} \hline T \\ \hline \end{array} & \begin{array}{|c|} \hline P^T \\ \hline \end{array} & + & \begin{array}{|c|} \hline E \\ \hline \end{array} \\
 \begin{array}{c} a \\ n \end{array} & \begin{array}{c} m \\ a \end{array} & & \begin{array}{c} m \\ n \end{array}
 \end{array}
 \end{array}$$

Figura 3. Decomposição da matriz de dados X nas matrizes de loadings, escores e matriz de erros

3.2.2. REGRESSÃO POR REDES NEURAIS ARTIFICIAIS (ANN)

Redes Neurais Artificiais (Artificial Neural Networks, ANN, em inglês) é o nome dado a um conjunto de métodos matemáticos e algoritmos computacionais especialmente projetados para simular o processamento de informações e aquisição de conhecimento do cérebro humano [13].

O neurônio é a unidade básica de processamento de uma rede neural, projetado para simular o comportamento dos neurônios biológicos. Um neurônio biológico pode ser descrito como um corpo celular contendo dois conjuntos de ramificações: os dendritos e o axônio. Da mesma maneira, o neurônio artificial possui um corpo de

processamento de informações com ramificações em dois lados: entradas e uma saída, conforme apresentado na figura 4.

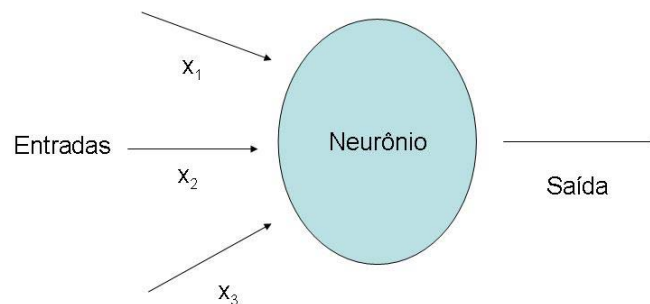


Figura 4. Representação de um neurônio artificial

Num neurônio biológico, o sinal entra pelos dendritos, é processado pelo corpo do neurônio, e é transmitido a outros neurônios através do axônio. A transmissão de sinal de um neurônio para outro é chamada de sinapse. A quantidade de sinal trocado em uma sinapse depende de um parâmetro chamado de intensidade de sinapse.

Num neurônio artificial, a intensidade da sinapse é representada por um fator de ponderação, também chamado de peso. O sinal total que entra no corpo de processamento de um neurônio artificial é chamado Net, cujo valor é calculado através da média ponderada dos sinais de entrada, conforme equação a seguir.

$$\text{Net} = w_1x_1 + w_2x_2 + \dots + w_nx_n \quad (10)$$

Onde x_i é o valor do sinal de entrada i , w_i é o peso do sinal i e n é o número de entradas (dendritos) do neurônio.

O sinal de saída é obtido através da aplicação de uma função de transferência ao sinal total de entrada (Net). A função de transferência deve atender a dois requisitos:

não deve ser negativa (pois não existe troca de sinal negativo entre neurônios) e deve ser contínua.

Várias funções matemáticas podem ser usadas como função de transferência, entretanto a função mais comum utilizada nas redes neurais é a função sigmoidal ou logística, expressa na equação a seguir.

$$\text{saída} = f(\text{net}) = \frac{1}{1 + e^{-\text{net}}} \quad (11)$$

Essa função pode ser representada graficamente conforme mostrado na figura 5.

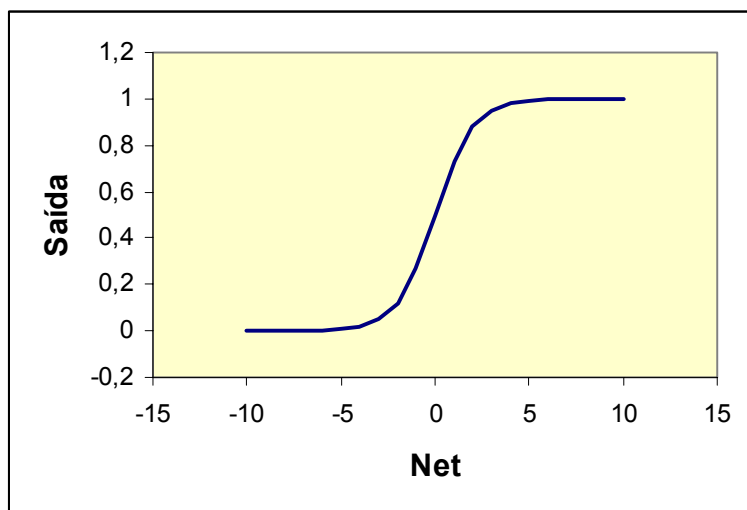


Figura 5. Função Sigmoidal

Numa rede neural de múltiplas camadas (em inglês, *multi-layer perceptron*, MLP), os neurônios são interligados numa rede com várias camadas, onde as saídas de um neurônio passam a ser entradas de neurônios vizinhos, conforme representado na figura 6. Os dados de entrada (por exemplo, os valores de absorbância de um espectro NIR) são inseridos na rede através da primeira camada. Após sucessivos processamentos nas diversas camadas, é obtido o produto final da rede, ou seja, a previsão da variável de interesse.

A configuração da arquitetura da rede é feita através da definição do número de camadas intermediárias, do número de neurônios em cada camada e da função de transferência de cada neurônio.

A calibração da rede é realizada através do ajuste adequado dos pesos dos sinais de entrada de cada neurônio ($w_1, w_2, w_3, \dots, w_n$). A rede é ajustada através de um conjunto de treinamento e de um conjunto de monitoramento, que guia o algoritmo matemático para encontrar o conjunto de pesos que forneça a previsão da variável de interesse com o menor erro possível.

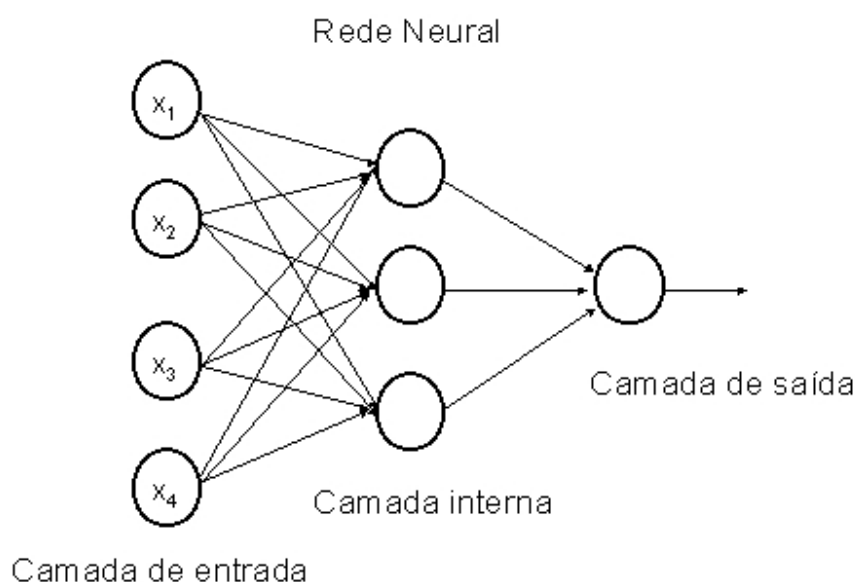


Figura 6. Diagrama de uma Rede Neural

Um método usual para o treinamento da rede é o da retro-propagação de erros. Neste processo, o valor de saída da rede é calculado inicialmente usando valores arbitrados para os pesos dos sinais de entrada de cada neurônio. Esse valor de saída é comparado ao valor desejado (valor real da propriedade de interesse), fornecendo um erro ou desvio. O algoritmo então corrige os pesos de forma a minimizar tal erro. A correção é feita de trás para frente, ou seja, a última camada é a primeira a ter os pesos

corrigidos. Partindo de um novo conjunto de pesos, o processo iterativo continua, até que seja obtido um valor de erro ou desvio adequado.

A figura 7 mostra o processo de treinamento por retro-propagação de erros, numa rede de três camadas. W_1 , W_2 e W_3 representam os conjuntos de pesos da primeira, segunda e terceira camadas, respectivamente.

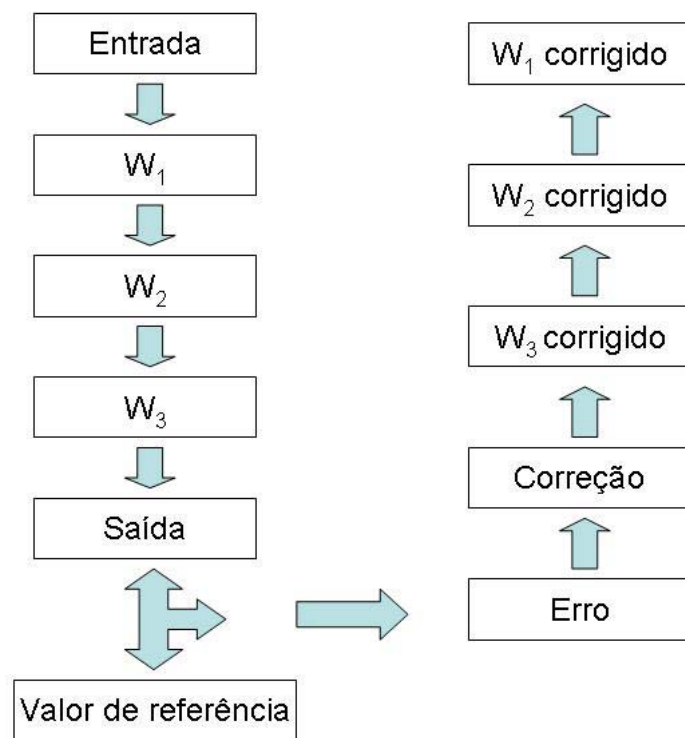


Figura 7. Diagrama esquemático do treinamento por retropropagação de erros

3.2.2.1. USO DE REDES NEURAIS ARTIFICIAIS PARA CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA DE DADOS ESPECTROMÉTRICOS

A calibração por Redes Neurais Artificiais deve ser considerada sempre que o conjunto de dados for não-linear [14]. Métodos de calibração como a regressão linear múltipla (MLR), a regressão por componentes principais (PCR) e a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) são preferíveis quando as relações são lineares, pois fornecem resultados satisfatórios e são métodos rápidos, menos complexos e mais facilmente entendidos. Uma observação nos resíduos obtidos nesses métodos pode indicar a ocorrência de uma relação não-linear, que sugere o uso de métodos como a ANN.

Algumas características importantes das calibrações desenvolvidas por ANN são [14, 15]:

- Flexibilidade: por se tratar de um método não-paramétrico, não requer a existência de um modelo definido, que possa ser entendido do ponto de vista químico. Essa é uma vantagem ainda maior no caso de calibrações com dados de espectroscopia NIR, visto que a excessiva sobreposição de bandas espectrais impede o desenvolvimento desse modelo bem definido. Entretanto, se não houver cuidado, a flexibilidade apresentada pode produzir um sobreajuste nos dados de calibração, resultando numa menor robustez do modelo.

- Possibilidade de modelar relações lineares: ANN pode modelar dados lineares, com desempenho comparável aos métodos de regressão lineares como PLS e PCR. Todavia, conforme já mencionado, os métodos lineares são mais adequados nesses casos, por evitarem o sobreajuste dos dados e por serem mais facilmente interpretados.

- Robustez dos modelos desenvolvidos: As calibrações desenvolvidas por ANN são bastante robustas no sentido de que seu desempenho sofre pequena alteração na presença de quantidades crescentes de ruído, ao contrário das calibrações desenvolvidas por PLS, por exemplo.

- Dificuldade de interpretação: Os modelos desenvolvidos por ANN são de difícil interpretação, especialmente quando comparados a métodos lineares como PLS ou PCR. Isso deve-se ao fato que as diferentes operações realizadas sucessivamente nas diversas camadas da rede impedem a dedução de expressões analíticas simples entre os parâmetros de entrada e saída.

- Longo tempo de processamento requerido: as calibrações por ANN demandam maior tempo de processamento por se tratar de um método iterativo, especialmente para a solução de problemas difíceis em redes com configurações mais complexas.

As etapas para o desenvolvimento de uma calibração por ANN podem ser assim resumidas [14,15,16]:

- Detecção de não-linearidade: visto que a técnica ANN aplica-se melhor a calibrações não-lineares, a primeira etapa consiste na detecção de não-linearidade. Uma maneira simples para tal é traçar a propriedade de interesse versus as diferentes variáveis medidas ou as combinações dessas variáveis na forma de escores provenientes de uma Análise de Componentes Principais (PCA). Podem também ser construídos modelos utilizando técnicas lineares, como MLR, PCR ou PLS e observar os resíduos versus as variáveis de entrada (X) ou versus a resposta experimental (Y).

- Detecção de pontos discrepantes (outliers): A observação dos dados, tanto das variáveis de entrada (X), quanto da resposta experimental (Y), pode indicar a presença de pontos discrepantes. Uma avaliação visual dos espectros coletados e dos gráficos de escores de uma avaliação PCA, juntamente com a observação do valor de leverage de cada amostra, pode auxiliar na indicação de outliers. Para avaliar a presença de pontos discrepantes na relação X-Y, pode ser construído um modelo utilizando PLS, por exemplo, e observar a posição das amostras no gráfico de resíduos versus leverage. Os pontos detectados como discrepantes nesse procedimento não devem ser eliminados de imediato visto que um outlier observado num modelo linear pode não se confirmar num modelo não-linear. A confirmação do ponto discrepante deve ser feita através da avaliação do desempenho do modelo não-linear com a presença da amostra suspeita.

- Definição do número de amostras necessário: O número de amostras deve ser proporcional ao número de parâmetros ajustáveis na rede. Numa rede neural com uma camada intermediária, o número mínimo de amostras deve ser pelo menos duas vezes superior ao número total de pesos da rede. Como regra geral, o número de amostras deve ser sempre superior a 30.

- Repartição dos dados: Para a construção de uma calibração por ANN, os dados devem ser distribuídos em três conjuntos: treinamento, monitoramento e validação. O conjunto de monitoramento é usado para orientar o algoritmo de modo que a calibração não incorpore informação não relevante (ruído) proveniente do conjunto de treinamento, evitando o sobreajuste dos dados. Considerando um número de amostras de treinamento igual a n_t , os conjuntos de monitoramento e de teste devem conter, cada um, um número de amostras entre $n_t/2$ e n_t . Vários algoritmos podem ser utilizados para selecionar as amostras do conjunto de treinamento para garantir que este seja representativo da população global de amostras.

- Compressão dos dados: A compressão matemática dos dados de entrada elimina informação irrelevante (ruído) ou redundâncias presentes na matriz de dados e permite aumentar a velocidade de treinamento, reduzir a quantidade de memória necessária e aumentar a robustez do modelo desenvolvido. Uma maneira usual de efetuar a compressão dos dados de entrada (por exemplo, as variáveis espectrais) é o uso da análise PCA. Desta forma, os dados originais são convertidos a valores de escores dos componentes principais. Uma regressão por componentes principais (PCR) pode ser usada para se determinar o número de componentes principais a reter. Entretanto, visto que o PCR é um método de regressão linear, a não-linearidade do conjunto de dados não estará contida nos primeiros componentes principais, portanto recomenda-se a inclusão de um número maior de componentes para incluir essa informação. A análise PCA deve ser usada para calcular o novo sub-espço das amostras do conjunto de treinamento somente. As amostras do conjunto de monitoramento e validação devem ser projetadas então nesse sub-espço para a determinação dos seus escores.

- Escalamento dos dados: A função sigmoidal produz um sinal na faixa de 0 a 1 ou -1 a +1. Para adequar os dados que excedam esse range, o escalamento dos dados é

necessário para trazer os valores dentro de uma faixa que possa ser manipulada pela função de transferência. Geralmente é utilizado o escalamento min-max, que segue a equação:

$$A_i = \frac{(X_i - X_{\min}^{\text{train}})}{X_{\max}^{\text{train}} - X_{\min}^{\text{train}}}(r_{\max} - r_{\min}) + r_{\min} \quad (12)$$

Onde A_i é o novo valor escalado da variável X_i . $X_{\min}^{\text{train}}$ e $X_{\max}^{\text{train}}$ são os valores extremos (mínimo e máximo) da variável X do conjunto de treinamento. $r_{\max}$ e $r_{\min}$ definem os limites da faixa para o escalamento da variável X . No caso do uso da função de transferência sigmoidal, que é a mais usual, os valores de $r_{\max}$ e $r_{\min}$ são geralmente estabelecidos como 1 e -1.

- Definição do número de camadas da rede: Em geral, na prática, não é necessário mais que uma camada intermediária para se obter resultados satisfatórios, portanto recomenda-se o uso de uma única camada intermediária para propósitos de calibração multivariada. Nos casos onde os dados de entrada apresentam uma contribuição linear e outra não-linear, podem ser feitas ligações diretas da primeira camada com a última para lidar com as informações lineares, tornando mais rápido o processo de treinamento e facilitando a interpretação do modelo. Na teoria, as redes sem conexões diretas podem produzir resultados semelhantes às redes com tais conexões, com a vantagem de reduzir o número de parâmetros ajustáveis.

- Definição do número de nós de entrada e saída: Para melhor desempenho da rede, recomenda-se que esta seja configurada com apenas um nó de saída, ou seja, que forneça uma resposta singular para cada conjunto de dados de entrada. Alguns algoritmos, como o *stepwise* (que realiza a adição ou eliminação seletiva de variáveis, buscando o menor erro de previsão), podem ser utilizados para selecionar o número de nós de entrada mais adequado.

- Definição do número de nós intermediários: Não é necessário usar muitos nós intermediários para modelar relações multivariadas complexas. Pelo contrário, um grande número de nós intermediários geralmente acentua o risco de sobreajuste do modelo. Para dados de origem fortemente não-linear, o uso de um segundo ou terceiro

nó intermediário melhora sensivelmente o desempenho do modelo. Entretanto, para dados levemente não-lineares, a adição de nós intermediários geralmente não afeta o resultado final. É recomendado o uso do menor número possível de nós intermediários para se obter modelos mais simples e robustos.

- Definição da função de transferência: As funções de transferência mais usadas são a sigmoideal e a tangente hiperbólica, especialmente porque, além de ajustarem um grande número de não-linearidades, apresentam um trecho linear no centro, o que favorece a modelagem de dados levemente não-lineares. Outras funções podem ser utilizadas e seu desempenho deve ser avaliado na prática.

- Definição dos critérios para finalização do treinamento: Ao longo do processo de treinamento (definição dos pesos dos sinais entre neurônios), o algoritmo acompanha a evolução do erro do conjunto de monitoramento para evitar o sobreajuste do conjunto de treinamento. O processo de treinamento pode ser concluído quando uma das condições a seguir for satisfeita: quando for atingido um número definido de iterações, quando o erro do conjunto de monitoramento atingir um valor estabelecido ou quando a variação entre dois valores de erro do conjunto de monitoramento atingir um valor predefinido.

3.3. O PETRÓLEO

Petróleo é uma palavra derivada do Latim *petra* e *oleum*, que significa literalmente “óleo de pedra” e refere-se a hidrocarbonetos que ocorrem grandemente em rochas sedimentares na forma de gases, líquidos, pastas ou sólidos.

Do ponto de vista químico, o petróleo é uma mistura extremamente complexa de hidrocarbonetos, geralmente com pequenas quantidades de compostos nitrogenados, oxigenados ou sulfurados e traços de constituintes metálicos, como vanádio, níquel, ferro e cobre.

Os combustíveis derivados do petróleo fornecem mais da metade do suprimento total de energia do mundo. A gasolina, o querosene e o óleo diesel são combustíveis para automóveis, tratores, caminhões, aeronaves e navios. O óleo combustível e o gás

natural são utilizados no aquecimento doméstico e industrial, além de gerarem eletricidade. Os produtos de petróleo são matérias-primas básicas para a fabricação de fibras sintéticas, plásticos, tintas, fertilizantes, inseticidas, sabões e borracha sintética.

A complexidade da composição química do petróleo pode ser ilustrada pelo número de isômeros potenciais que podem existir para um dado número de átomos de carbono numa cadeia de alcanos, que aumenta rapidamente com a massa molecular. A tabela 3 ilustra isso.

Tabela 3. Quantidade de isômeros estruturais por número de átomos de carbono

Número de átomos de carbono na molécula	Número de isômeros
4	2
8	18
12	355
20	366.319

Visto que as massas moleculares das moléculas encontradas no petróleo variam de 16 (para o metano) até vários milhares, é claro que as frações mais pesadas podem conter um número de moléculas quase ilimitado [17].

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos e viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, com quantidade apreciável de gás em solução. Entretanto, todos produzem análises elementares semelhantes à apresentada na tabela 4.

Tabela 4. Análise elementar de petróleo típico

Elemento	Concentração (%massa)
Hidrogênio	11-14
Carbono	83-87
Enxofre	0,06-8
Nitrogênio	0,11-1,7
Oxigênio	0,1-2
Metais	Até 0,3

Os principais grupos de componentes presentes no petróleo são os hidrocarbonetos saturados – que podem ser alcanos normais (n-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) ou cicloalcanos (naftenos) – aromáticos (incluindo nafteno-aromáticos e benzotiofenos), resinas e asfaltenos.

A fim de conhecer melhor a constituição do petróleo, o Instituto Americano do Petróleo (API) realizou análises em diversos petróleos de origens diferentes, chegando às seguintes conclusões:

- todos os petróleos contêm substancialmente os mesmos hidrocarbonetos, em diferentes quantidades;
- a quantidade relativa de cada grupo de hidrocarbonetos presente varia muito de petróleo para petróleo;
- a quantidade relativa dos compostos individuais dentro de cada grupo de hidrocarbonetos, no entanto, é aproximadamente da mesma ordem de grandeza para diferentes petróleos.

O petróleo contém também uma apreciável quantidade de constituintes que possuem elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais, que são considerados impurezas. A seguir são relatadas as principais impurezas do petróleo:

- Compostos sulfurados – O enxofre é o terceiro elemento mais abundante do petróleo, com concentração variando entre 0,02 a 4,0% em massa. Ele ocorre no petróleo nas formas de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados, moléculas policíclicas com nitrogênio e oxigênio, gás sulfídrico, dissulfeto de carbono, sulfeto de carbonila e enxofre elementar.

- Compostos nitrogenados – O petróleo tem, em média, 0,17% em peso de nitrogênio, com maior concentração nas frações pesadas. Aparecem quase sempre na forma orgânica, como piridinas, quinolinas, pirróis, indóis, porfirinas e compostos policíclicos com enxofre, oxigênio e metais.

- Compostos oxigenados – Os oxigenados também aparecem no petróleo em formas complexas, como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos.

- Resinas e asfaltenos – São moléculas grandes, com alta relação carbono-hidrogênio e presença de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Sua estrutura básica é constituída de 3 a 10 ou mais anéis, geralmente aromáticos, em cada molécula. Resinas e asfaltenos têm estruturas semelhantes, porém, ao passo que as resinas são solúveis no petróleo, os asfaltenos não estão dissolvidos, mas dispersos na forma coloidal.

- Compostos metálicos – Os compostos metálicos no petróleo podem apresentar-se como sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo ou compostos organometálicos complexos, que geralmente se concentram nas frações mais pesadas do óleo. Os metais geralmente encontrados no petróleo são: ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênio, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio.

A tabela 5 apresenta a composição química de um petróleo típico [18].

Tabela 5. Composição química de um petróleo típico

Componente	Concentração (%massa)
Parafinas normais	14
Parafinas ramificadas	16
Parafinas cíclicas (naftênicos)	30
Aromáticos	30
Resinas e asfaltenos	10

Os petróleos podem ser classificados de acordo com a quantidade de compostos em cada classe. Com base nesse método, seis classes podem ser definidas:

- Petróleos parafínicos (teor de parafinas maior que 75% massa) – São petróleos leves, fluidos ou de alto ponto de fluidez, com baixa densidade e baixo teor de resinas e asfaltenos. Os aromáticos presentes são de anéis simples ou duplos e o teor de enxofre é baixo. A maior parte dos petróleos produzidos no nordeste brasileiro são classificados como parafínicos, assim como petróleos do Gabão, Líbia e Estados Unidos.

- Petróleos naftênico-parafínicos (contêm 50-70% massa de parafinas e mais que 20% massa de naftênicos) – Apresentam teor de resinas e asfaltenos entre 5 e 15%, baixo teor de enxofre (menos que 1%) e teor de naftênicos entre 25 e 40%. A densidade e a viscosidade apresentam valores maiores que os parafínicos, mas ainda são moderados. A maioria dos petróleos produzidos na Bacia de Campos, no estado do Rio de Janeiro, é desse tipo. Petróleos de Angola, Arábia Saudita, Estados Unidos e Indonésia também se enquadram nessa categoria.

- Petróleos naftênicos (teor de naftênicos maior que 70%) – Apresentam baixo teor de enxofre e se originam de alteração bioquímica de óleos parafínicos e parafínicos-naftênicos. Alguns petróleos da Bacia de Campos, como Pampo, Cherne, Badejo e Marlim e outros óleos da América do Sul, da Rússia e da América do Norte pertencem a essa classe.

- Petróleos aromáticos intermediários (teor de aromáticos maior que 50%) – São óleos pesados, contendo de 10 a 30% de asfaltenos e resinas e teor de enxofre acima de 1%. Alguns óleos do Oriente Médio (Arábia Saudita, Catar, Kuwait, Iraque, Síria e Turquia), África Ocidental, Venezuela, Califórnia e Mediterrâneo (Sicília, Espanha) são dessa categoria.

- Petróleos aromático-naftênicos – São óleos que sofreram um processo inicial de biodegradação, através do qual as parafinas foram removidas. Eles são derivados dos óleos parafínicos e parafínicos-naftênicos, podendo ter mais de 25% de resinas e asfaltenos e teor de enxofre entre 0,4 e 1%. Alguns óleos dos Estados Unidos (Califórnia), da África Ocidental e do Oriente Médio são deste tipo.

- Petróleos aromático-asfálticos – São oriundos de um processo de biodegradação avançada. São pesados e viscosos, geralmente resultantes da alteração dos óleos aromáticos intermediários. O teor de asfaltenos e resinas é elevado. Exemplos de petróleos desta classe são os óleos do Canadá Ocidental, Venezuela e sul da França.

3.3.1. CARACTERIZAÇÃO DE PETRÓLEO

Visto ser o petróleo uma mistura bastante complexa, ele geralmente é caracterizado através de suas propriedades físico-químicas. As principais propriedades utilizadas para essa finalidade são a curva de destilação e a densidade.

3.3.1.1. CURVA DE DESTILAÇÃO

Existem diversos métodos para determinar a faixa de ebulição, ou curva de destilação, do petróleo. Entre eles, destacam-se:

- a curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV), conforme descrito pela norma ASTM D 2892;
- a destilação simulada (SimDis), conforme descrito pela norma ASTM D 2887, através de análise por cromatografia gasosa.

O procedimento para a determinação da curva PEV é descrito neste capítulo. A curva PEV é geralmente expressa por uma matriz de dados contendo a quantidade de destilado acumulado (em percentual volumétrico ou em massa) a cada intervalo de temperatura predefinido. A tabela 6 apresenta um resultado de uma análise PEV de um petróleo típico produzido no país. A figura 8 mostra um exemplo de curvas PEV (em %v e %m) e de densidade.

O método da destilação simulada foi desenvolvido como alternativa mais rápida ao método da curva PEV. É um método por cromatografia gasosa, de baixa resolução, que tenta simular, ou prever, os pontos da curva PEV. O método é baseado na eluição dos hidrocarbonetos através de uma coluna contendo um adsorvente apolar, que ocorre na ordem de seus pontos de ebulição. A regularidade da ordem de eluição dos hidrocarbonetos permite estabelecer uma relação entre tempos de retenção e temperaturas de destilação.

Tabela 6. Exemplos de Curvas PEV (em volume, massa e densidade)

T (°C)	Vac. (%)	Mac. (%)	Dens. (°API)
28	2,2	1,3	95,0
35	2,3	1,3	92,7
50	3,5	2,2	87,1
75	6,4	4,4	74,5
95	8,1	5,8	62,6
125	10,9	8,1	59,2
149	13,4	10,3	53,4
175	16,4	12,9	49,6
200	19,6	15,7	44,9
225	23,0	18,9	37,5
250	26,6	22,3	37,5
275	30,4	25,9	34,8
300	34,4	29,8	32,3
325	38,4	33,7	29,0
350	42,5	37,8	26,8
400	50,7	46,1	24,3
425	54,9	50,5	21,6
450	59,1	54,8	19,9
500	67,5	63,7	18,2
550	75,5	72,2	16,8
600	82,7	80,1	13,5
700	93,4	92,3	8,1
750	97,4	96,9	3,7
resíduo	100,0	100,0	1,2

T = temperatura equivalente à pressão atmosférica

Vac. = volume de destilado acumulado

Mac. = massa de destilado acumulado

Dens. = densidade da fração coletada

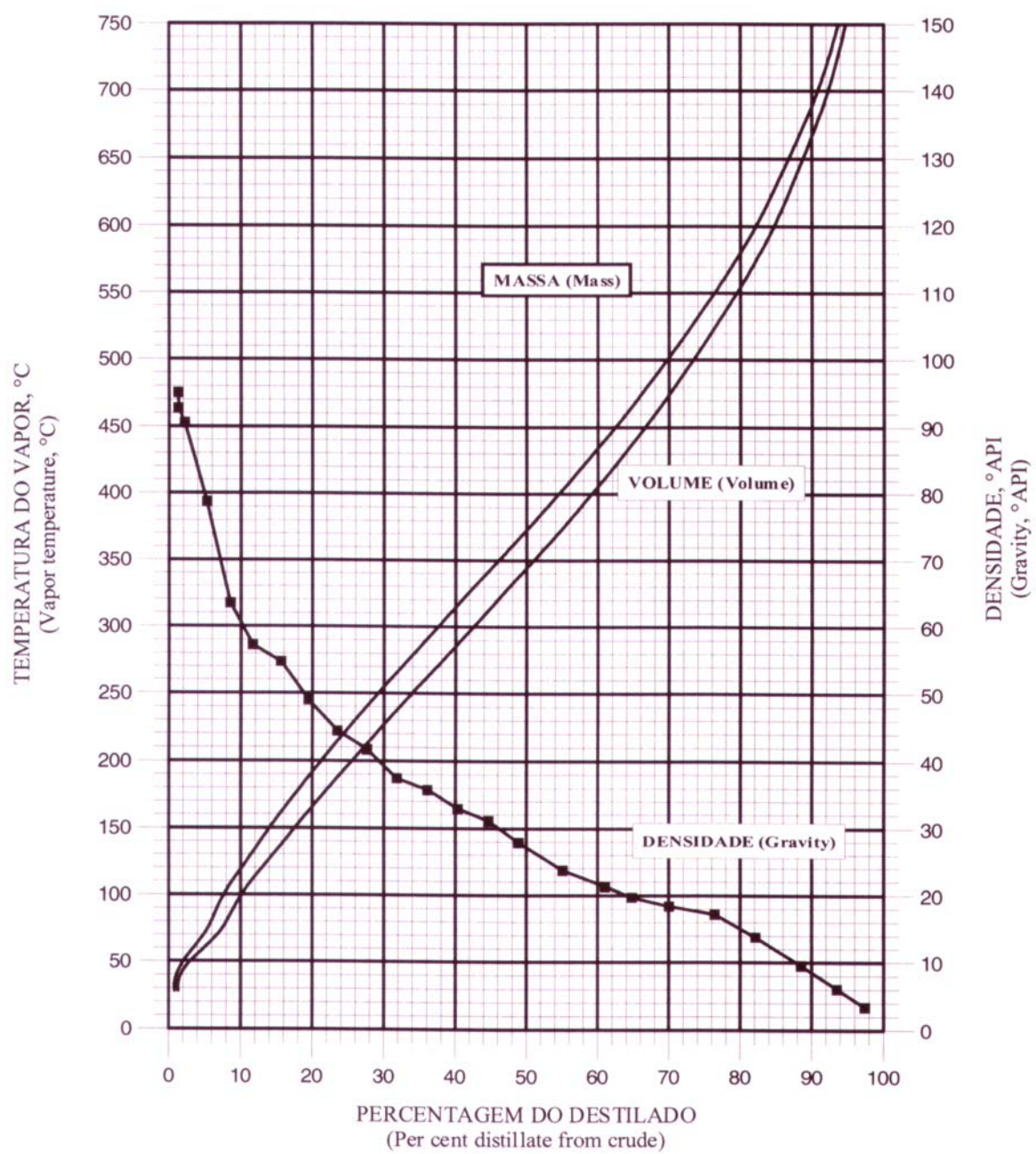


Figura 8. Exemplos de curvas PEV

PROCEDIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA CURVA PEV (ASTM D 2892)

Resumo

Uma quantidade previamente pesada, correspondente a um volume de 1 a 30 L de petróleo, é destilada até uma temperatura máxima de 400 °C (temperatura equivalente à pressão atmosférica) numa coluna de fracionamento, que tem uma eficiência, no refluxo total, de 14 a 18 pratos teóricos. Uma razão de refluxo de 5:1 é mantida em todas as pressões de operação, exceto para pressões menores, entre 0,674 e 0,27 kPa, quando pode ser usada uma razão de refluxo de 2:1. As observações de pressão, temperatura e outras variáveis são registradas a certos intervalos e no final de cada corte ou fração. São determinadas a massa e a massa específica de cada fração obtida. São calculados os rendimentos da destilação em massa e volume. A partir desses dados, são construídas curvas de % massa e/ou % volume versus a temperatura equivalente à pressão atmosférica.

Aparelhagem

- Balão de destilação - Utiliza-se um balão de destilação capaz de conter um volume pelo menos 50% superior à carga. A carga, ou volume de amostra a ser adicionada ao balão, depende das características de retenção da coluna de fracionamento, e varia entre 1,0 a 30 litros. O balão de destilação tem pelo menos um braço lateral, utilizado para suportar um dispositivo de medição de temperatura, que permanece imerso na amostra até o final da destilação.

- Sistema de aquecimento - Uma manta elétrica normalmente é utilizada para o aquecimento do balão, de forma a controlar e manter constante a velocidade de aquecimento durante toda a destilação.

- Coluna de fracionamento - A coluna de fracionamento é composta por uma coluna de vidro e um divisor de refluxo, sendo toda encapsulada por uma jaqueta de material altamente refletivo. A jaqueta é mantida sob um vácuo constante. Deve ter um empacotamento com particulados (tipo Propak ou Helipak) ou pratos perfurados reais. A

norma estabelece critérios específicos de desempenho para a coluna, como a dimensão do empacotamento, a taxa de evaporação, a retenção dinâmica, a queda de pressão e a altura equivalente de pratos teóricos. A coluna é revestida com um sistema de isolamento térmico, como uma manta de lã de vidro, a fim de evitar a perda de calor do vapor com conseqüente condensação na coluna.

- Condensador - O condensador deve ter uma capacidade suficiente para condensar os vapores de hidrocarbonetos C4 e C5 numa taxa de condensação especificada.

- Frascos de gelo seco - Para garantir a condensação de hidrocarbonetos leves, especialmente no início da destilação, são utilizados dois frascos de gelo seco, em série, conectados à saída do condensador, resfriados por uma mistura de álcool e gelo seco.

- Coletor de gás - Se for necessário medir o volume de gás não condensado ou coletar o gás para posterior análise, pode ser conectado um medidor ou coletor de gás na saída dos frascos de gelo seco.

- Coletor de fração - Esta parte do equipamento permite a coleta do destilado sem interrupção, durante a retirada do produto do receptor sob pressão atmosférica ou vácuo.

- Receptor de produto - O receptor tem uma capacidade de 100 a 500 mL, de acordo com a quantidade de petróleo a destilar. É calibrado e graduado para a leitura do volume recolhido.

- Bomba de vácuo (usada para destilação a vácuo) - O sistema de vácuo deve manter o sistema numa pressão bem controlada.

- Vacuômetro (usado para destilação a vácuo) - Um vacuômetro é conectado ao sistema o mais próximo possível da cabeça de divisão de refluxo.

- Regulador de pressão (usado para destilação a vácuo) - O regulador deve manter a pressão do sistema constante em todas as pressões de operação.

- Aparelhagem de medição e registro – A coluna de destilação possui um poço onde é inserido um sensor para monitorar a temperatura do vapor, com uma exatidão igual ou melhor que 0,5 °C e uma resolução de, no mínimo, 0,1 °C. Um vacuômetro é utilizado na destilação a vácuo. Um manômetro, ou transdutor de pressão, conectado

entre o balão e o condensador, é utilizado para medir a queda de pressão na coluna durante a operação e serve para controlar a taxa de evaporação.

A aparelhagem utilizada para a destilação de petróleo é mostrada na figura 9. A figura 10 apresenta uma fotografia do equipamento necessário para a destilação a vácuo.

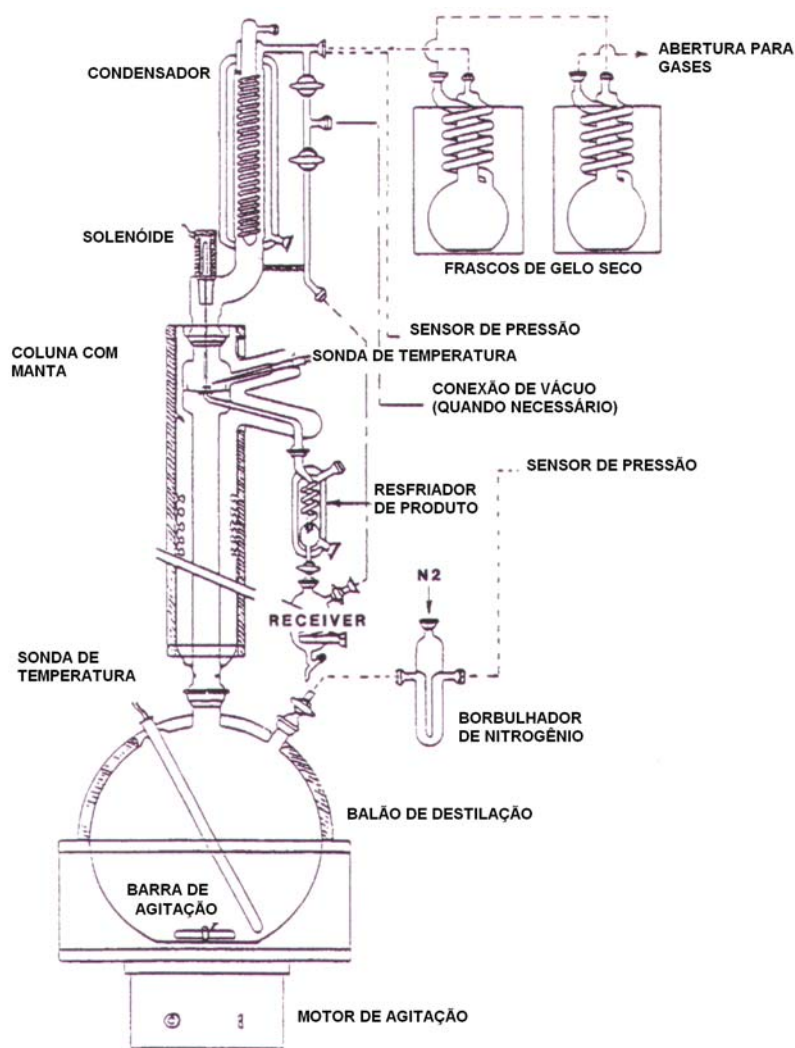


Figura 9. Aparelhagem para destilação de petróleo, conforme apresentada na norma ASTM D 2892



Figura 10. Equipamento para destilação a vácuo para obtenção da curva PEV

Amostragem

A amostra de petróleo é obtida da linha de acordo com a Prática ASTM D 4057 [19] ou D 4177 [20]. A amostra é mantida em um recipiente selado e deve ser resfriada até uma temperatura entre 0 e 5 °C antes de ser retirada do frasco, para evitar a perda de hidrocarbonetos voláteis. Se a amostra apresentar um teor de água superior a 0,3% em volume, ela deve ser desidratada, caso contrário, poderá resultar em quebra da coluna durante a destilação ou afetar a exatidão do rendimento da destilação na região da nafta.

Procedimento

Toda a coluna e aparelhagem de vidro devem ser limpas e secas antes do início do ensaio. A quantidade de amostra a destilar, ou carga, é determinada conforme retenção dinâmica da coluna de destilação. O balão é refrigerado até uma temperatura mínima de 0°C e são introduzidos o dispositivo de agitação e as pérolas de vidro para evitar projeções durante a destilação.

A massa específica da amostra é determinada e uma quantidade conhecida da amostra é pesada e colocada no balão de destilação, de acordo com o volume estabelecido anteriormente. Então, a aparelhagem toda é montada.

Debutanização

É iniciada a circulação do fluido refrigerante no condensador, no resfriador e no receptor. A pressão barométrica é registrada no início e durante toda a destilação. Inicia-se o aquecimento do balão de destilação em condições controladas, permitindo um refluxo total do vapor por um determinado tempo. A temperatura do vapor é registrada como “temperatura inicial do vapor”. O refluxo é continuado até atingir uma temperatura de vapor mínima de 15°C. Então, o refluxo é interrompido e inicia-se o processo de destilação. Os hidrocarbonetos leves, são coletados nos frascos de gelo seco e pesados.

Destilação à Pressão Atmosférica

O aquecimento do balão é controlado de forma a manter uma taxa de evaporação constante. A retirada da coluna é feita numa razão de refluxo de 5:1 e tempo de ciclo total entre 18 e 30 segundos. São coletados destilados em frações separadas e consecutivas, correspondendo a variações da temperatura de vapor de 5 ou 10°C. Para cada fração coletada, são registrados o tempo, o volume coletado, a temperatura do vapor, a temperatura do líquido em ebulição, a pressão atmosférica e a queda de pressão na coluna. A retirada das frações prossegue até que a temperatura máxima de vapor desejada seja atingida ou até que a amostra apresente sinais de craqueamento. Em qualquer situação, a temperatura máxima do vapor deve ser limitada em 210°C e a

temperatura do líquido em ebulição em 310°C. Então, a aparelhagem é esfriada e as frações coletadas são pesadas e suas massas específicas são determinadas.

Destilação a Vácuo

Para se obter novas frações, a destilação é continuada sob vácuo, respeitando o limite de 310 °C para o líquido em ebulição, para evitar o craqueamento térmico da amostra.

A bomba de vácuo e o sistema de controle são conectados à aparelhagem de destilação. A pressão é regulada para 13,3 kPa (100 mm de mercúrio). O aquecimento é reiniciado e o refluxo é restabelecido. O aquecimento é controlado de forma a manter uma taxa de evaporação definida, verificada através da queda de pressão na coluna. São coletadas, então, as novas frações, correspondendo a variações da temperatura de vapor de 5 ou 10°C. Para cada fração coletada, são registradas as mesmas informações requeridas na destilação atmosférica, e também a pressão absoluta de operação no topo da coluna. A temperatura de vapor observada para cada fração, durante a destilação a vácuo, é convertida a uma temperatura equivalente à pressão atmosférica, por meio de equações apropriadas. Assim como na destilação atmosférica, a retirada das frações prossegue até que a temperatura máxima de vapor desejada seja atingida ou até que a amostra apresente sinais de craqueamento. A aparelhagem é esfriada novamente, as frações coletadas são pesadas e suas massas específicas são determinadas.

Destilação a pressões inferiores

Se necessário, a destilação pode prosseguir a pressões inferiores, desde que respeitado o limite máximo para a temperatura do líquido em ebulição. Permite-se um vácuo entre 13,3 kPa (100 mm de mercúrio) e 0,266 kPa (2 mm de mercúrio).

A pressão é ajustada ao nível desejado e a destilação é reiniciada. Uma razão de refluxo de 2:1 é normalmente utilizada. As frações são coletadas e as temperaturas corrigidas para temperaturas equivalentes à pressão atmosférica. Deve-se ter cuidado especial para evitar a cristalização no condensador. Quando chegar o ponto final de

destilação, ou quando for atingido o limite de temperatura do líquido ou da pressão da coluna, a válvula de refluxo é fechada e o sistema é esfriado. As frações coletadas e o resíduo no balão são pesados e suas massas específicas são determinadas.

Cálculos e Resultados

É calculada a percentagem em massa de cada fração coletada e do resíduo no balão. A perda também é calculada, em %massa – é permitida uma perda máxima de 0,4%_m. A seguir, são calculados os volumes de cada fração e do resíduo. A diferença de volume, em relação ao volume inicial (perda ou ganho) também é calculada. O relatório final do ensaio deve apresentar as seguintes informações: a massa inicial da amostra (seca), a massa específica da amostra, o volume da amostra, o ganho ou perda em massa e volume, o percentual em volume e massa de cada fração coletada, o percentual acumulado em massa e volume e a massa de água (se houver). É traçada uma curva da temperatura equivalente à pressão atmosférica (ordenada) versus os percentuais em massa e volume destilados (abscissa). Tais curvas são as chamadas curvas PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro).

Informações sobre a Precisão

A repetitividade, definida como a diferença entre resultados sucessivos, obtidos por um mesmo operador, com a mesma aparelhagem, sob condições de operação constantes, em material de teste idêntico, em operação correta e normal do método de ensaio, que poderia ser excedida apenas em um caso em vinte, não foi estabelecida.

A reprodutibilidade, definida como a diferença entre dois resultados únicos e independentes, obtidos por operadores diferentes, trabalhando em diferentes laboratórios, em material de teste idêntico, numa operação correta e normal do método de ensaio, que poderia ser excedida apenas em um caso em vinte, foi estabelecida conforme a tabela a seguir.

Tabela 7. Precisão do método (reprodutibilidade) para determinação da curva PEV

	% massa	% volume
Pressão atmosférica	1,2	1,2
Vácuo	1,4	1,5

3.3.1.2. DENSIDADE

A densidade é a propriedade mais simples e uma das mais utilizadas para a caracterização de petróleos. A densidade é definida como a relação entre a massa específica da substância a uma dada temperatura e a massa específica de um padrão (geralmente a água) a uma outra temperatura, a qual pode ser a mesma que aquela da substância.

Na indústria do petróleo, a densidade geralmente é expressa através de um dos seguintes termos:

- Densidade $d_{20/4}$ – é definida como a razão entre a massa específica do petróleo a 20 °C e a massa específica da água a 4 °C;
- Grau API – é uma medida de densidade definida pelo Instituto Americano do Petróleo (API). É calculado através da equação a seguir.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6^{\circ}C}} - 131,5 \quad (13)$$

onde $d_{15,5/15,6}$ é a razão da massa específica do petróleo e a massa específica da água a 15,6 °C.

O grau API tem sido utilizado desde os primórdios da indústria do petróleo como parâmetro de qualidade, visto que tem relação com o rendimento de derivados leves e nobres como a gasolina e o querosene. Visto que o grau API guarda uma relação

inversa com a massa específica, quanto maior o grau API, mais leve é o petróleo e, portanto, maior o seu valor comercial.

Os petróleos podem ser classificados de acordo com sua densidade, conforme a tabela que segue.

Tabela 8. Classificação de Petróleos conforme a Densidade (Grau API)

Classificação	Faixa Grau API	Exemplo
Extra-leve	$40 < \text{API}$	Urucu
Leve	$33 < \text{API} < 40$	Baiano, Árabe Leve
Médio	$27 < \text{API} < 33$	Bacia de Campos
Pesado	$19 < \text{API} < 27$	Albacora, Marlim
Extra-pesado	$15 < \text{API} < 19$	Venezuela
Asfáltico	$\text{API} < 15$	Venezuela

O procedimento para a determinação da densidade de petróleos é apresentado nas normas ASTM D 287 (API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products) e ASTM D 1298 (Density, Relative density or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method). O material necessário para esse ensaio é o seguinte:

- um densímetro de imersão, de vidro, graduado em graus API, de acordo com as especificações da norma ASTM E100 [21].
- um termômetro, com faixa de temperatura entre -5 a $+215$ °F, de acordo com as exigências para termômetro 12F, conforme descrito na norma ASTM E1 [22].
- uma proveta, de vidro ou plástico transparente, com diâmetro interno pelo menos 25 mm maior que o diâmetro externo do densímetro usado e altura tal que a coluna da amostra tenha uma altura pelo menos 25 mm maior do que a porção do densímetro que estiver imersa abaixo da superfície da amostra.

O grau API é obtido pela observação, através do densímetro de imersão API de flutuação livre, da graduação próxima à interseção aparente da superfície horizontal do líquido com a escala vertical do densímetro, depois de se atingir o equilíbrio de

temperatura. A temperatura da amostra é lida através de um termômetro ASTM separado, mergulhado na amostra, ou através de um termômetro que seja parte integrante do densímetro (termodensímetro).

Informações sobre a Precisão

A repetitividade do método é de 0,2 °API e a reprodutibilidade é de 0,5 °API.

3.3.2. REFINO DE PETRÓLEO

O refino do petróleo é caracterizado por uma série de processos através dos quais o petróleo é convertido em produtos comerciais, de acordo com as quantidades e qualidades exigidas pelo mercado.

A figura 11 mostra um diagrama de uma refinaria moderna, com suas diversas unidades para separação, conversão e acabamento, ou tratamento final, dos produtos.

Os principais processos de separação envolvidos numa refinaria são a destilação atmosférica e a destilação a vácuo. Os processos de conversão mais utilizados são o craqueamento catalítico, o coqueamento retardado, a reforma catalítica e a alcoilação. Dentre os processos de tratamento, podemos destacar o MEROX (extração cáustica de mercaptans presentes nos derivados), o tratamento com DEA (dietilenoamina), para remoção de H₂S, e o hidrotratamento, para remoção de contaminantes sulfurados por meio da reação com hidrogênio.

A unidade de destilação é o coração da refinaria e envolve uma das operações mais complexas da atividade de refino. Seus produtos principais são o gás combustível, as naftas leve e pesada, o querosene, os gasóleos leve e pesado e o resíduo atmosférico. As figuras 12 e 13 mostram esquematicamente unidades de destilação atmosférica e a vácuo, respectivamente.

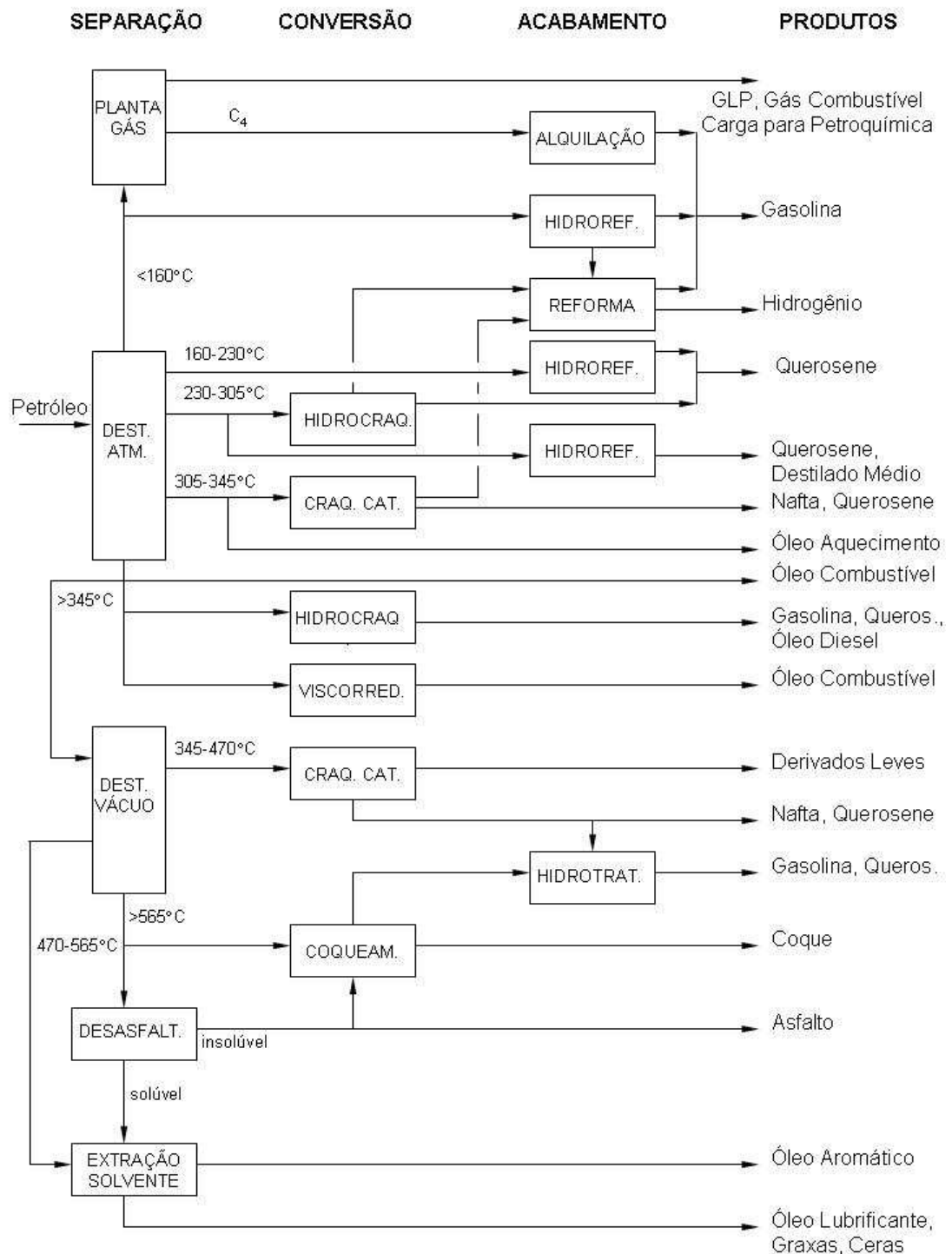


Figura 11. Diagrama esquemático de uma refinaria de petróleo

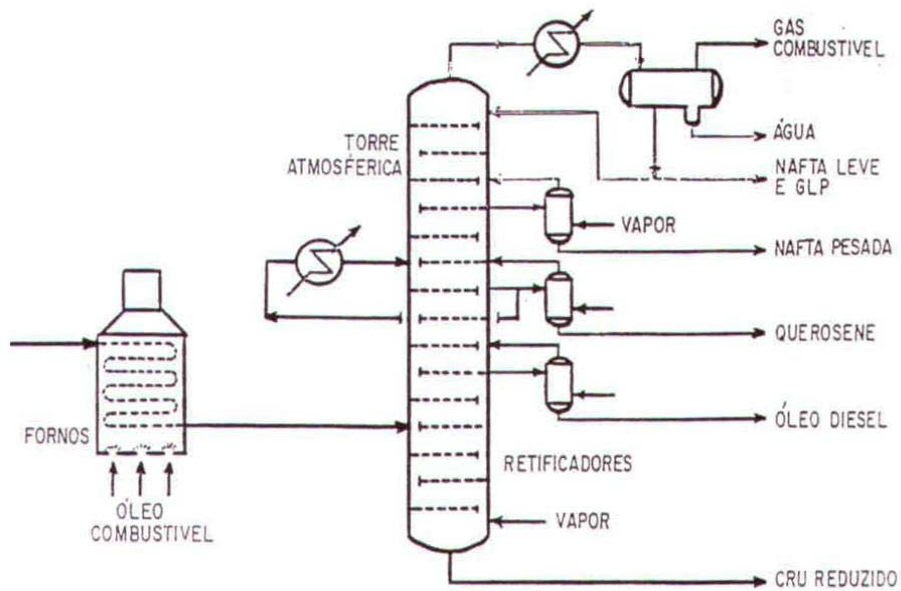


Figura 12. Diagrama de uma unidade de destilação atmosférica

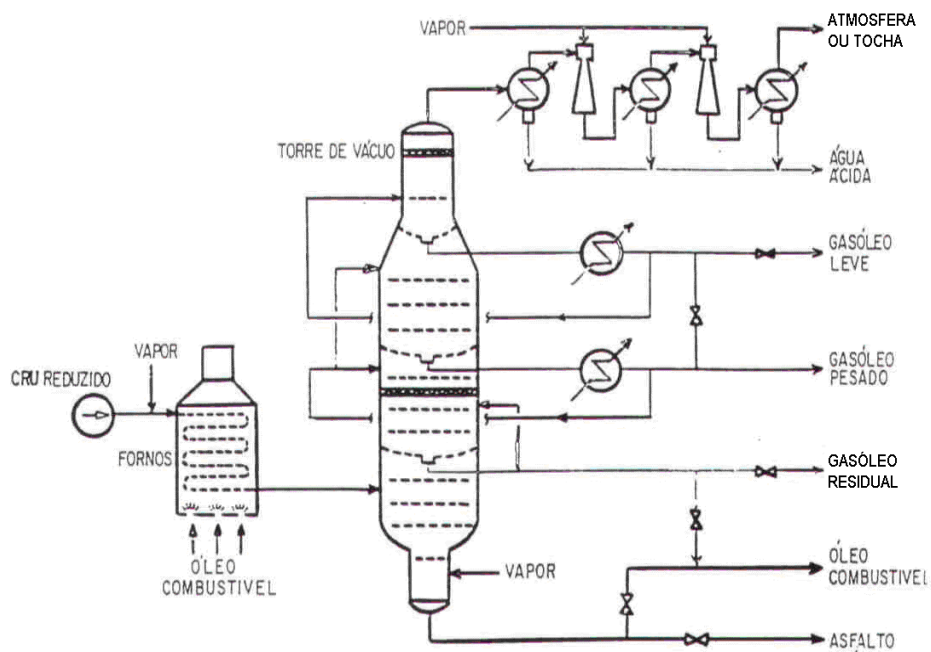


Figura 13. Diagrama de uma unidade de destilação a vácuo

Cada um desses produtos intermediários tem especificações baseadas em suas propriedades físico-químicas, como pressão de vapor, ponto de fulgor, ponto de fluidez, etc. Para atender tais as especificações, a unidade de destilação é controlada através de temperaturas de corte, que definem uma faixa de pontos de ebulição para cada produto. Entretanto, as propriedades desses produtos podem variar significativamente se a qualidade da carga da unidade (o petróleo) sofrer alterações durante o processamento, mantendo-se as mesmas temperaturas de corte.

Uma das maneiras de otimizar a operação da destilação é através do uso de analisadores em linha, para a determinação em tempo real das propriedades dos produtos. No entanto, esta não tem sido uma alternativa comum em função dos elevados custos envolvidos para a instalação e manutenção de sensores deste tipo.

Visto que as propriedades dos produtos gerados na destilação dependem das características da carga, a caracterização do petróleo, através da densidade e da curva do ponto de ebulição verdadeiro (PEV), pode fornecer subsidio para a previsão daquelas propriedades [23].

Uma refinaria típica tem normalmente como carga uma mistura de vários tipos diferentes de petróleo, que varia conforme a disponibilidade e fatores econômicos. Quando a refinaria troca de petróleo durante uma campanha, a carga da unidade de destilação sofre alterações de qualidade. Assim, se a refinaria basear-se apenas numa caracterização inicial da carga, as alterações de qualidade durante a campanha provocarão mudanças indeterminadas nas propriedades dos produtos. Isso leva à necessidade de se determinar ou prever a curva PEV do petróleo usado como carga da unidade de destilação com a maior frequência possível.

3.3.3. APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA NIR NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

A indústria do petróleo tem se beneficiado grandemente da espectroscopia NIR, especialmente devido às informações espectrais correspondentes às vibrações das ligações C-H. A capacidade da espectroscopia NIR de diferenciar hidrocarbonetos de fórmulas parecidas pode ser observada através do exame das figuras 14 a 16, que contém espectros de diferentes hidrocarbonetos parafínicos, iso-parafínicos e aromáticos, respectivamente, coletados no intervalo de 2.000 a 2.500 nm, região espectral na qual a ocorrência das bandas de combinação é a mais comum [24].

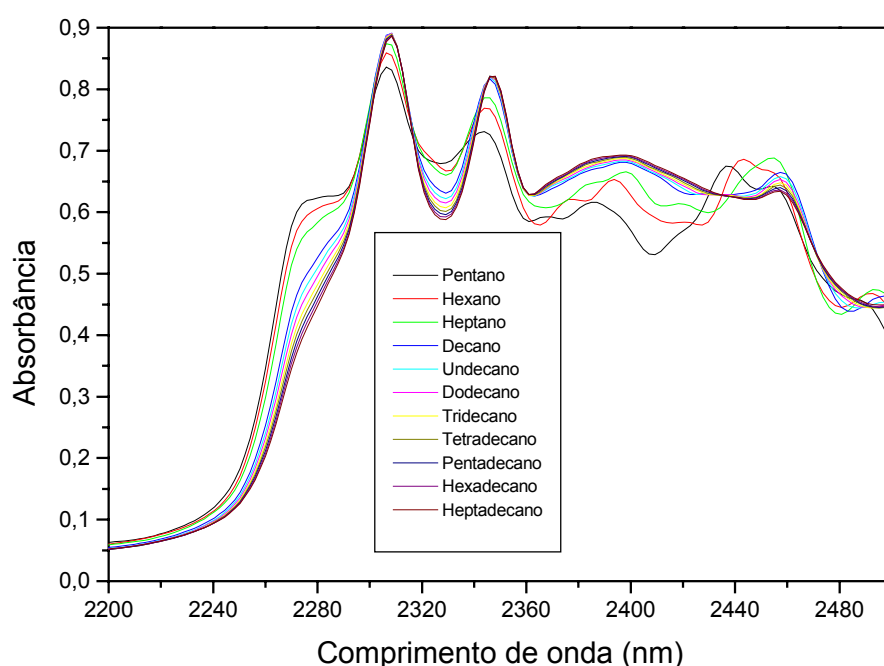


Figura 14. Espectros de diferentes hidrocarbonetos parafínicos

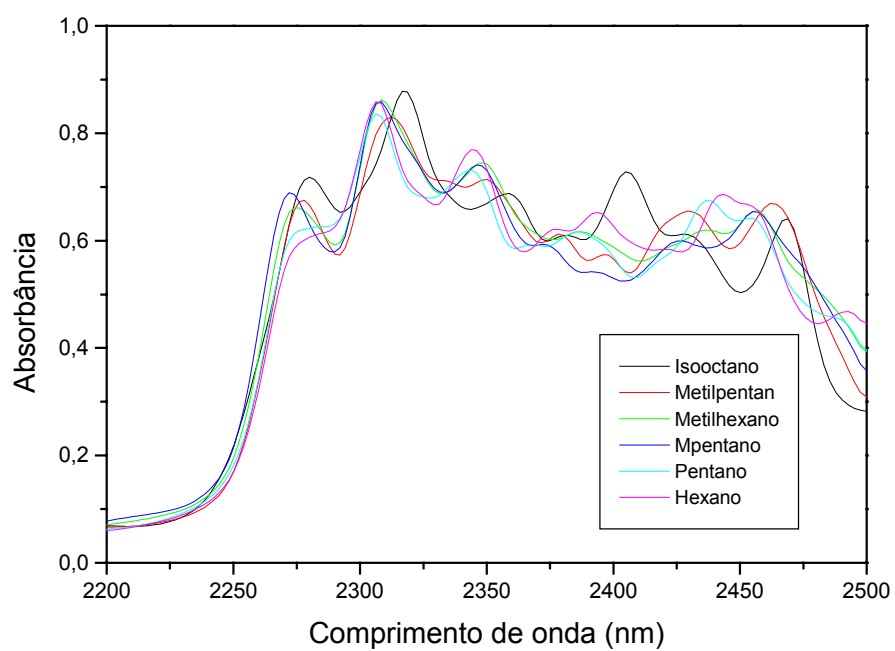


Figura 15. Espectros de diferentes hidrocarbonetos iso-parafínicos

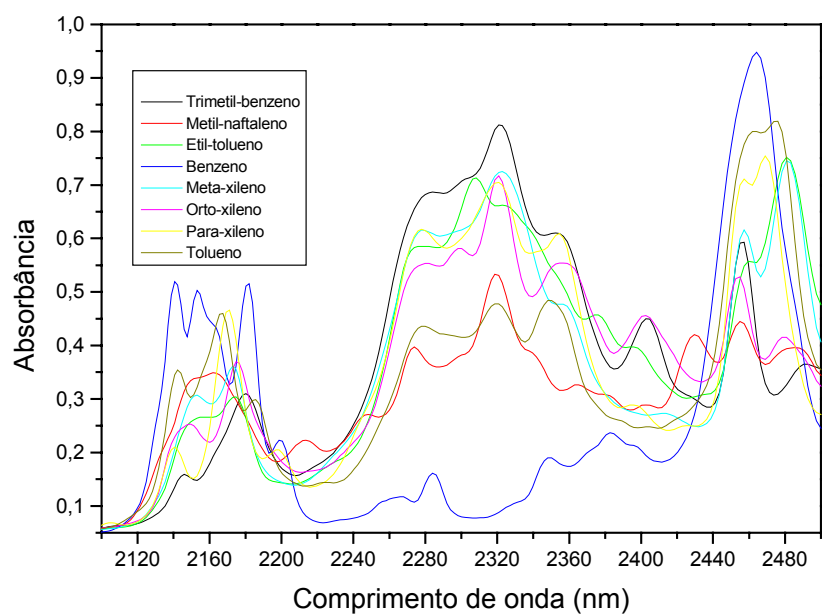


Figura 16. Espectros de diferentes hidrocarbonetos aromáticos

A espectroscopia NIR tem sido utilizada para a análise de diversos produtos acabados e correntes intermediárias no refino de petróleo. Por exemplo, para a análise de destilados médios, foram desenvolvidas calibrações para número de cetano, índice de refração, massa específica, percentagem de carbono aromático, percentagem em massa de hidrogênio, percentagem em massa de aromáticos (mono, di e totais) [24].

Muitos artigos já foram escritos sobre a aplicação da espectroscopia NIR para análise de gasolina. Este provavelmente foi o primeiro produto de petróleo a ser analisado através dessa técnica. Foram previstas muitas propriedades como destilação, densidade, pressão de vapor, teor de aromáticos, teor de saturados, octanagem, teor de etanol e teor de MTBE (metil-terc-butil-éter), para aplicações tanto em laboratório como em processo [26,27,28,29].

Através de espectros de 83 amostras de óleo diesel, obtidos na faixa de 1.100 a 1.300 nm, Foulk e DeSimas [30] desenvolveram calibrações para parâmetros importantes desse produto de petróleo, como o número de cetano, densidade, destilação (temperatura a 90% evaporados) e percentagem de aromáticos. Viscosidade, índice de cetano e ponto de congelamento foram outras propriedades que forneceram calibrações satisfatórias através da espectroscopia NIR [31].

O Centro para Química Analítica de Processo (CPAC), da Universidade de Washington, desenvolveu um trabalho para prever as características do querosene de aviação utilizado pela Força Aérea Americana. As propriedades previstas por meio do espectro NIR foram ponto de congelamento e percentagens em volume de aromáticos e saturados, com resultados compatíveis com a reprodutibilidade dos métodos ASTM utilizados como métodos primários [32].

A técnica tem obtido sucesso mesmo para produtos pesados como o asfalto. Solubilizando as frações de asfaltenos e maltenos, espectros de absorbância foram obtidos entre 1.200 e 1.400 nm. Utilizando calibração não-linear, foi possível prever o resultado da penetração, que é um parâmetro de qualidade muito importante para esse produto, com valores compatíveis com o método ASTM D 5 [33].

Além da previsão de propriedades, alguns trabalhos apresentam o desenvolvimento de calibrações baseadas em espectroscopia NIR para fins qualitativos. Por exemplo, a técnica pôde ser usada para a identificação de produtos de petróleo,

uma aplicação importante para a identificação de derramamentos ou de produtos comercializados ilegalmente. Através do espectro NIR na faixa de 1.100 a 2.500 nm, utilizando um conjunto de 372 amostras, foi desenvolvida uma calibração capaz de identificar claramente seis diferentes produtos (nafta leve, nafta, querosene, gasóleo leve, gasolina e óleo diesel), de forma rápida e com baixo investimento [34].

Muitas calibrações desenvolvidas através da espectroscopia NIR têm sido utilizadas em analisadores em linha para a otimização das operações de refino. Um dos usos mais difundidos é o controle de misturas de correntes (blending). Através da previsão das propriedades do produto após mistura, por meio de um analisador NIR, utilizando um sistema de controle adequado, é possível ajustar a vazão de cada corrente de forma otimizada, aumentando significativamente a rentabilidade do processo. Por exemplo, por meio da previsão de propriedades como octanagem, teor de aromáticos e teor de olefinas, é possível produzir gasolina dentro das especificações requeridas, otimizando a rentabilidade, utilizando as proporções adequadas de nafta de destilação, nafta craqueada, nafta de reforma ou outras correntes [35,36].

A técnica também é utilizada para a otimização das condições operacionais de cada unidade em tempo real. Um exemplo de aplicação é o controle da severidade do hidrotratamento de óleo diesel, através da previsão em linha de parâmetros como número de cetano, teor de enxofre e teor de aromáticos. A severidade da unidade de reforma catalítica também pode ser controlada em tempo real, através da previsão da octanagem da gasolina produzida. Por meio da previsão dos teores de aromáticos e olefinas, é possível avaliar as condições do catalisador e as taxas de conversão da unidade de reforma [37].

Comparativamente à quantidade de trabalhos que apresentam aplicações para derivados, poucos trabalhos tratam do uso da espectroscopia NIR diretamente para análise de petróleo.

Um dos trabalhos publicados teve como objetivo a caracterização de petróleos através da determinação dos teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, conhecida como SARA. Dezoito amostras de petróleo, de origens distintas, foram analisadas por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) e seus espectros obtidos nos intervalos de 4.000 a 400 cm^{-1} (região do infravermelho médio) e 1.100 a

2.200 nm (região NIR). Os resultados mostraram que a espectroscopia, tanto no infravermelho médio quanto no NIR, pode prever a composição SARA com a mesma precisão do método cromatográfico [38].

Kallevik et al [39] caracterizaram emulsões de petróleo por meio da espectroscopia NIR. Foi preparado um planejamento de experimentos, para estudar a mistura ternária: petróleo, Exxsol D-80 (mistura de alcanos/cicloalcanos na faixa C10-C13) e água. Os espectros NIR, obtidos na faixa de 1.100 a 2.250 nm, foram utilizados para prever os teores de água e de Exxsol D-80 nas amostras de petróleo emulsionado.

A caracterização da qualidade de petróleo foi objeto de estudo por Hidajat e Chong [40]. Cento e dez amostras, representando mais de 30 tipos de petróleo, de mais de 12 países diferentes, foram analisadas através da curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV). Os espectros foram obtidos no intervalo de 1.600 a 2.600 nm e forneceram calibrações para a previsão da densidade e das frações de GLP, destilado leve, querosene, óleo diesel e resíduo. O método apresentou a vantagem de ser muito mais rápido que a determinação convencional, mais seguro e apropriado para aplicações em linha.

A potencialidade da espectroscopia NIR para a otimização de uma unidade de destilação foi explorada por Kim et al [41]. Numa refinaria da SK Corporation, na Coreia, analisadores NIR em linha são utilizados para prever várias propriedades de petróleo e de derivados produzidos. Graças ao desenvolvimento de um sistema de amostragem eficiente e de modelos de calibração precisos, é possível prever a densidade ($^{\circ}$ API) e a curva do ponto de ebulição verdadeiro (PEV) de petróleos, na faixa de destilação de 60 a 565 $^{\circ}$ C. São previstas também propriedades de nafta leve, nafta pesada, querosene e óleo diesel, como densidade, destilação e outras, utilizadas para a otimização do processo de destilação.

Um método automático para analisar petróleo por espectroscopia NIR foi patenteado. O analisador é composto por um espectrofotômetro NIR combinado com um aparelho de destilação comum para analisar as propriedades de cada fração destilada, assim que ela é separada do petróleo. Um sistema de vácuo e um sistema de resfriamento com gelo seco, acoplados ao destilador, permitem a análise de um amplo espectro de derivados, desde frações gasosas (como metano) até destilados com

temperatura de ebulição de 565 °C. As calibrações desenvolvidas fornecem a previsão de diversas propriedades de cada fração obtida. O tempo analítico requerido pelo analisador patenteado é de cerca de dois dias, o que representa uma grande vantagem sobre o método convencional de destilação e ensaios por métodos ASTM, que requer um tempo entre uma e duas semanas [42].

Uma aplicação interessante, também apresentada na forma de patente, é o uso da espectroscopia NIR para a análise de petróleo em sistemas de produção. O petróleo é analisado logo após sair do poço, de preferência por um analisador em linha, e uma série de propriedades podem ser previstas, como sua composição química, quantidade de gases em solução, teor de água, viscosidade, densidade, etc. Tais propriedades são utilizadas para o ajuste das condições operacionais; por exemplo, a informação da quantidade de gás dissolvido pode servir para ajustar a vazão do petróleo, visto que a unidade de separação óleo/gás tem limitações quanto à quantidade de gás que pode ser processada [43].

O potencial para o desenvolvimento de calibrações capazes de relacionar o espectro NIR à curva PEV pode ser ilustrado através das figuras 17 e 18. A figura 17 exibe as curvas PEV de três amostras diferentes que possuem exatamente a mesma densidade (26,2 °API). Uma refinaria de petróleo que avalie a carga da destilação baseada unicamente nesse parâmetro irá concluir que as três amostras são de igual composição. Entretanto, podem ser observadas diferenças significativas nas curvas PEV das amostras.

A figura 18 apresenta os espectros de absorção no infravermelho próximo das três amostras (após correções de linha de base e caminho ótico). Amostras iguais possuem cores iguais nas duas figuras. É possível perceber que as amostras de curvas PEV parecidas apresentam espectros similares, enquanto amostras de composições diferentes possuem espectros NIR bastante diferentes, embora tenham a mesma densidade.

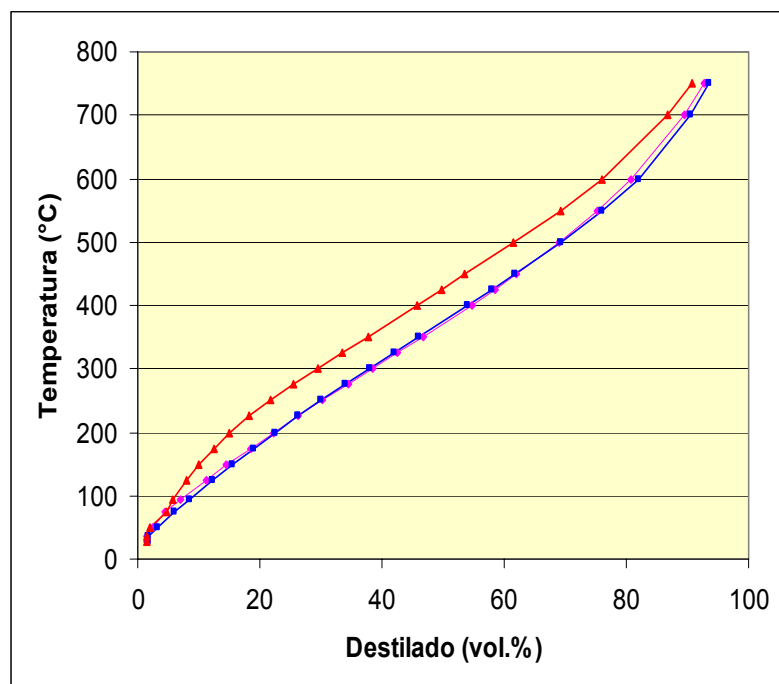


Figura 17. Curvas PEV de três amostras diferentes com mesma densidade

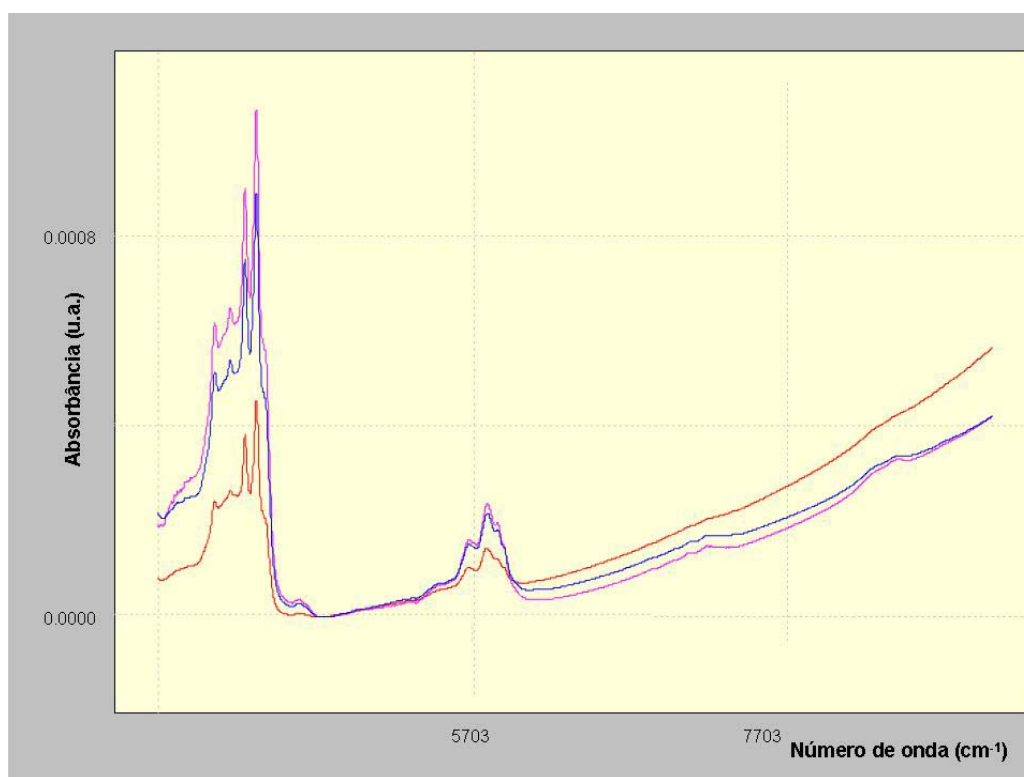


Figura 18. Espectros NIR das amostras cujas PEVs estão apresentadas na figura 17

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. AMOSTRAS

Foram utilizados dois grupos de amostras para esse estudo. O primeiro grupo foi formado por 79 amostras de cargas (misturas de petróleo) processadas na Refinaria Henrique Lage (REVAP) da Petrobras, em São José dos Campos, coletadas no período de janeiro de 2002 a agosto de 2003.

Como forma de avaliar a variabilidade das amostras analisadas, foi determinada a densidade em grau API de cada amostra. As amostras do primeiro grupo apresentaram densidades grau API no intervalo de 23,7 a 30,4, com média igual a 26,8 e desvio padrão de 1,63 °API.

O segundo grupo foi formado por petróleo puros produzidos no Brasil e no exterior, processados em refinarias brasileiras. Este grupo se constitui de amostras de 43 petróleo diferentes, sendo 33 óleos nacionais e 10 estrangeiros, com grau API variando de 13,2 a 49,6. A tabela 9 lista os petróleo puros utilizados no estudo.

4.2. DETERMINAÇÃO DAS CURVAS PEV E DENSIDADE

Para a obtenção das curvas PEV, as amostras foram analisadas no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento da Petrobras (CENPES) no Rio de Janeiro.

Uma carga de aproximadamente 3 litros de cada petróleo foi fracionada em uma unidade de destilação automática, seguindo o procedimento descrito no método ASTM D 2892 com razão de refluxo de 5:1, à pressão atmosférica, até atingir cerca de 210°C no vapor. O processo continuou à pressão reduzida de 100 mm de mercúrio e, posteriormente, a uma pressão de até 5 mm de mercúrio, até a temperatura do vapor atingir cerca de 400°C. O resíduo obtido foi então destilado em uma unidade tipo Potstill (GECIL, Modelo E), que segue a norma ASTM D 5236 [44], a pressões inferiores a 5 mm de mercúrio, até atingir a temperatura de, no máximo, 565°C no vapor. Em todo o processo, foram obtidas frações de cerca de 5% de rendimento em volume, cujos dados de temperatura de destilação, densidade e rendimento em massa foram usados para gerar as curvas PEV e de densidade (em °API).

Tabela 9. Amostras de petróleos puros utilizadas

Petróleo	°API	Petróleo	°API
1 Fazenda Alegre	13,2	23 Espirito Santo	27,7
2 Alto do Rodrigues	15,9	24 Marimbá P-21	28,2
3 Corrego Cedro Norte	17,0	25 Albacora P-31	28,3
4 Ess-100 (Jubarte)	17,1	26 RGN Terra	28,8
5 Pampo Mistura (P-37+P-39)	17,1	27 Corvina	28,9
6 Marlim P-19	19,2	28 RGN Mistura	29,5
7 Marlim P-32	19,6	29 RGN Mar	35,6
8 Marlim P-33	19,9	30 Alagoano	37,4
9 Marlim P-35	20,0	31 Sergipano Mar	40,0
10 Marlim Sul Piloto	21,4	32 Caravela	40,7
11 Voador	21,7	33 Urucu	45,6
12 Roncador Piloto (9-RO-20)	21,8		
13 Bicudo	22,2	34 Vasconia Blend	25,1
14 Marlim Sul P-38 (2002)	22,8	35 El Huemuel	30,6
15 Carapeba	23,0	36 Arabe Leve	33,3
16 Marlim Sul P-38 (2003)	23,1	37 Bonny Light	34,5
17 Marlim P-37	24,9	38 Brass River	39,9
18 Barracuda P-34	25,0	39 San Sebastian	40,4
19 Cabiunas Mistura	25,5	40 Hydra	40,7
20 Sergipano Terra	26,2	41 Cupiagua	43,7
21 Roncador P-47	26,9	42 Recon Boliviano	49,3
22 Espadarte	27,0	43 Tierra del Fuego	49,6

Foi utilizado o método de extrapolação pela carta de probabilidade para a previsão dos pontos da curva PEV para temperaturas acima de 565°C. Esse método consiste na conversão do formato sigmoidal da curva PEV, quando os dados são plotados em um gráfico XY linear, para uma reta, quando os dados são plotados em uma carta de probabilidade [45]. Assim, a partir de uma regressão linear, uma representação simples da curva PEV foi obtida e pôde ser facilmente manipulada e extrapolada, pois exige apenas os coeficientes linear e angular da regressão. Além disso, o formato sigmoidal típico da curva PEV pode ser recuperado, pela conversão dos pontos da carta de probabilidade para um gráfico XY linear.

As curvas PEV foram fornecidas como com conjunto de 29 pares de pontos de rendimento em volume acumulado e temperatura, indo desde o rendimento de metano até o rendimento do resíduo final à temperatura de 750°C. Os dados relativos às temperaturas acima de 565 °C foram obtidos por extrapolação.

As densidades das amostras foram determinadas utilizando o procedimento descrito em 3.3.1.2.

4.3. OBTENÇÃO DOS ESPECTROS NIR

4.3.1. INSTRUMENTOS UTILIZADOS

Para a obtenção dos espectros NIR foram utilizados os instrumentos descritos a seguir.

- Instrumento 1 - Espectrômetro NIR com Transformada de Fourier (FT-NIR) Bomem modelo MB-160, equipado com fonte de tungstênio, detetor de InAs, ótica de CaF₂ e sondas de transmitância e transflectância com cabo de fibra ótica, conforme a figura 19 mostra.

- Instrumento 2 - Espectrômetro NIR com Transformada de Fourier (FT-NIR) Bomem, modelo MB-160, equipado com fonte de tungstênio, detetor DTGS, ótica de CaF₂ e cela de transmitância com caminho ótico de 0,5 mm, conforme exibido na figura 20.



Figura 19. Instrumento 1 (com detalhe da sonda de transfectância)



Figura 20. Instrumento 2 (com detalhe da cela de transmitância)

Foram obtidos espectros de absorvância no intervalo de 10.000 cm^{-1} a 4.000 cm^{-1} , através da média de 128 varreduras, com resolução de 8 cm^{-1} , utilizando como espectro de referência o ar ambiente. A temperatura do laboratório durante a coleta dos espectros foi mantida na faixa de 22 a 24°C . A exatidão da medida espectral em termos de comprimento de onda foi assegurada através da correção em $4667,24\text{ cm}^{-1}$ utilizando-se tolueno grau espectroscópico como padrão.

4.3.2. ESPECTROS OBTIDOS

Para determinar o caminho ótico mais adequado, uma amostra, escolhida aleatoriamente, foi analisada no Instrumento 1 através do uso da sonda de transmitância com caminho ótico efetivo fixo de 10 mm e da sonda de transflectância com caminhos óticos efetivos ajustados para 8, 6 e 2 mm.

Todos os espectros obtidos apresentaram elevada absorbância (acima de 1), mesmo com o uso da sonda de transflectância com o menor caminho ótico disponível (2 mm). Outras amostras foram analisadas com essa configuração com resultados semelhantes, conforme ilustrado através dos espectros apresentados na figura 21.

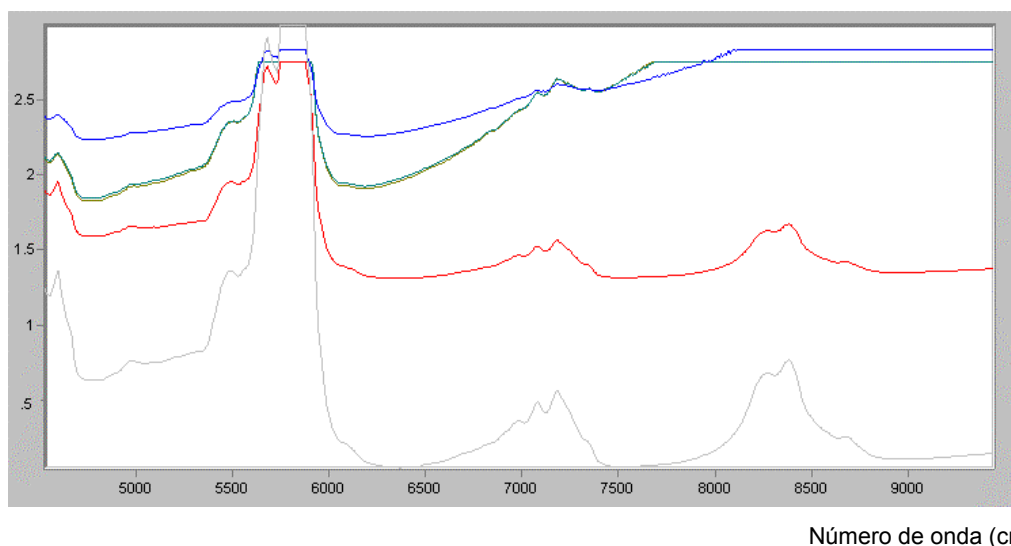


Figura 21. Espectros de absorbância de quatro amostras de petróleo obtidos com sonda de transflectância com caminho ótico de 2 mm no Instrumento 1

A figura 22 apresenta alguns espectros obtidos com o Instrumento 2, por meio de uma cela de transmitância de fluoreto de cálcio, de caminho ótico de 0,5 mm. Os espectros obtidos com essa configuração apresentaram uma absorbância satisfatória, proporcionando uma relação sinal-ruído adequada.

O incremento exponencial da linha de base observado no intervalo de 10.000 cm⁻¹ a 6.000 cm⁻¹ deve-se provavelmente à presença de asfaltenos [33], grandes moléculas que agem como partículas que espalham o feixe de luz.

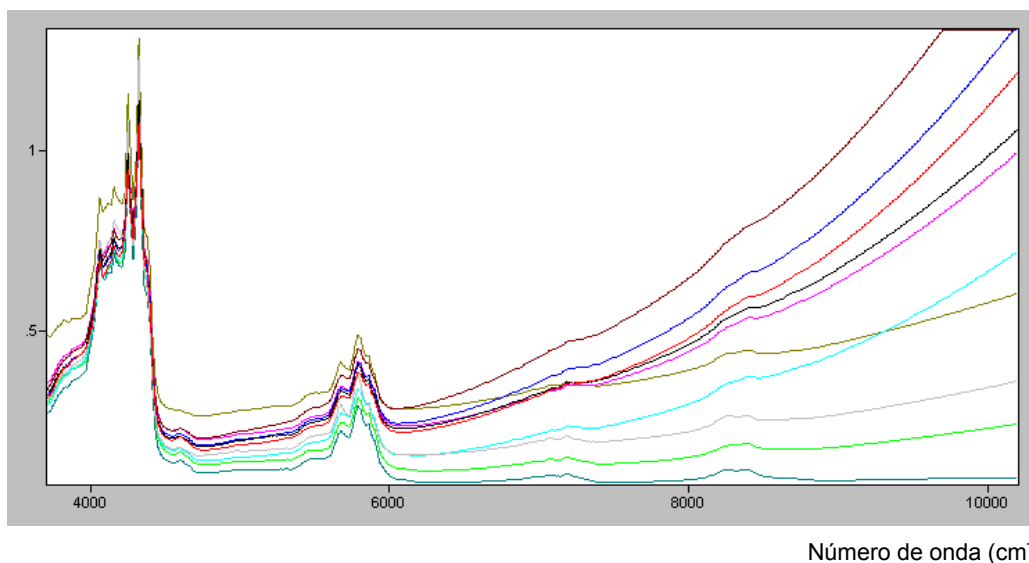


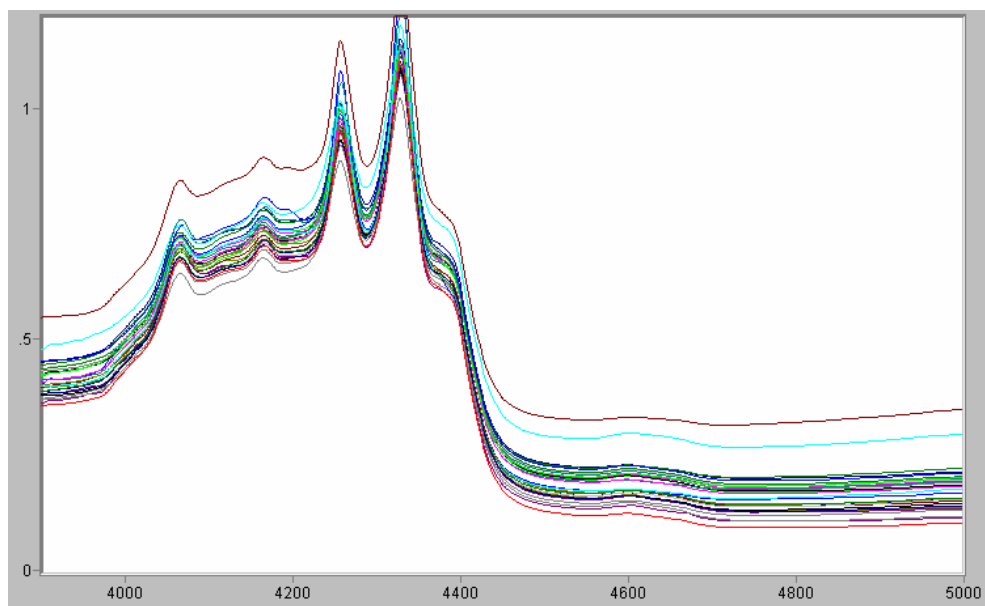
Figura 22. Espectros de absorvância de algumas amostras de petróleo obtidos através do Instrumento 2, com cela de transmitância de caminho ótico de 0,5 mm.

Na figura 22, podem ser observadas bandas de absorção correspondentes às seguintes vibrações:

- Combinações de vibrações C-H, no intervalo aproximado de 4.500 a 4.000 cm^{-1} ;
- Primeiro sobretom de vibrações C-H, no intervalo aproximado de 6.250 a 5.500 cm^{-1} ;
- Combinações de vibrações C-H, no intervalo aproximado de 7.700 a 7.000 cm^{-1} ;
- Segundo sobretom de vibrações C-H, no intervalo aproximado de 9.100 a 7.700 cm^{-1} ;

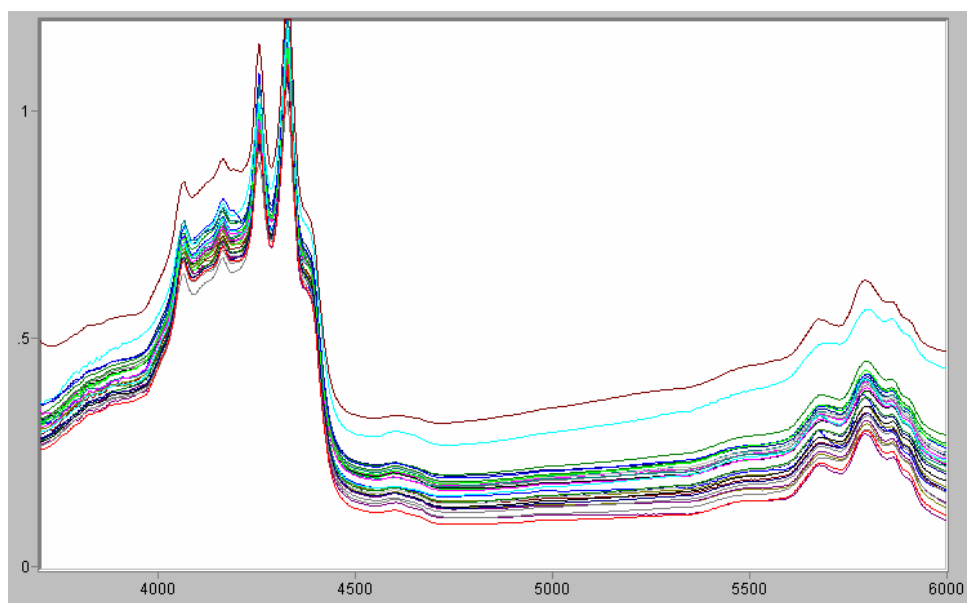
4.4. DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS DE CALIBRAÇÃO

Três intervalos espectrais foram escolhidos para o desenvolvimento das calibrações: 5.000 a 3.900 cm^{-1} , 6.000 a 3.700 cm^{-1} e 9.000 a 3.700 cm^{-1} . Este último com a intenção de avaliar a influência da informação relativa à presença de asfaltenos (caracterizada pelo desvio da linha de base a partir de 6.300 cm^{-1}) no desenvolvimento das calibrações. As figuras 23 a 25 mostram os intervalos selecionados.



Número de onda (cm⁻¹)

Figura 23. Espectros de 27 amostras de petróleo obtidos no intervalo de 5.000 a 3.900 cm⁻¹. Cella de 0,5 mm de caminho ótico. Medidas de absorbância.



Número de onda (cm⁻¹)

Figura 24. Espectros de 27 amostras de petróleo obtidos no intervalo de 6.000 a 3.700 cm⁻¹. Cella de 0,5 mm de caminho ótico. Medidas de absorbância.

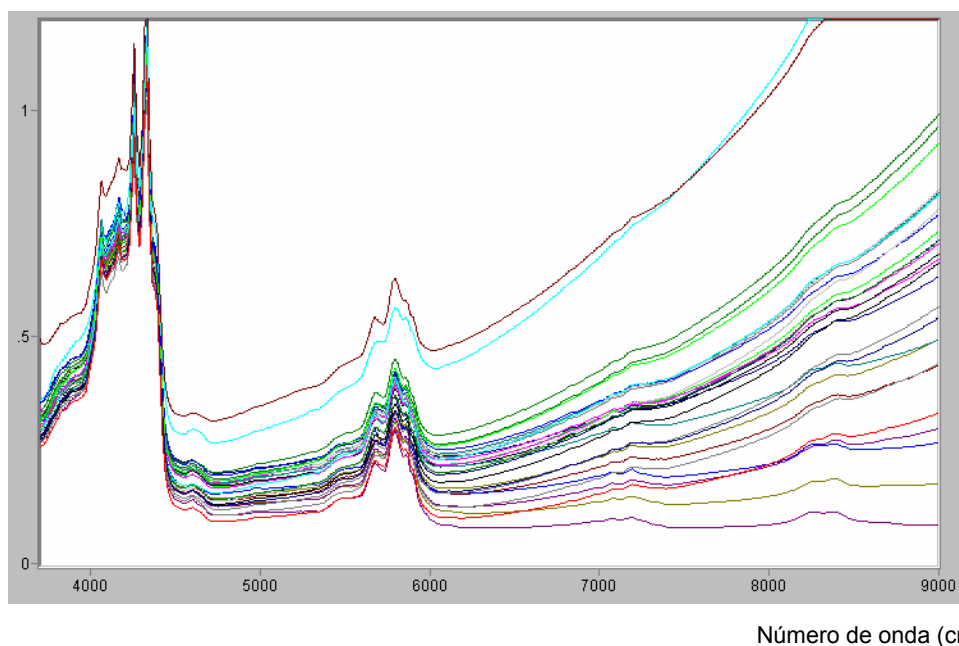


Figura 25. Espectros de 27 amostras de petróleo obtidos no intervalo de 9.000 a 3.700 cm^{-1} . Cella de 0,5 mm de caminho ótico. Medidas de absorbância.

As curvas PEV foram representadas pelos percentuais destilados nas temperaturas de 50 a 750°C, correspondendo a 21 pontos. Foram desprezados o intervalo inicial e o resíduo da destilação.

A partir dos espectros selecionados, foram desenvolvidos modelos utilizando duas técnicas de calibração multivariada: Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS) e Redes Neurais Artificiais (ANN).

Vinte e duas amostras de cargas da unidade de destilação da REVAP foram escolhidas para formar um conjunto de validação externa. Tais amostras, selecionadas de maneira a representar uma faixa abrangente das curvas PEV, não foram utilizadas no desenvolvimento das calibrações, mas serviram unicamente para avaliar os modelos gerados. As curvas PEV das amostras do conjunto de validação encontram-se no Apêndice A1.

4.4.1. PRÉ-TRATAMENTO DOS DADOS ESPECTRAIS

Como tratamento preliminar foi feita uma correção de linha de base, tomando como referência a absorvância em 4.780 cm^{-1} , ou seja, para todos os pontos de cada um dos espectros, foi subtraído o valor da sua absorvância a esse número de onda.

Para evitar eventuais erros de medição devido a diferenças de caminho ótico das celas de transmitância utilizadas ou alterações de densidade das amostras devido a variações de temperatura foi realizado também um procedimento de normalização espectral.

Através desse procedimento, cada espectro foi corrigido conforme equação a seguir [47].

$$\overline{S_c} = \frac{\overline{S}}{\sum_{i=\text{início}}^{\text{fim}} S_i'} \quad (14)$$

Onde: $\overline{S_c}$ é o espectro corrigido, $\overline{S}$ é o espectro original e S_i' é o valor de absorvância do i-ésimo ponto do espectro original. *Início* e *fim* definem o intervalo espectral utilizado como referência para a correção. Os valores utilizados foram: *início* = 4.000 cm^{-1} e *fim* = 4.800 cm^{-1} .

4.4.2. CALIBRAÇÃO POR MÍNIMOS QUADRADOS PARCIAIS (PLS)

Para cada ponto da curva PEV foi desenvolvido um modelo de calibração independente, ou seja, foram geradas 21 calibrações para representar a curva PEV, além da calibração para a densidade grau API.

Os dados espectrais pré-processados, os valores de volume acumulado para cada temperatura da curva PEV e as densidades foram introduzidos no programa *Pirouette* (Infometrix, Inc.) para o desenvolvimento das calibrações por PLS. Previamente à calibração, foi utilizado o processamento de centralização na média.

Para auxiliar na definição do número de fatores foi utilizada a validação cruzada, removendo uma amostra por vez. O número de fatores escolhido para cada calibração foi o menor possível que proporcionasse o menor erro padrão de validação (SEV).

Os pontos discrepantes foram identificados e removidos através da observação dos gráficos de Resíduos versus “*Leverage*”. Os dados originais foram revistos para todas as amostras que apresentaram alto resíduo e alta “*Leverage*”, ou seja, amostras influentes na calibração, mas com erros significativos nos valores previstos. As amostras cujos dados não puderam ser corrigidos foram removidas do conjunto de calibração como pontos discrepantes (anômalos).

4.4.3. CALIBRAÇÃO POR REDES NEURAIS ARTIFICIAIS (ANN)

Da mesma maneira como nas calibrações por PLS, também foi desenvolvido um modelo de calibração independente para cada ponto da curva PEV, além da calibração para a densidade grau API. Entretanto, as variáveis espectrais utilizadas não foram os valores de absorbância a cada comprimento de onda, mas os valores dos escores obtidos por análise PCA para cada amostra do conjunto de calibração, como descrito por Despagne e Massart [14].

A matriz de dados espectrais foi decomposta numa nova matriz de fatores através da técnica de Análise de Componentes Principais (PCA) utilizando o software Pirouette (Infometrix Inc.). Por meio do exame dos gráficos dos escores dos primeiros componentes principais, foram identificados possíveis pontos discrepantes. Essas amostras não foram eliminadas, mas foram marcadas para observações posteriores, durante o processo de calibração não-linear por ANN.

As amostras disponíveis para calibração foram alocadas nos conjuntos de treinamento e monitoramento, na proporção de 2:1, respectivamente. A distribuição das amostras foi feita com o auxílio dos gráficos de escores dos dois primeiros componentes principais do PCA, de forma que os dois conjuntos tivessem uma distribuição equivalente de amostras.

Uma nova análise PCA foi feita exclusivamente com o conjunto de treinamento, onde foi obtida a matriz de escores das amostras desse conjunto. O modelo PCA criado foi utilizado para o cálculo dos escores dos conjuntos de monitoramento e validação.

A partir desta etapa, as variáveis espectrais passaram a ser representadas pelos escores do PCA para os três conjuntos. Isso possibilitou a compressão de dados, reduzindo significativamente o número de variáveis. Foram utilizados os escores dos 15 primeiros componentes principais.

A seguir, os escores foram escalados, utilizando o escalamento min-max, para adequar os dados à faixa de -1 a +1, adequada para a entrada na função de transferência sigmoidal.

Os dados espectrais, representados pelos escores dos 15 primeiros componentes principais da análise PCA, juntamente com os pontos da curva PEV foram inseridos no programa Trajan Neural Networks, para o desenvolvimento das calibrações por ANN. Foram utilizadas redes com três camadas (conforme figura 6), com funções de transferência sigmoidal, na camada interna, e linear, na camada de saída. A seleção dos parâmetros de entrada, a determinação do número ótimo de nós de cada camada da rede e o cálculo dos pesos foram realizados pelo programa, de forma automática.

4.4.4. CALIBRAÇÃO POR REDES NEURAIIS ARTIFICIAIS (ANN) A PARTIR DA EQUAÇÃO POLINOMIAL DA CURVA PEV

Visto que a curva PEV é constituída por um grande número de variáveis, procurou-se reduzir esse número para facilitar a calibração. Para isso, primeiramente as curvas PEV foram tratadas matematicamente, de modo que pudessem ser descritas por uma equação que calcula o volume destilado acumulado (%) em função da temperatura do vapor (°C).

A função utilizada para descrever a curva PEV foi uma função polinomial de terceira ordem. As curvas foram tratadas de modo a se obter os coeficientes da equação polinomial para cada amostra. Desta forma, cada curva PEV foi descrita através dos coeficientes a, b, c e d, conforme equação a seguir (onde T é a temperatura em °C).

$$\% \text{ vol. acumulado} = a.10^{-7}T^3 + b. 10^{-4}T^2 + c. 10^{-2}T + d \quad (15)$$

Assim, as variáveis originais (frações volumétricas destiladas a cada intervalo de temperatura) foram substituídas pelos coeficientes da equação polinomial (a, b, c, e d) no desenvolvimento das calibrações. Esse procedimento possibilitou a redução do número de variáveis originais de 23 (incluindo os volumes destilados no intervalo de temperaturas de 28°C a 750°C) para 4 variáveis, visando a simplificação do processo de calibração.

A matriz de dados espectrais foi decomposta numa nova matriz de componentes principais através da técnica de Análise de Componentes Principais (PCA), da maneira descrita anteriormente. Foram utilizados os espectros NIR coletados no intervalo de 5.000 a 3.900 cm⁻¹.

As variáveis espectrais, representadas pelos escores dos primeiros nove componentes principais da análise PCA (após tratamento descrito anteriormente), foram reunidas aos dados da curva PEV, representados pelos coeficientes da equação polinomial de terceira ordem, para calibração por ANN através do programa *Trajan Neural Networks*. A configuração da rede e a seleção dos parâmetros de entrada foram determinadas pelo programa.

A figura 26 apresenta, de forma esquemática, o procedimento utilizado no desenvolvimento dessas calibrações.

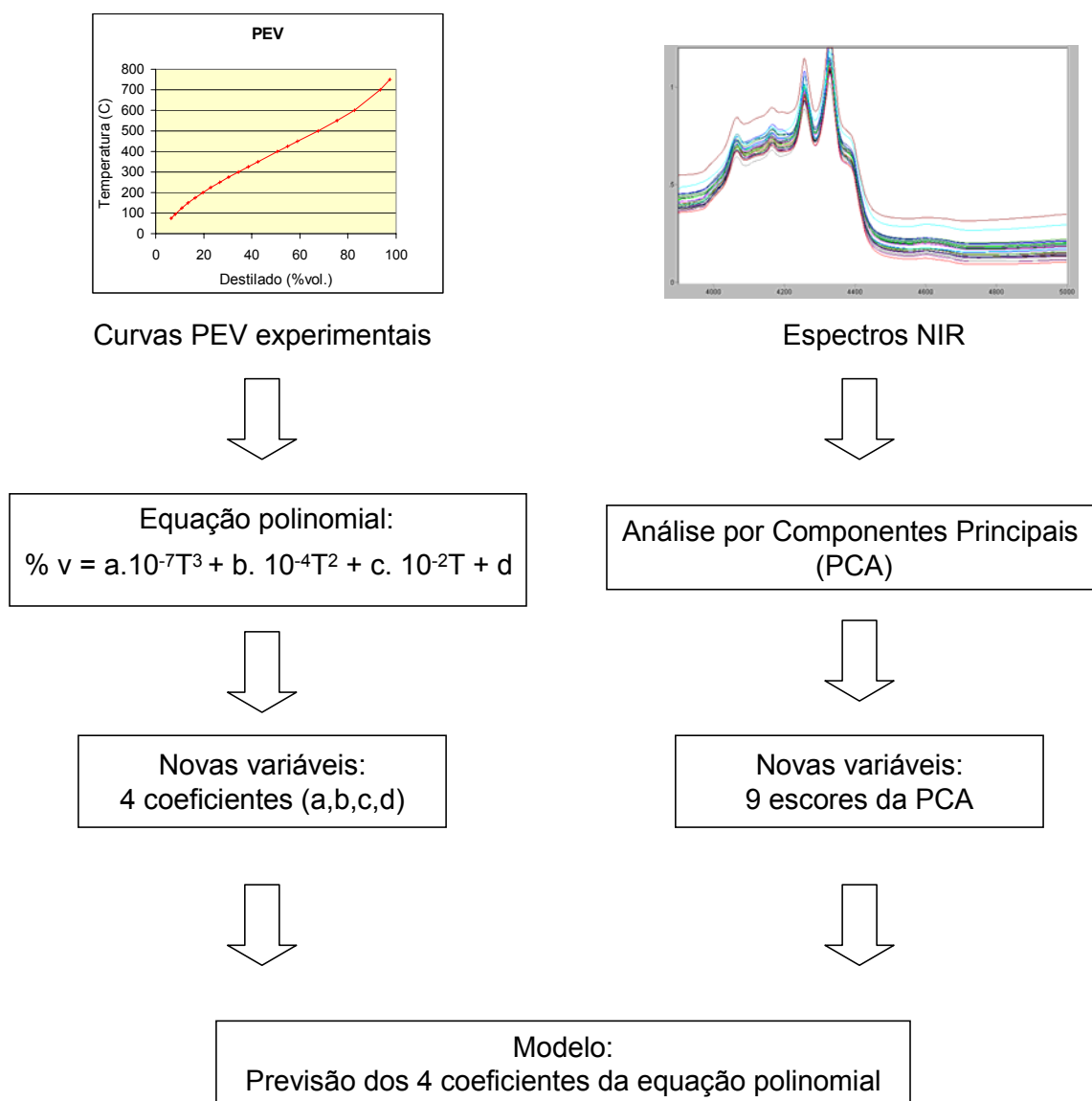


Figura 26. Diagrama esquemático do procedimento utilizado para calibração por ANN dos coeficientes da equação polinomial da curva PEV

4.4.5. PREVISÃO DA CURVA PEV ATRAVÉS DO AJUSTE POLINOMIAL DOS VALORES INDIVIDUAIS PREVISTOS

Após a seleção do modelo que forneceu os melhores resultados para a previsão da curva PEV, foi avaliado o resultado da sua previsão por meio do ajuste polinomial dos pontos individuais previstos.

Para cada amostra do conjunto de validação externa, os valores previstos pelo melhor modelo foram inseridos num gráfico de uma planilha Excel. Foi então adicionada uma linha de tendência para cada amostra, utilizando como regressão a função polinomial de terceira ordem. As equações polinomiais definidas pelas linhas de tendência foram então utilizadas para prever os novos valores dos pontos individuais da curva PEV.

4.5. DETERMINAÇÃO DA PRECISÃO DO MÉTODO

A fim de determinar a precisão do método proposto, três amostras foram selecionadas para um teste de repetitividade. A escolha das amostras foi feita de forma que representassem curvas PEV bem distintas entre si.

Foram tomados dez espectros (sendo cada um a média de 128 varreduras) para cada uma das três amostras. Cada espectro foi obtido utilizando uma alíquota diferente da amostra, ou seja, a cela foi removida, esvaziada e preenchida novamente com outra porção da mesma amostra. Os resultados de densidade grau API e dos pontos da curva PEV foram obtidos usando o modelo PLS-5000 para cada espectro obtido.

Foram então calculados a variação, o desvio padrão e a repetitividade para cada variável prevista. A repetitividade foi calculada conforme metodologia da ASTM [46], de acordo com a equação abaixo:

$$r = 1,96\sqrt{2}S \quad (16)$$

Onde:

S = desvio padrão dos valores obtidos para cada variável para as replicatas

5. RESULTADOS

Os resultados foram avaliados através de um conjunto de validação externa, composto por 22 amostras (veja item 6). Para o cálculo do erro de previsão, foi utilizado o parâmetro RMSEP (do inglês, Root Mean Square Error of Prediction), definido pela seguinte expressão [47]:

$$\text{RMSEP} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N_p} (\hat{y}_i - y_i)^2 / N_p} \quad (17)$$

Onde:

$\hat{y}_i$ = valor previsto da propriedade para a i-ésima amostra do conjunto de validação

y_i = valor da propriedade determinado através do método de referência para a i-ésima amostra do conjunto de validação

N_p = número de amostras do conjunto de validação (22 amostras)

A seguinte nomenclatura é utilizada na apresentação dos resultados deste trabalho:

- PLS-5000 - calibrações por PLS utilizando intervalo espectral de 5.000 a 3.900 cm^{-1}
- RN-5000 – calibrações por ANN utilizando intervalo espectral de 5.000 a 3.900 cm^{-1}
- PLS-6000 - calibrações por PLS utilizando intervalo espectral de 6.000 a 3.700 cm^{-1}
- RN-6000 – calibrações por ANN utilizando intervalo espectral de 6.000 a 3.700 cm^{-1}
- PLS-9000 - calibrações por PLS utilizando intervalo espectral de 9.000 a 3.700 cm^{-1}
- RN-9000 – calibrações por ANN utilizando intervalo espectral de 9.000 a 3.700 cm^{-1}
- PLS-5000P - calibrações por PLS utilizando intervalo espectral de 5.000 a 3.900 cm^{-1} , por meio do ajuste polinomial dos valores individuais previstos.

Os valores previstos por tais modelos para o conjunto de validação encontram-se nos Apêndices A2 a A8.

5.1. CALIBRAÇÕES POR PLS E ANN PARA CURVA PEV E DENSIDADE GRAU API

As figuras 27 a 36, mostradas a seguir, apresentam as curvas PEV previstas para algumas amostras do conjunto de validação utilizando os modelos desenvolvidos por PLS e ANN com os diferentes intervalos espectrais utilizados. Também são apresentados os resíduos para melhor visualização das diferenças no caso das previsões das curvas PEV.

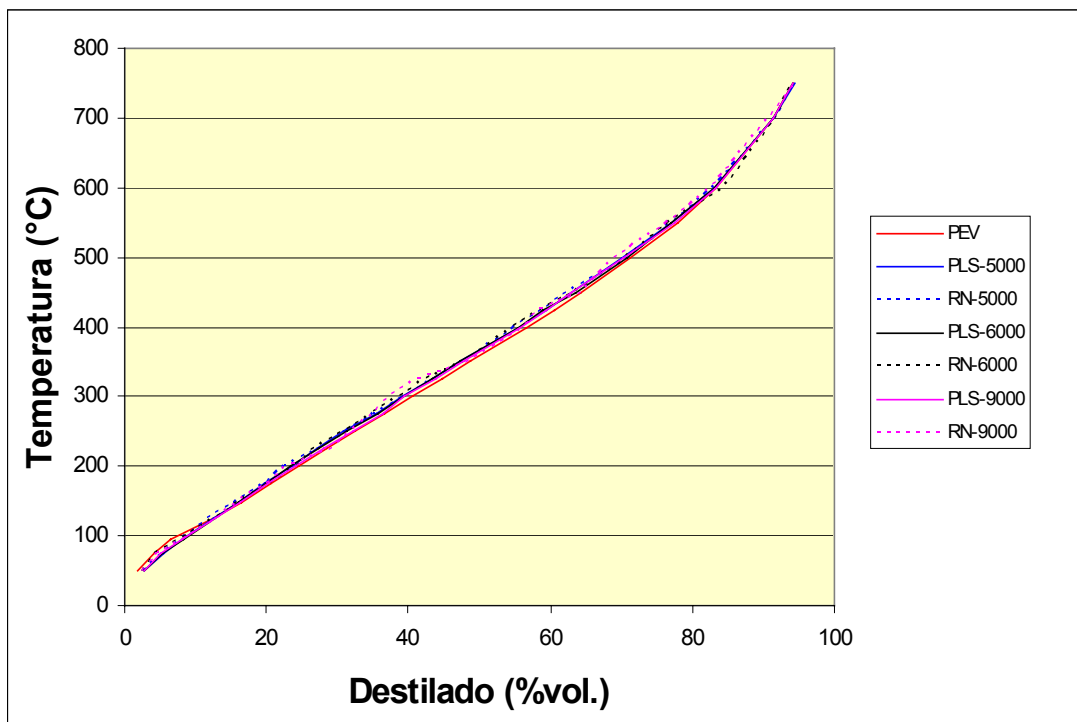


Figura 27. Curvas PEV: real e previstas pelos modelos – amostra PBP11708

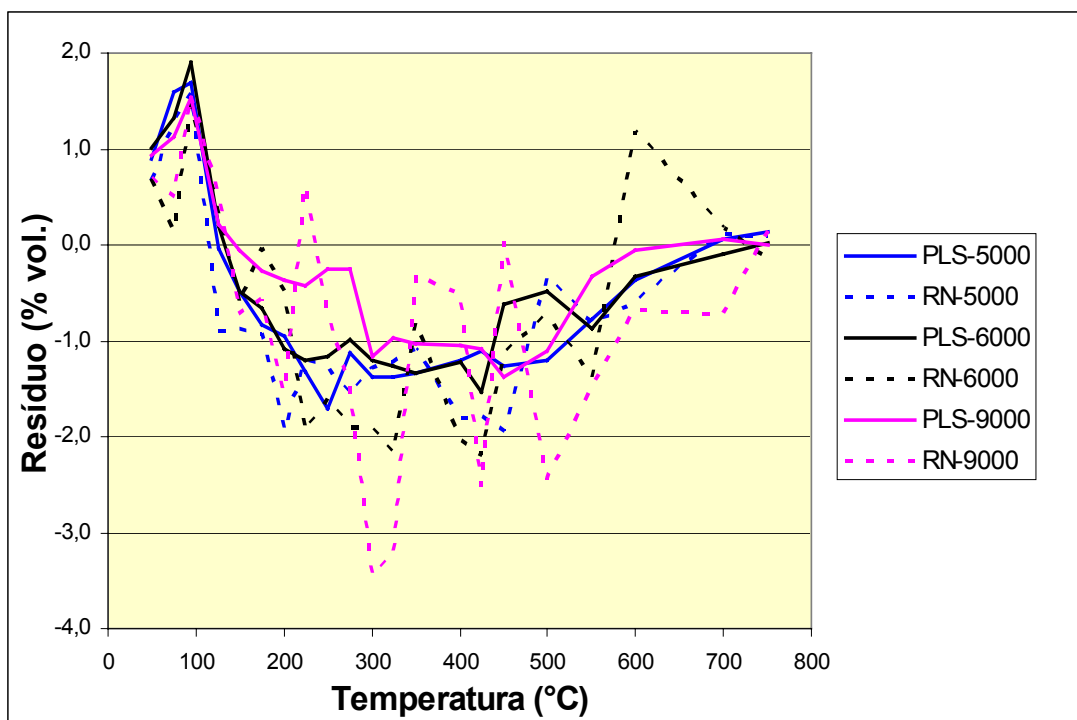


Figura 28. Resíduos apresentados pelos modelos desenvolvidos – amostra PBP11708

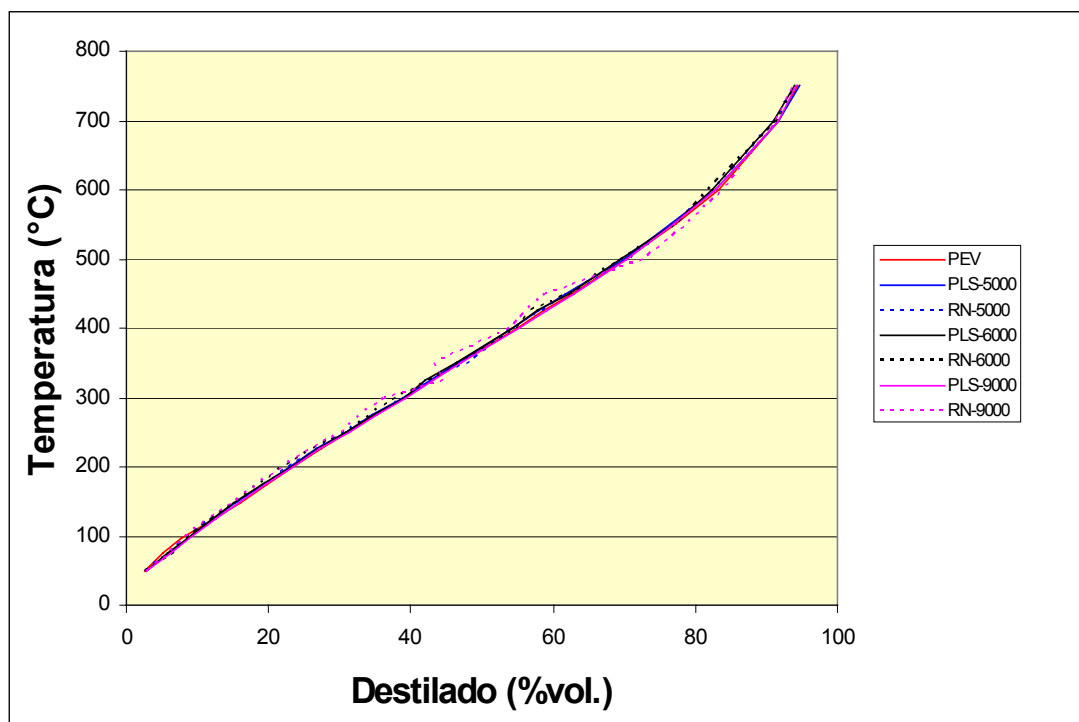


Figura 29. Curvas PEV: real e previstas pelos modelos – amostra PBP12206

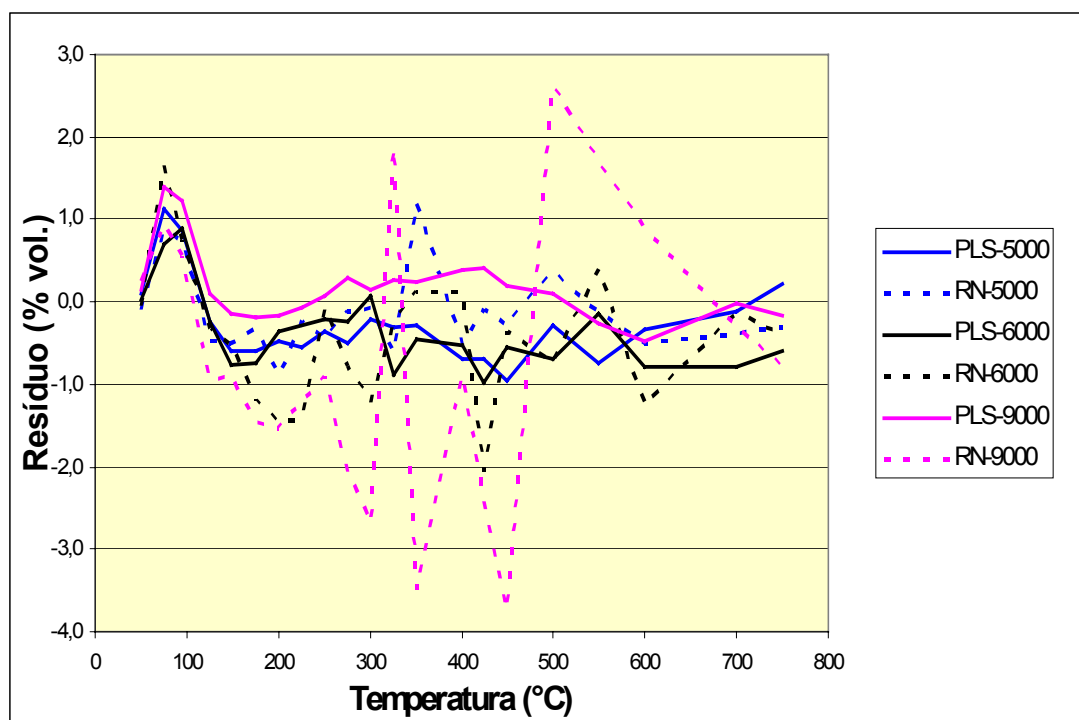


Figura 30. Resíduos apresentados pelos modelos desenvolvidos – amostra PBP12206

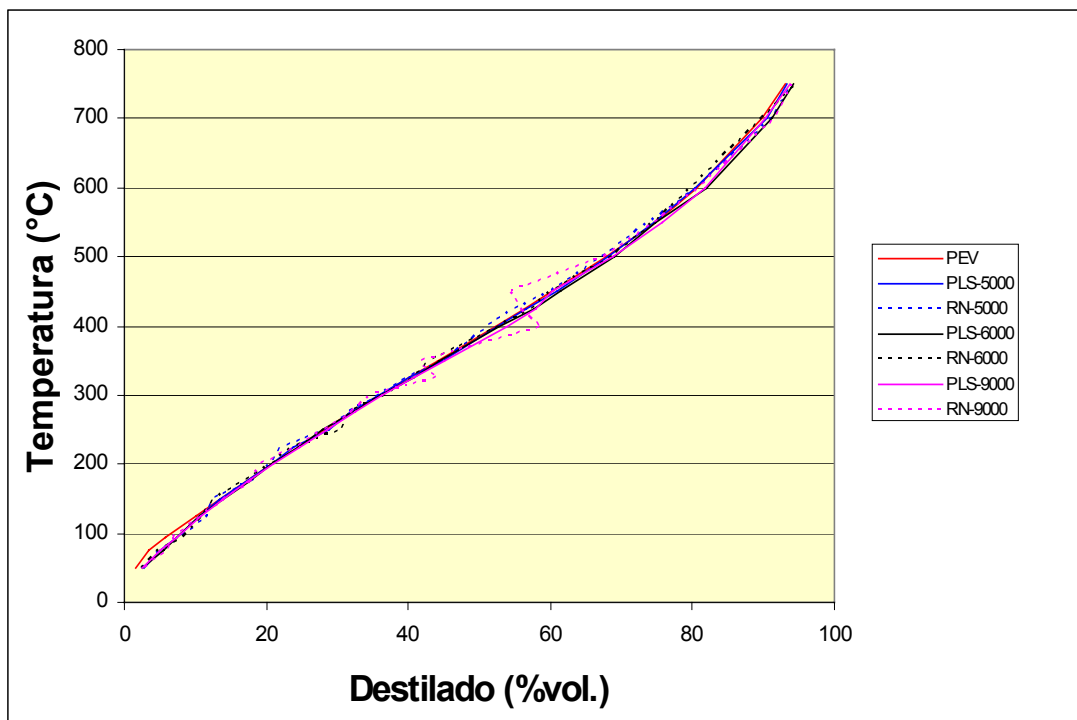


Figura 31. Curvas PEV: real e previstas pelos modelos – amostra PBP12478

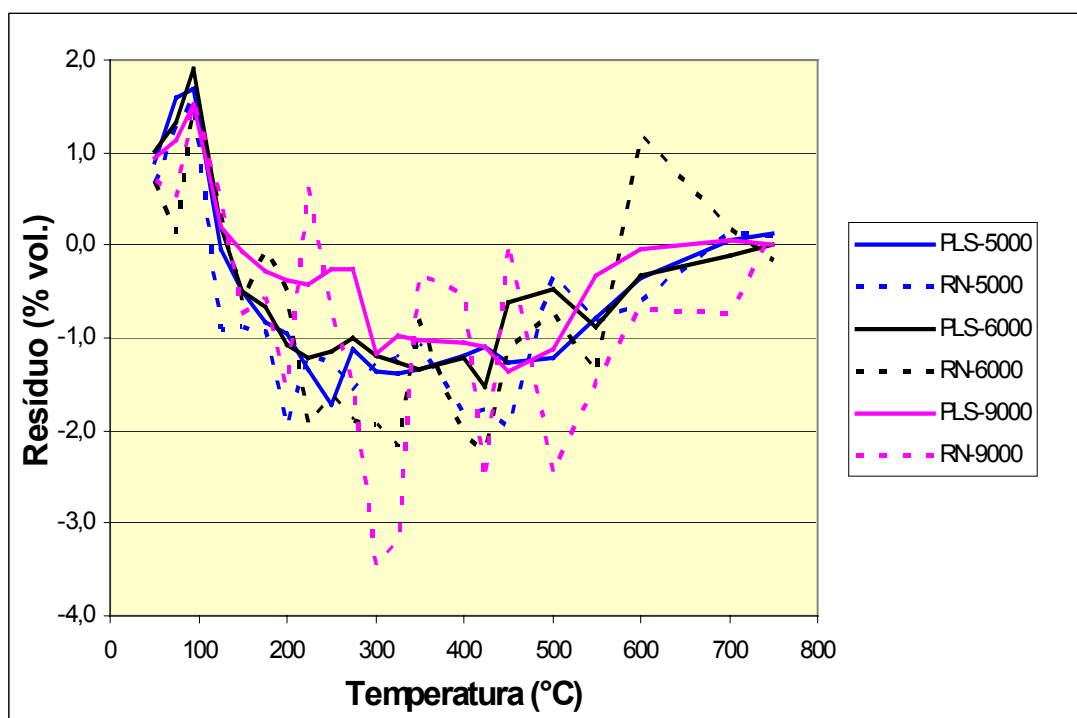


Figura 32. Resíduos apresentados pelos modelos desenvolvidos – amostra PBP12478

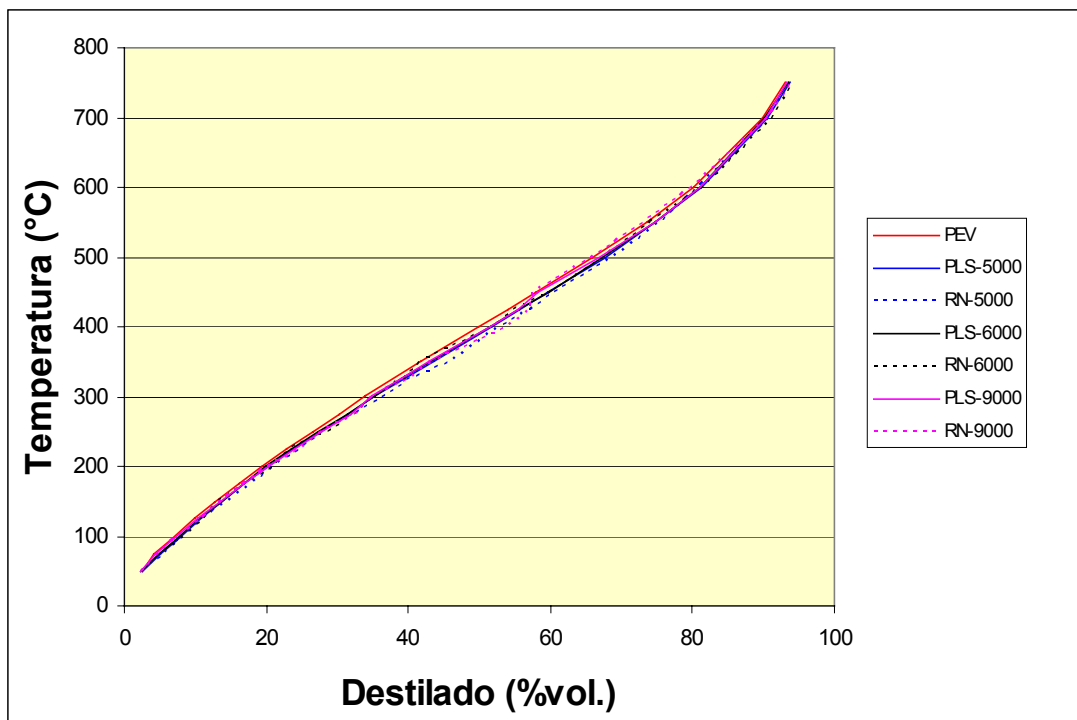


Figura 33. Curvas PEV: real e previstas pelos modelos – amostra PBP12214

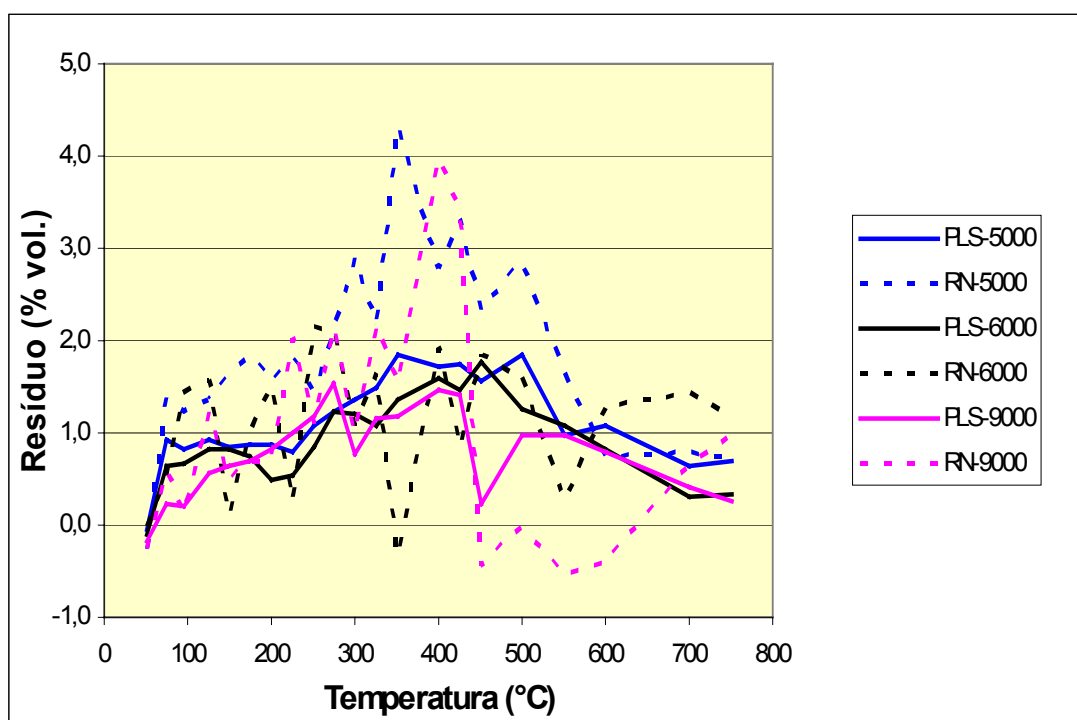


Figura 34. Resíduos apresentados pelos modelos desenvolvidos – amostra PBP12214

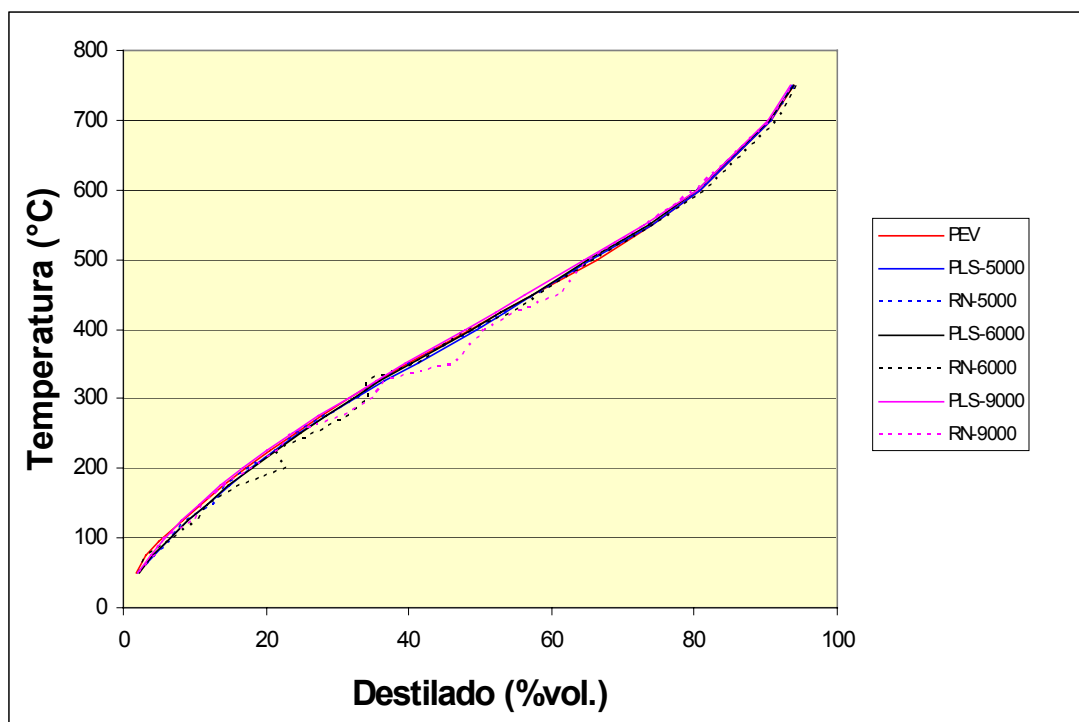


Figura 35. Curvas PEV: real e previstas pelos modelos – amostra PBP11697

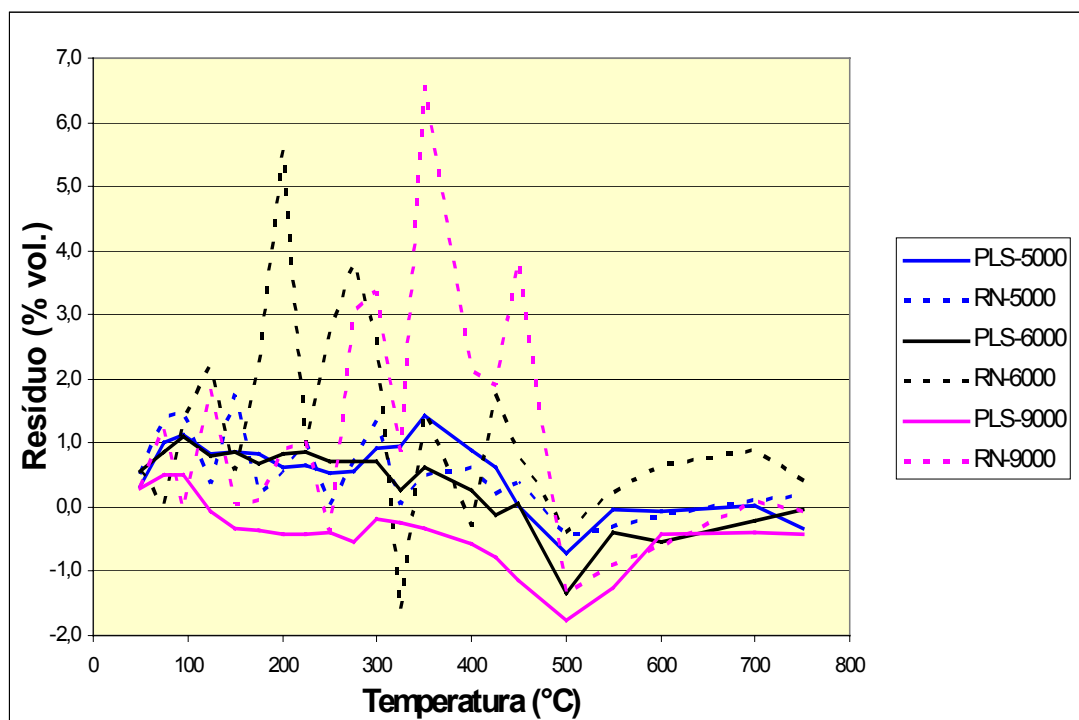


Figura 36. Resíduos apresentados pelos modelos desenvolvidos – amostra PBP11697

A tabela 10 e as figuras 37 e 38 mostram os valores de RMSEP para todos os modelos desenvolvidos. Os números em vermelho na tabela representam os modelos que apresentaram os menores valores de RMSEP.

Tabela 10. Valores de RMSEP (%v) para os modelos desenvolvidos

	PLS-5000	RN-5000	PLS-6000	RN-6000	PLS-9000	RN-9000
API	0,25	0,42	0,37	0,95	0,44	1,08
50°C	0,59	0,73	0,56	0,65	0,58	0,48
75°C	1,31	1,34	1,19	0,98	1,15	1,28
95°C	1,38	1,36	1,39	1,36	1,34	1,06
125°C	0,98	1,39	0,97	1,50	1,00	1,26
149°C	0,86	1,19	0,97	0,97	1,04	0,87
175°C	0,95	0,93	0,96	1,94	1,10	0,90
200°C	0,83	1,26	1,08	2,34	1,21	1,11
225°C	0,93	1,21	1,12	1,60	1,33	1,46
250°C	1,07	1,12	1,13	1,93	1,54	1,22
275°C	1,07	1,26	1,23	2,27	1,80	1,80
300°C	1,23	1,50	1,27	1,84	1,30	2,52
325°C	1,26	1,40	1,27	1,85	1,49	2,35
350°C	1,37	1,71	1,26	1,28	1,47	2,48
400°C	1,27	1,37	1,26	1,51	1,44	2,89
425°C	1,22	1,41	1,25	1,40	1,35	2,53
450°C	1,09	1,29	1,26	1,24	1,09	2,69
500°C	1,14	1,69	1,22	1,29	1,31	1,56
550°C	1,22	1,24	1,21	1,34	1,27	1,31
600°C	1,34	1,58	1,34	1,72	1,30	1,30
700°C	1,26	1,58	1,32	1,49	1,38	1,38
750°C	1,35	1,25	1,22	1,36	1,39	1,30
Média PEV	1,13	1,32	1,17	1,52	1,28	1,61

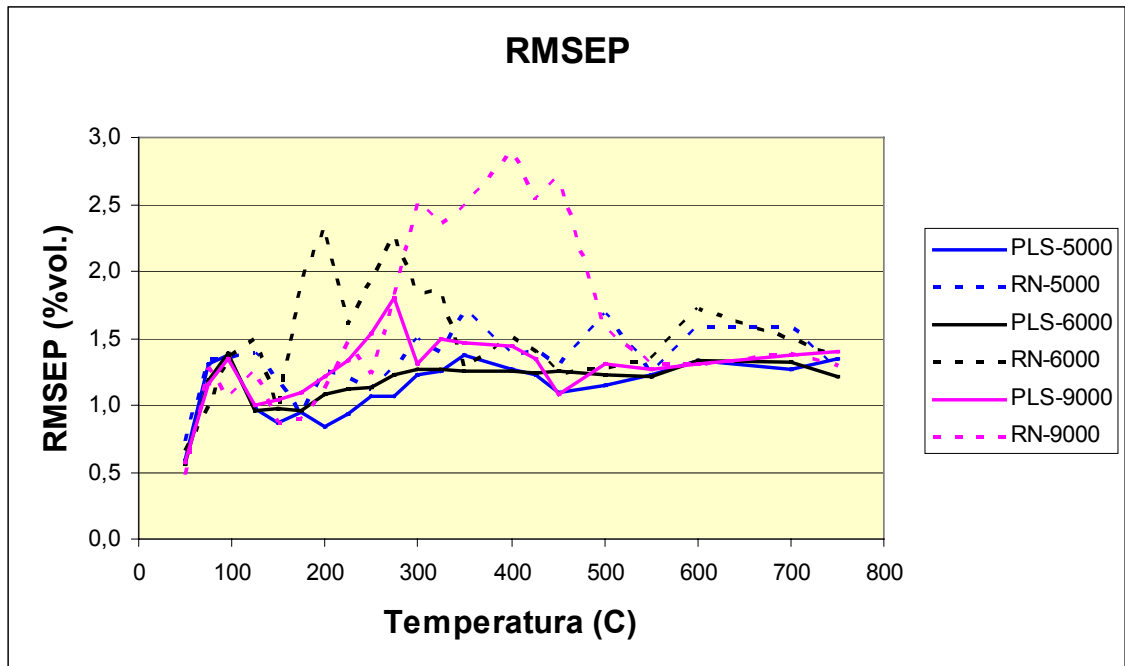


Figura 37. Valores de RMSEP para os modelos desenvolvidos para a previsão da curva PEV

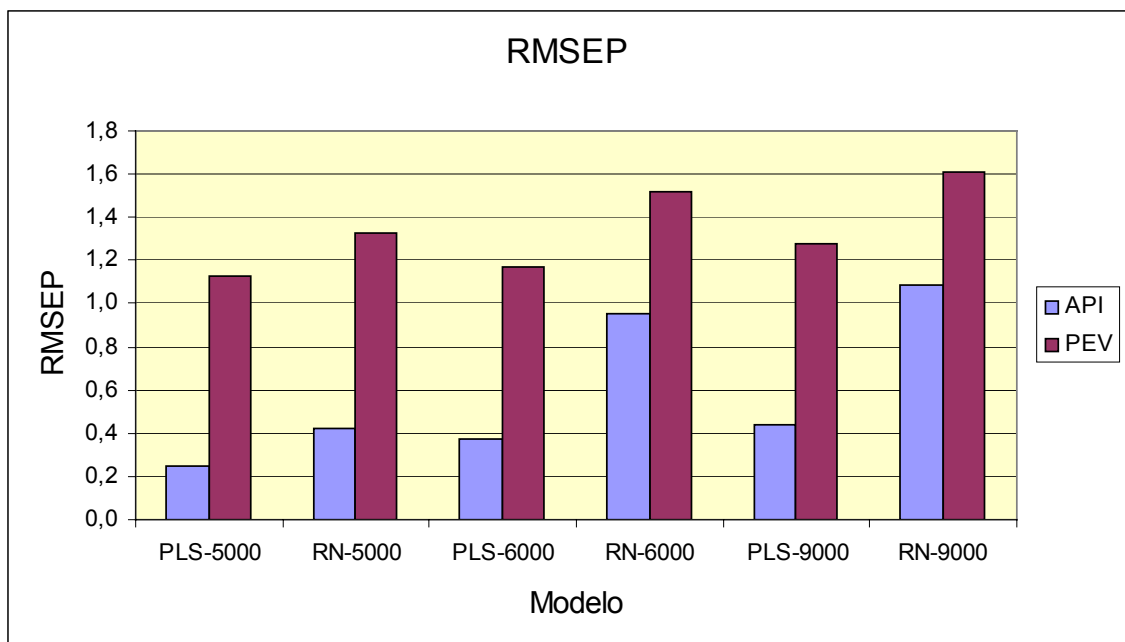


Figura 38. Valores de RMSEP médios para os modelos desenvolvidos para a previsão da curva PEV (em % vol.) e da densidade (em °API)

Os dados apresentados sugerem que o modelo que fornece os melhores resultados, ou seja, menores valores de RMSEP, é o modelo desenvolvido por PLS utilizando o intervalo espectral de 5.000 a 3.900 cm^{-1} . Para confirmar essa conclusão, especialmente para a previsão da curva PEV, foi utilizado o teste estatístico t-pareado. Adotando a hipótese nula de que não existe diferença significativa no RMSEP médio fornecido por dois modelos, o teste avalia se a média das diferenças entre os valores de RMSEP de cada variável modelada difere significativamente de zero [49,50].

Para a avaliação estatística, os resultados de RMSEP do modelo PLS-5000 foram utilizados como referência. Para cada variável (volumes destilados a 50°C, 75°C, etc), foi calculada a diferença entre o RMSEP obtido por esse modelo e o RMSEP obtido por cada um dos demais modelos. Foram computadas a média e o desvio padrão das diferenças para cada modelo testado. O valor de t observado foi calculado conforme a equação a seguir:

$$t_{\text{obs}} = \frac{\bar{x}_d \sqrt{n}}{s_d} \quad (18)$$

Onde:

t_{obs} = valor de t observado

$\bar{x}_d$ = média das diferenças dos valores de RMSEP

s_d = desvio padrão das diferenças dos valores de RMSEP

n = número de amostras (22 amostras)

O valor de t crítico foi obtido através de uma tabela de distribuição t, para um intervalo de confiança de 95%, utilizando (n-1) graus de liberdade. Os valores de t_{obs} foram comparados aos valores de $t_{\text{crítico}}$ para cada modelo. A hipótese nula (de que não existe diferença significativa entre os valores de RMSEP obtidos por dois modelos diferentes) é aceita sempre que o valor de t_{obs} for igual ou menor que o valor de $t_{\text{crítico}}$.

A tabela 11 apresenta os resultados obtidos no teste estatístico. Pode-se observar que apenas o modelo PLS-6000 apresentou resultados equivalentes ao modelo PLS-5000, ou seja, somente neste caso foi aceita a hipótese nula de que não existe diferença significativa no RMSEP médio dos dois modelos.

Tabela 11. Resumo dos resultados dos testes estatísticos para avaliar o desempenho dos modelos desenvolvidos

	RN-5000	PLS-6000	RN-6000	PLS-9000	RN-9000
$\bar{X}_d$	0,195	0,036	0,388	0,151	0,477
S_d	0,168	0,099	0,458	0,203	0,613
t_{obs}	5,314	1,669	3,882	3,403	3,569
t_{crit}	2,086	2,086	2,086	2,086	2,086
t_{obs} menor ou igual a t_{crit} ?	não	sim	não	não	não

As figuras 39 a 45 mostram gráficos de valores medidos versus previstos para a densidade e alguns pontos da curva PEV, utilizando o modelo PLS-5000.

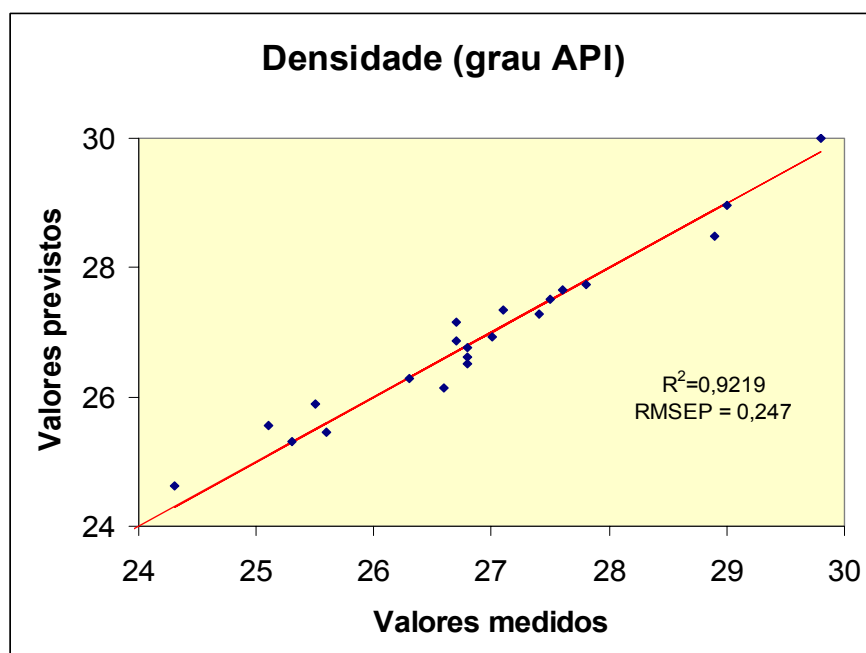


Figura 39. Valores medidos x previstos para a densidade pelo modelo PLS-5000

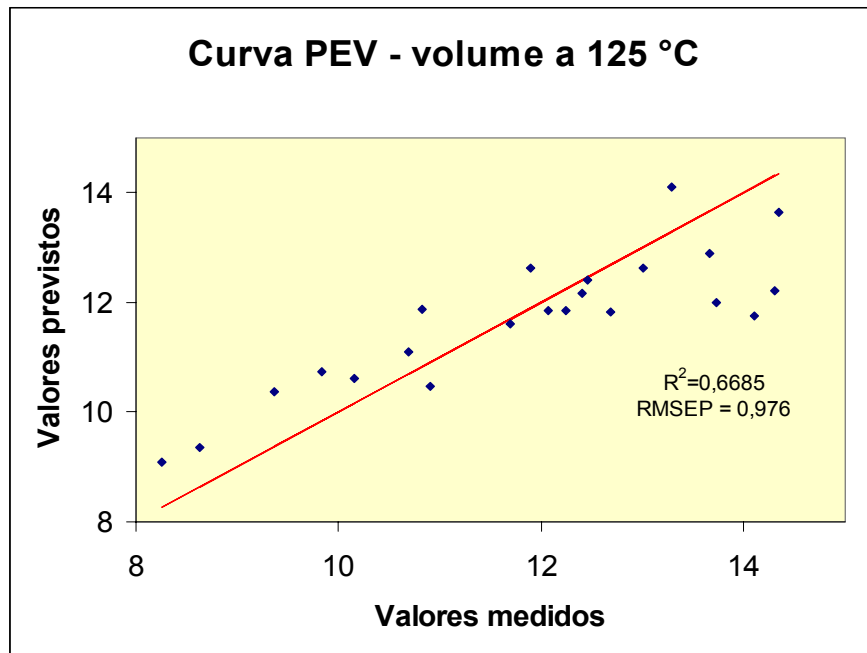


Figura 40. Valores medidos x previstos para o volume destilado a 125°C da curva PEV pelo modelo PLS-5000

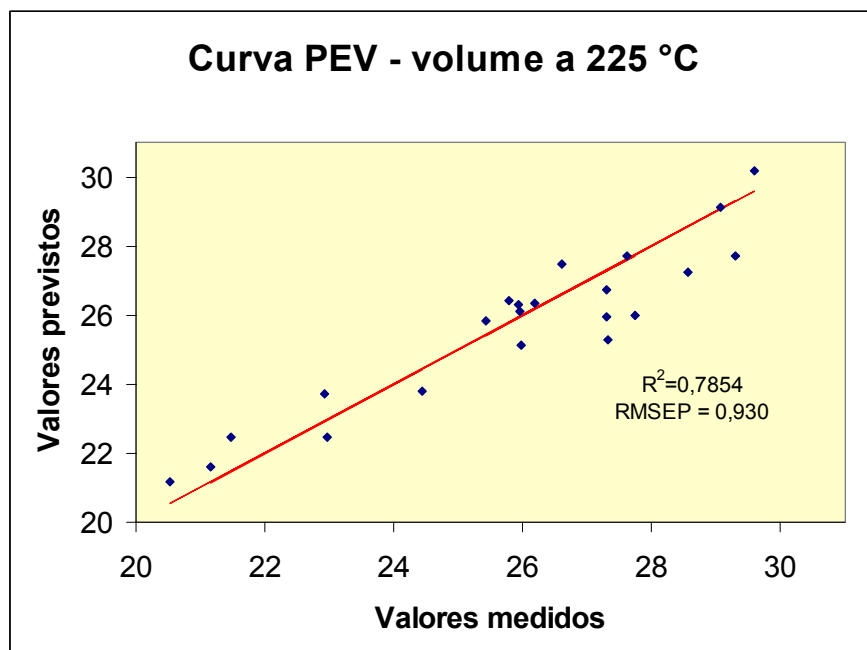


Figura 41. Valores medidos x previstos para o volume destilado a 225°C da curva PEV pelo modelo PLS-5000

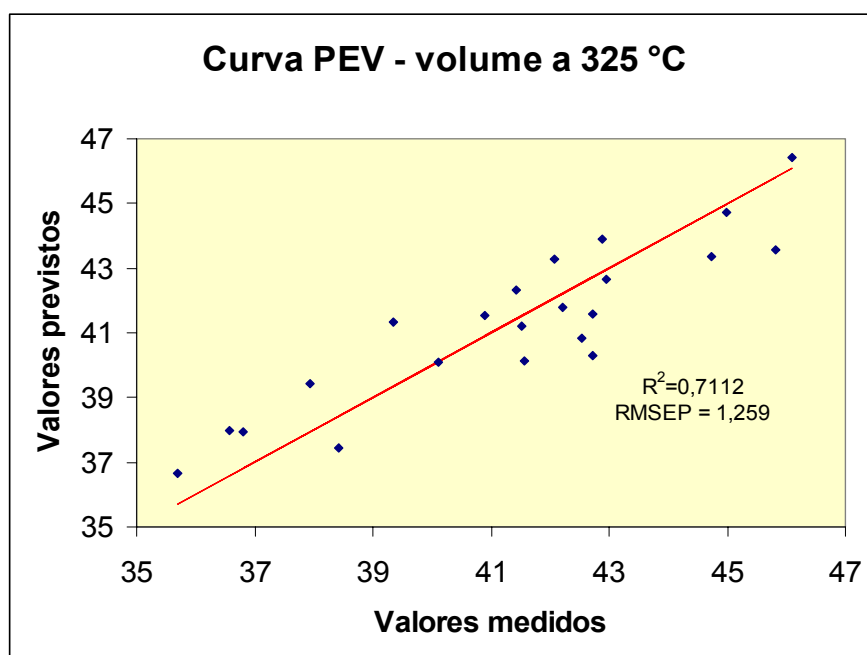


Figura 42. Valores medidos x previstos para o volume destilado a 325°C da curva PEV pelo modelo PLS-5000

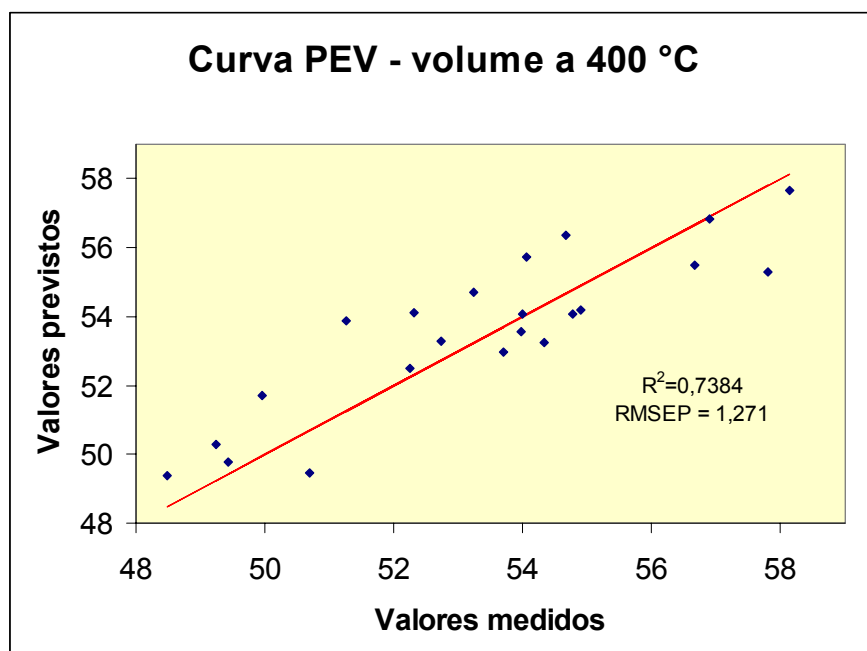


Figura 43. Valores medidos x previstos para o volume destilado a 400°C da curva PEV pelo modelo PLS-5000

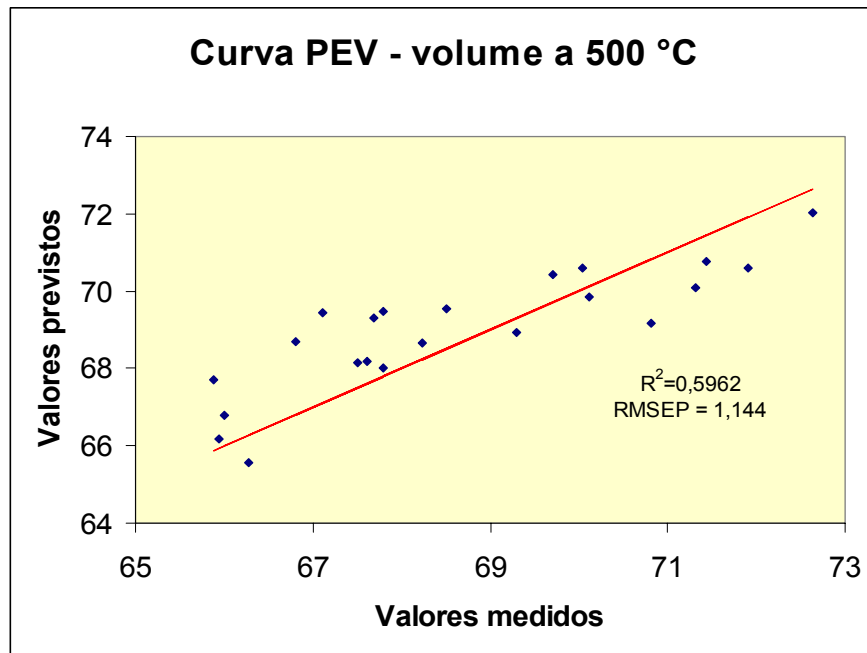


Figura 44. Valores medidos x previstos para o volume destilado a 500°C da curva PEV pelo modelo PLS-5000

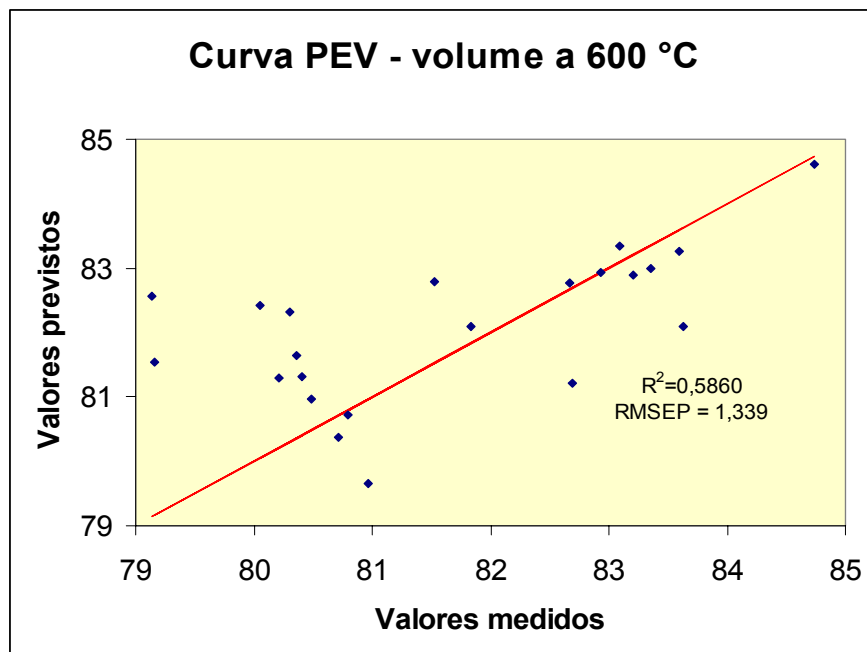


Figura 45. Valores medidos x previstos para o volume destilado a 600°C da curva PEV pelo modelo PLS-5000

5.2. CALIBRAÇÃO POR REDES NEURAIS ARTIFICIAIS (ANN) A PARTIR DA EQUAÇÃO POLINOMIAL DA CURVA PEV

Para a avaliação dos modelos desenvolvidos para a previsão dos coeficientes da equação polinomial da curva PEV, um novo conjunto de validação foi utilizado (veja Apêndice A9). Os espectros das amostras de validação foram decompostos por PCA (conforme modelo estabelecido pelo conjunto de treinamento) para a obtenção dos escores dos 9 componentes principais. Esses valores foram introduzidos no modelo para a previsão dos coeficientes da equação polinomial de terceira ordem.

Aplicando os coeficientes à equação polinomial, foram obtidas as curvas PEV previstas, que foram comparadas às curvas obtidas experimentalmente. Os resultados obtidos para o conjunto de validação encontram-se nos Apêndices A11 e A12. A figura 46 apresenta os valores de RMSEP para cada ponto da curva PEV prevista por ANN para o conjunto de validação.

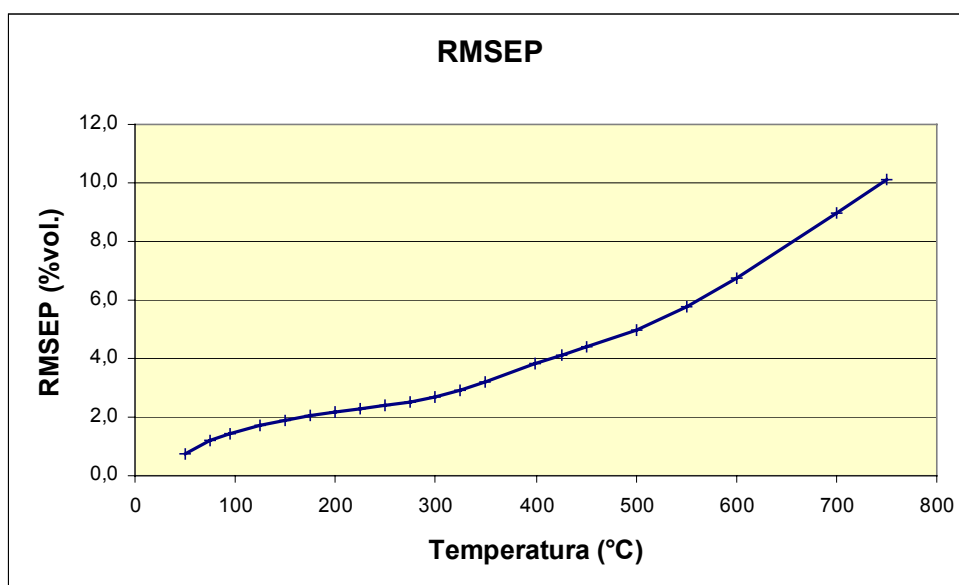


Figura 46. Valores de RMSEP dos pontos da curva PEV prevista por ANN (através dos coeficientes da equação polinomial)

A figura 47 ilustra um comportamento observado em várias amostras do conjunto de validação. Ela mostra uma curva PEV prevista pela calibração por ANN comparada à

curva obtida experimentalmente e ao ajuste polinomial original. Pode-se observar que, devido ao erro de previsão dos coeficientes, a curva prevista tende a apresentar um afastamento significativo da curva experimental especialmente a partir dos 350°C, intensificado progressivamente à medida que a temperatura aumenta.

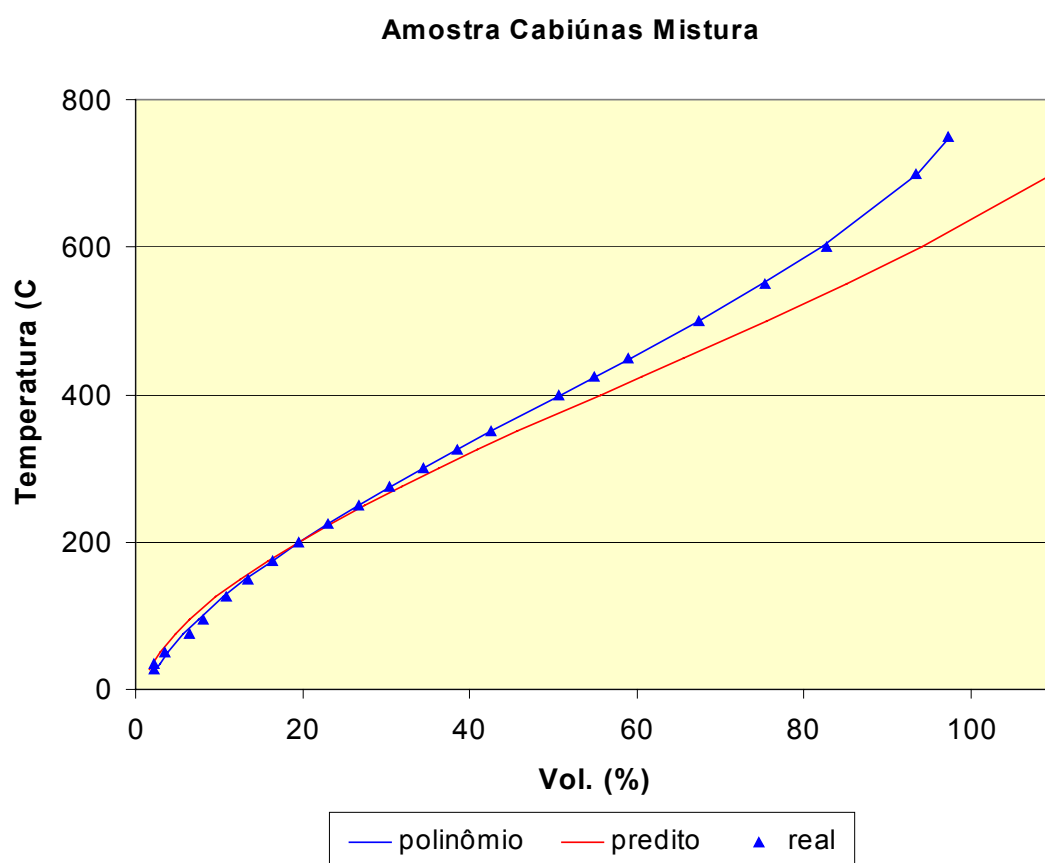


Figura 47. Curvas PEV prevista por ANN e obtida experimentalmente para o petróleo Cabiúnas Mistura

5.3. PREVISÃO DA CURVA PEV ATRAVÉS DO AJUSTE POLINOMIAL DOS VALORES INDIVIDUAIS PREVISTOS

A tabela 12 e a figura 48 mostram os resultados comparativos dos valores de RMSEP obtidos pelos modelos PLS-5000 e PLS-5000P (resultados obtidos após ajuste polinomial). Os números em vermelho na tabela se referem aos menores valores de RMSEP para cada variável.

Tabela 12. Valores de RMSEP para os modelos PLS-5000 e PLS-5000P (em %v)

Temperatura		PLS-5000	PLS-5000P
Curva PEV	50°C	0,59	0,59
	75°C	1,31	1,17
	95°C	1,38	1,29
	125°C	0,98	1,11
	149°C	0,86	1,06
	175°C	0,95	1,00
	200°C	0,83	0,98
	225°C	0,93	0,99
	250°C	1,07	1,03
	275°C	1,07	1,09
	300°C	1,23	1,16
	325°C	1,26	1,22
	350°C	1,37	1,25
	400°C	1,27	1,20
	425°C	1,22	1,14
	450°C	1,09	1,08
	500°C	1,14	1,05
	550°C	1,22	1,08
	600°C	1,34	1,23
	700°C	1,26	1,40
	750°C	1,35	1,31
	Média PEV	1,13	1,12

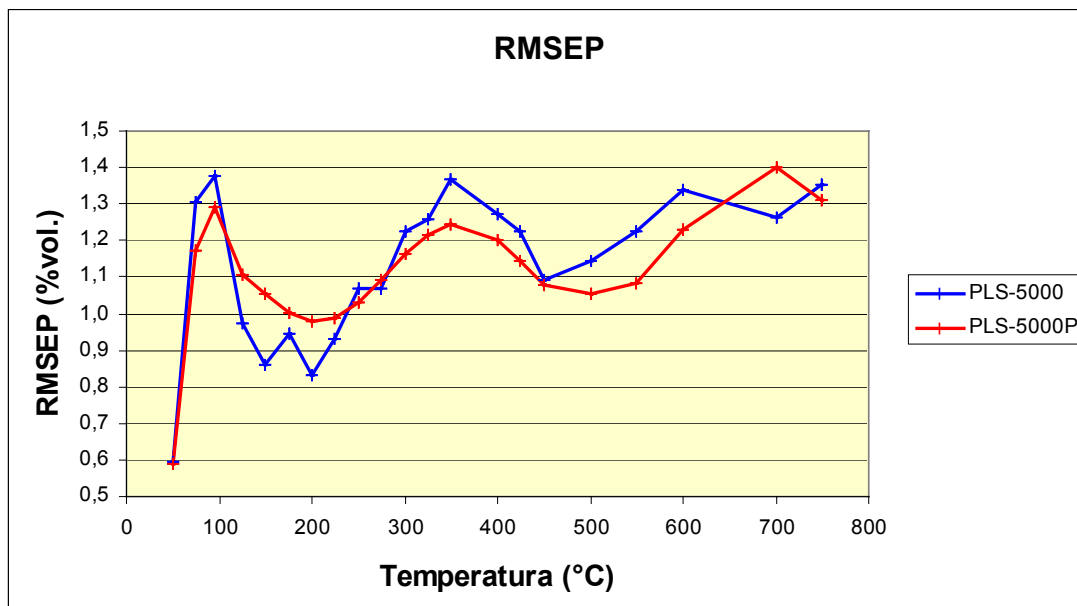


Figura 48. Valores de RMSEP para os modelos PLS-5000 e PLS-5000P

As figuras 49 a 53 apresentam os valores de resíduo das previsões das curvas PEV das cinco amostras do conjunto de calibração reportadas nas figuras 27 a 36, comparando os modelos PLS-5000 e PLS-5000P (após ajuste polinomial da curva PEV). Observa-se uma suavização das curvas de resíduo com a aplicação do ajuste polinomial (modelo PLS-5000P).

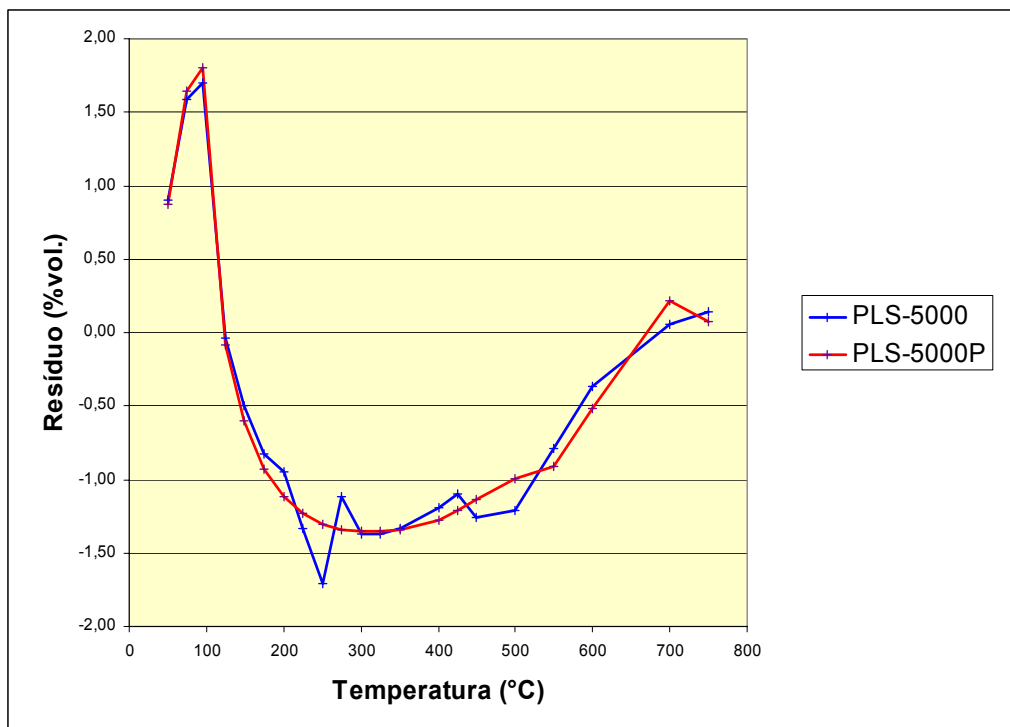


Figura 49. Resíduo das previsões da curva PEV da amostra PBP11708

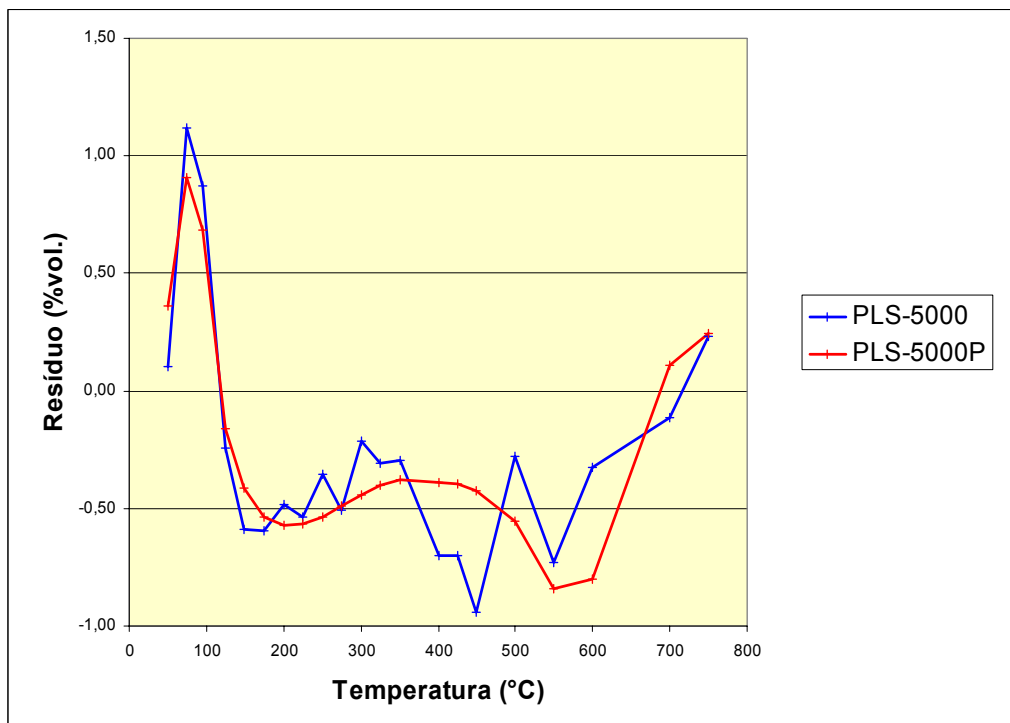


Figura 50. Resíduo das previsões da curva PEV da amostra PBP12206

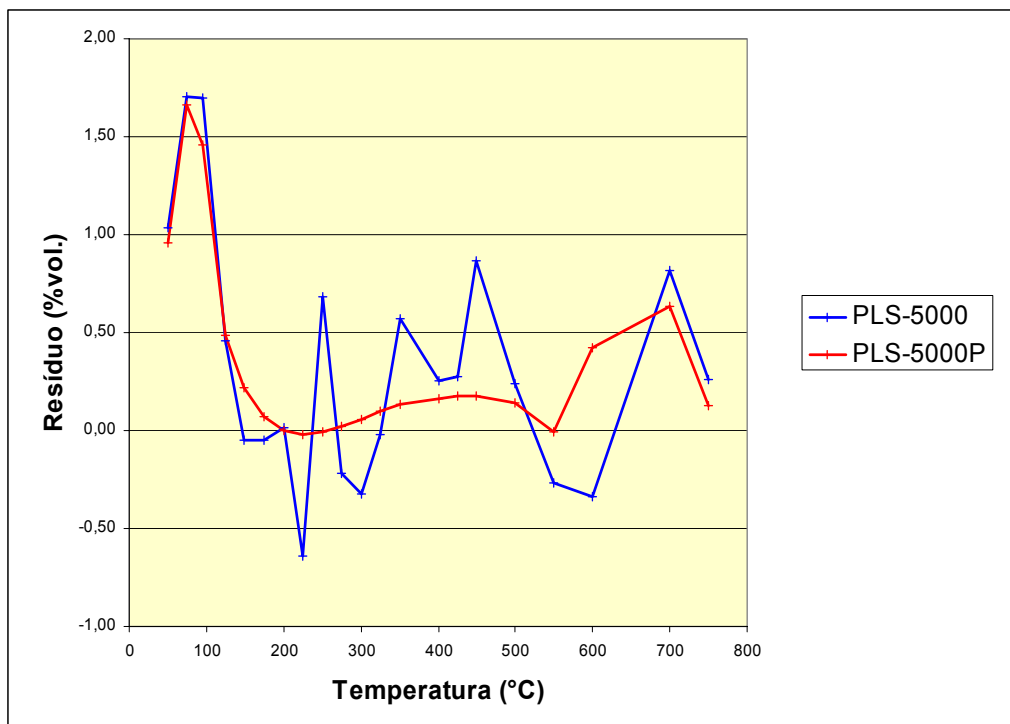


Figura 51. Resíduo das previsões da curva PEV da amostra PBP12478

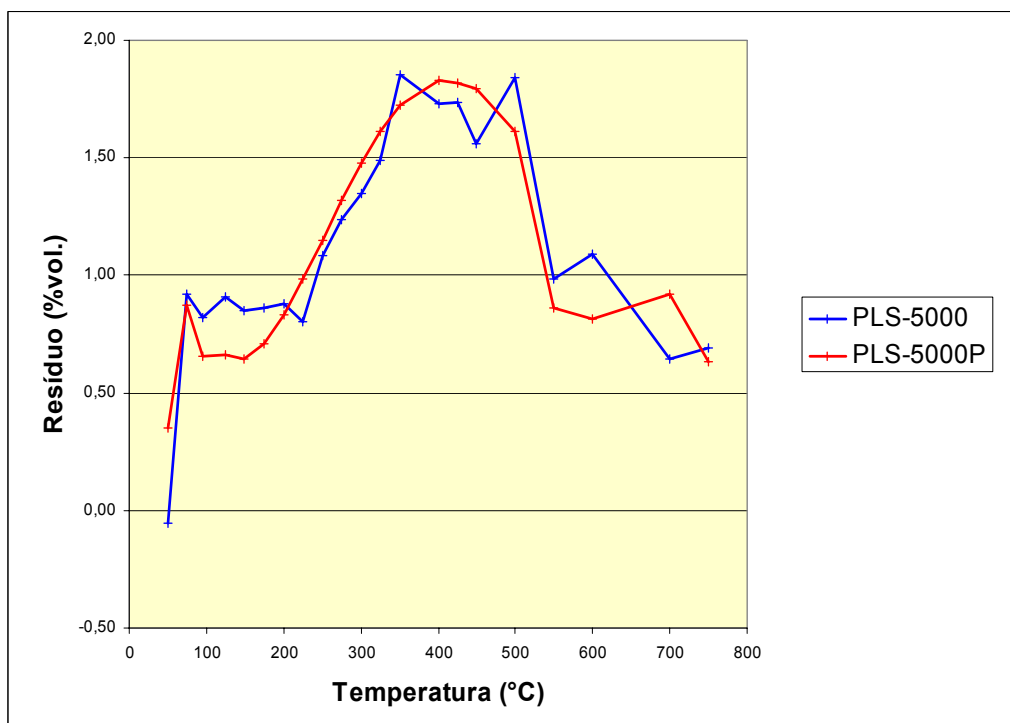


Figura 52. Resíduo das previsões da curva PEV da amostra PBP12214

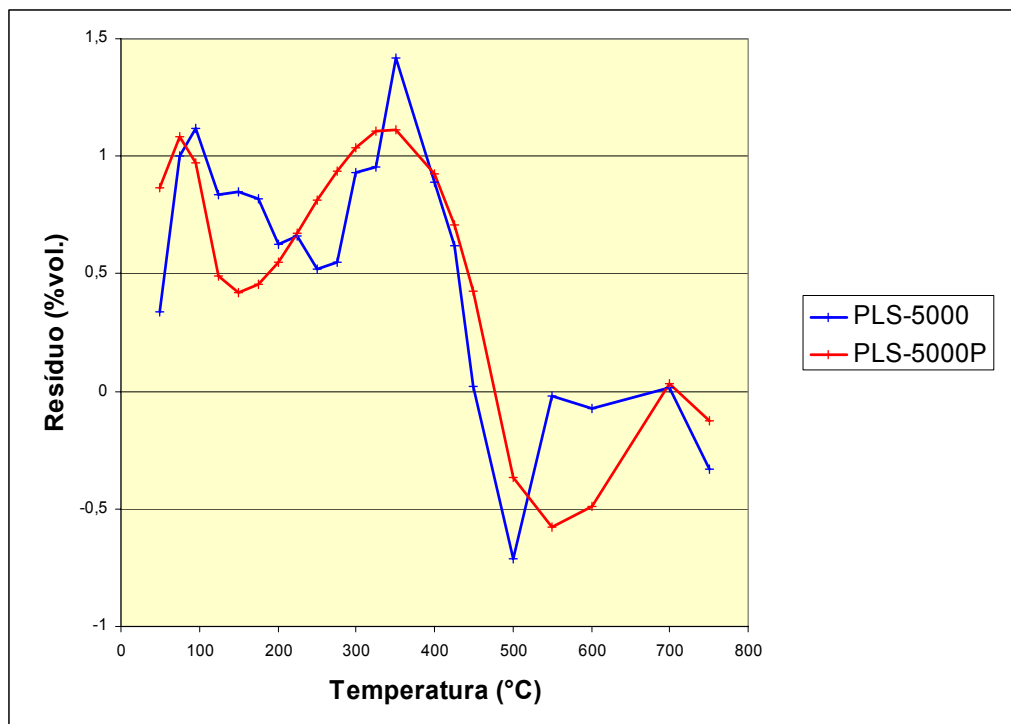


Figura 53. Resíduo das previsões da curva PEV da amostra PBP11697

5.4. DETERMINAÇÃO DA PRECISÃO DO MÉTODO

A tabela 13 apresenta os resultados de desvio padrão, faixa e repetitividade das variáveis previstas para as três amostras usadas no teste de precisão. A figura 54 apresenta os valores de repetitividade obtidos ao longo da curva PEV para as três amostras.

Observa-se que o maior resultado de repetitividade encontrado no teste para a previsão da densidade foi de 0,177 e para a curva PEV foi 1,029 % v. Ambos os valores são inferiores aos limites máximos de precisão estabelecidos pelos métodos de referência.

Tabela 13. Resultados do teste de precisão (em °API para densidade e °C para os pontos da curva PEV)

	Amostra 1			Amostra 2			Amostra 3		
	Desv. Pad.	Faixa	Repet.	Desv. Pad.	Faixa	Repet.	Desv. Pad.	Faixa	Repet.
CURVA PEV									
API	0,064	0,196	0,176	0,064	0,161	0,177	0,054	0,187	0,151
50°C	0,075	0,245	0,209	0,114	0,309	0,315	0,056	0,152	0,157
75°C	0,103	0,294	0,286	0,100	0,356	0,276	0,070	0,191	0,195
95°C	0,109	0,339	0,302	0,082	0,206	0,229	0,085	0,296	0,235
125°C	0,112	0,367	0,312	0,092	0,239	0,254	0,076	0,255	0,211
149°C	0,124	0,436	0,344	0,128	0,389	0,354	0,087	0,299	0,240
175°C	0,124	0,408	0,343	0,241	0,714	0,667	0,121	0,363	0,336
200°C	0,212	0,660	0,588	0,143	0,416	0,397	0,167	0,438	0,462
225°C	0,252	0,879	0,698	0,177	0,492	0,490	0,205	0,655	0,569
250°C	0,371	1,363	1,029	0,164	0,560	0,455	0,246	0,797	0,682
275°C	0,311	0,946	0,863	0,245	0,719	0,678	0,190	0,553	0,527
300°C	0,311	1,038	0,863	0,264	0,785	0,732	0,192	0,677	0,532
325°C	0,324	1,074	0,899	0,246	0,747	0,683	0,198	0,648	0,548
350°C	0,224	0,743	0,620	0,245	0,724	0,680	0,224	0,544	0,620
400°C	0,236	0,648	0,654	0,247	0,654	0,685	0,196	0,640	0,542
425°C	0,233	0,658	0,645	0,250	0,668	0,692	0,187	0,610	0,518
450°C	0,319	1,206	0,884	0,171	0,546	0,473	0,238	0,639	0,660
500°C	0,364	1,240	1,009	0,292	0,994	0,810	0,256	0,962	0,711
550°C	0,209	0,696	0,579	0,127	0,404	0,353	0,122	0,416	0,337
600°C	0,278	0,888	0,770	0,110	0,364	0,306	0,144	0,520	0,398
700°C	0,124	0,349	0,343	0,096	0,345	0,267	0,094	0,257	0,262
750°C	0,312	0,836	0,864	0,175	0,538	0,484	0,229	0,612	0,636

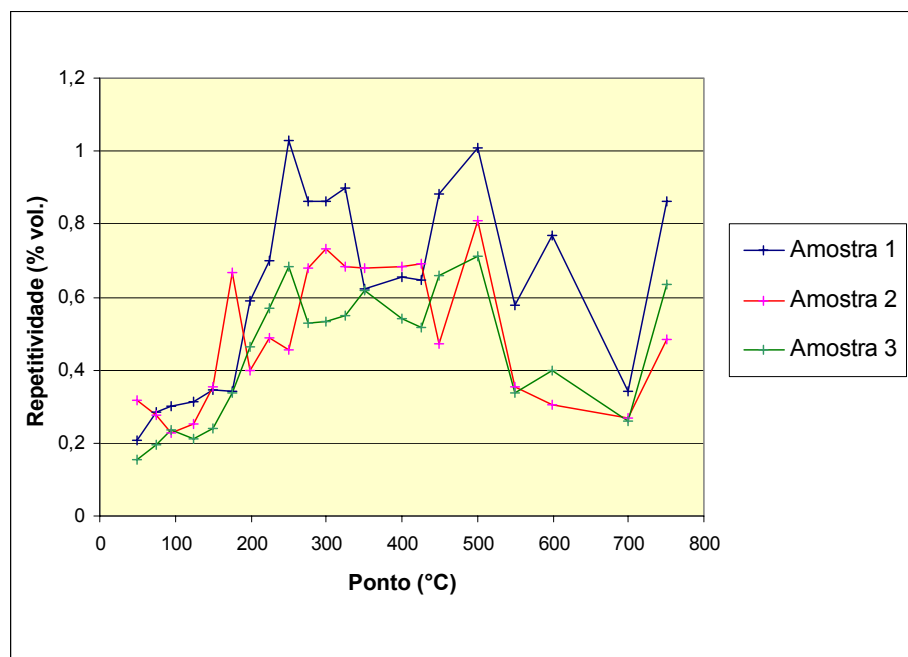


Figura 54. Repetitividade das previsões dos pontos da curva PEV

5.5. AVALIAÇÃO DO MODELO PLS-5000 EM RELAÇÃO A UM SIMULADOR DE PROCESSO

As curvas PEV previstas por PLS (modelo PLS-5000) foram comparadas às curvas obtidas por um simulador de processo (*Hysys*, da Hyprotech) normalmente utilizado na REVAP. Esse simulador prevê a curva PEV da carga da unidade de destilação através da média ponderada, em base volumétrica, das curvas PEV individuais dos petróleos que compõem a carga. Tal cálculo apresenta desvios significativos em relação à PEV experimental devido à incerteza da composição da carga e à falta de atualização periódica das curvas PEV dos petróleos individuais.

As figuras 55 e 56 ilustram os resultados previstos através da espectroscopia NIR e os obtidos pelo simulador de processo, comparados aos valores experimentais para duas amostras pertencentes ao conjunto de validação externa.

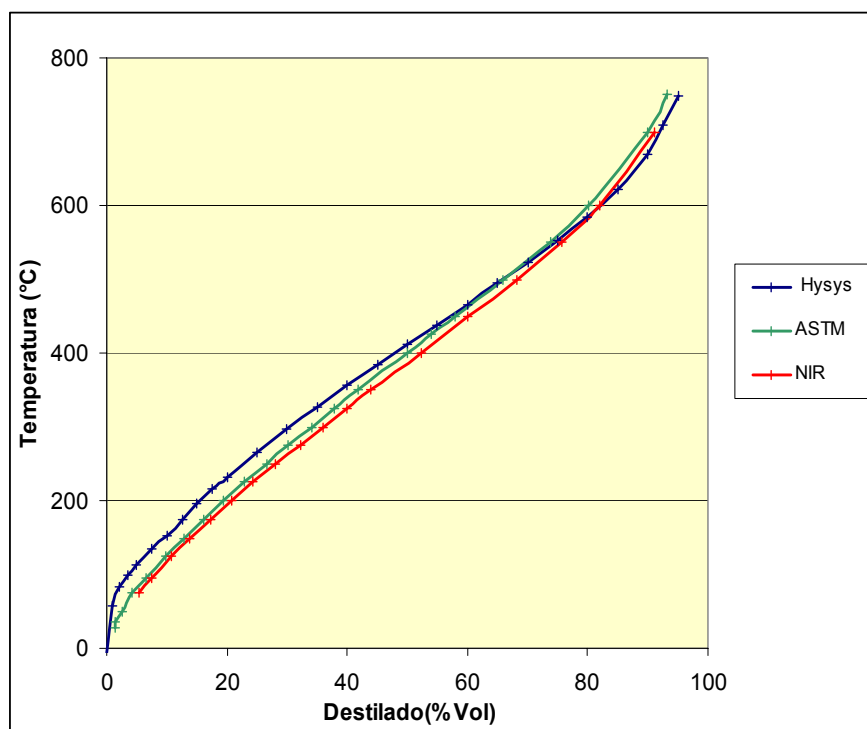


Figura 55. Comparação dos resultados previstos por NIR e pelo simulador (Hysys) com curva PEV experimental - amostra de 22/04/03

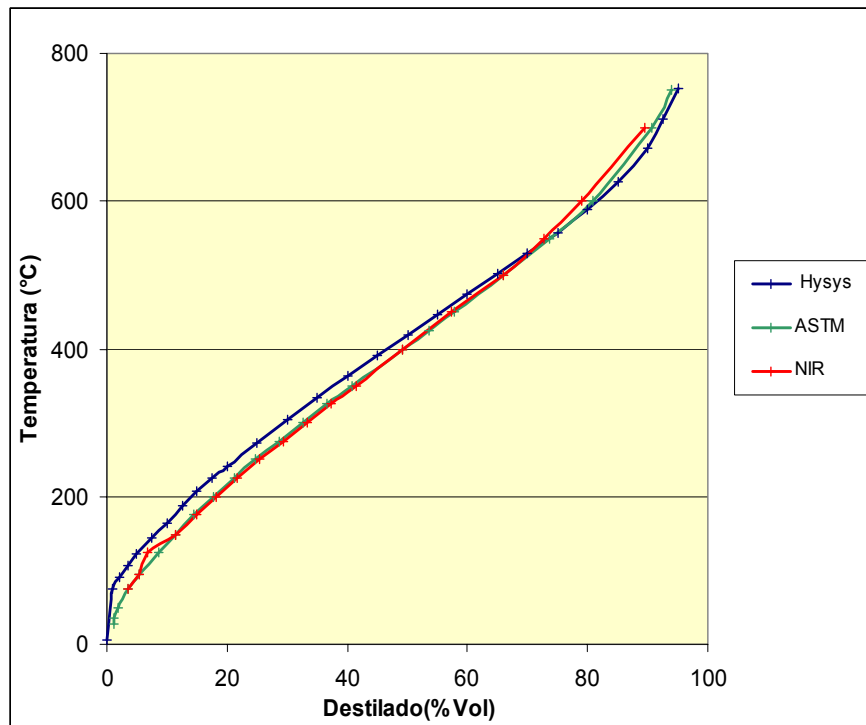


Figura 56. Comparação dos resultados previstos por NIR e pelo simulador (Hysys) com curva PEV experimental - amostra 23/05/03

O desempenho superior das previsões por espectroscopia NIR em relação ao simulador de processo atualmente em uso reflete-se diretamente no cálculo de rendimento dos produtos da destilação. A partir dos dados das curvas PEV (experimental e previstas), foram calculados (para as amostras com valores disponíveis de PEV previstos pelo simulador) os rendimentos dos seguintes produtos, de acordo com as faixas de ebulição mencionadas:

- Nafta: 35 a 150 °C
- Querosene: 150 a 250 °C
- Óleo Diesel: 250 a 375 °C
- Óleo Diesel pesado: 375 a 425 °C
- Produtos pesados: 425 a 550 °C
- Resíduos: acima de 550 °C

As figuras 57 e 58 apresentam os rendimentos desses produtos para as amostras cujas curvas PEV foram exibidas nas figuras 55 e 56. Como pode ser observado, a

previsão da curva PEV através dos espectros NIR fornece melhores estimativas de rendimento do que o uso do simulador de processo.

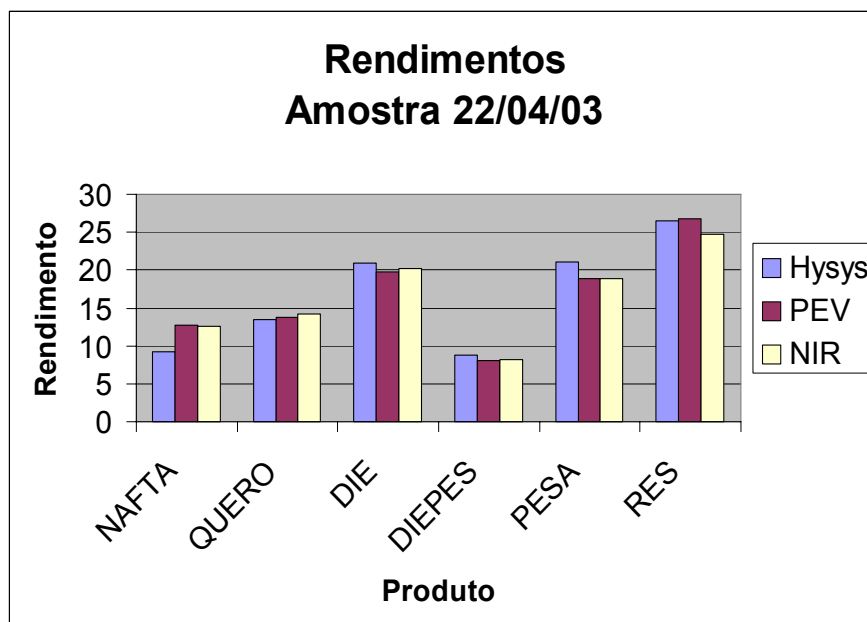


Figura 57. Rendimentos (%v) dos produtos para amostra 22/04/03

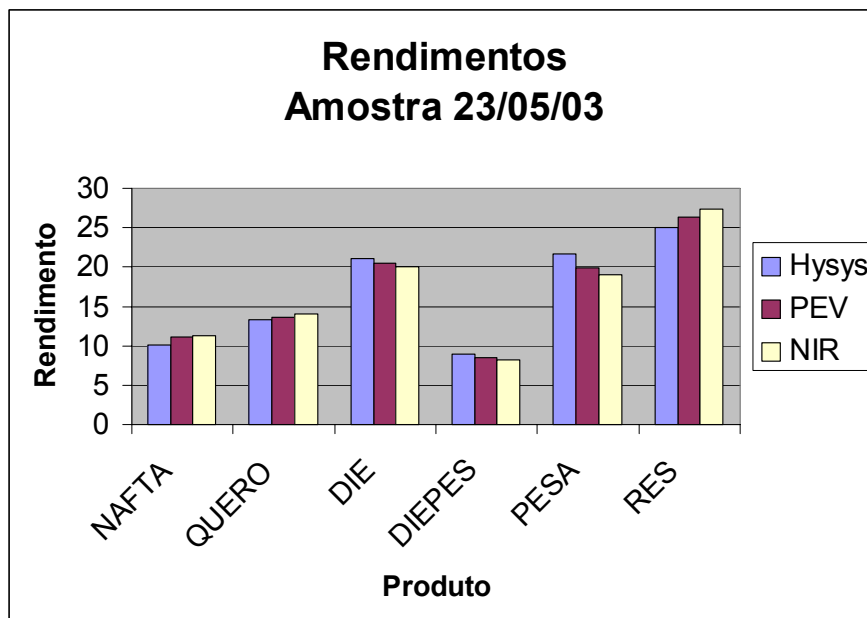


Figura 58. Rendimentos (%v) dos produtos para amostra 23/05/03

6. CONCLUSÕES

6.1. QUANTO À OBTENÇÃO DOS ESPECTROS

A obtenção dos espectros de petróleo através da sonda com fibra ótica permitiria uma operação mais rápida e facilitaria a implantação dessa técnica num analisador de processo. Entretanto, com os caminhos óticos testados, as bandas de combinações e sobretons ficaram evidentes, porém com intensidades muito altas e conseqüente prejuízo na relação sinal-ruído dos espectros tomados.

O uso da cela de transmitância com caminho ótico de 0,5 mm possibilitou a obtenção de espectros de boa qualidade especialmente na região das bandas de combinações e primeiro sobreton, apesar do efeito de espalhamento observado.

6.2. QUANTO ÀS CALIBRAÇÕES DESENVOLVIDAS

Dos modelos avaliados, os melhores resultados foram obtidos utilizando o intervalo espectral de 5.000 a 3.900 cm^{-1} (cerca de 2.500 a 4.000 nm) e a regressão por PLS. Um teste estatístico mostrou que a região de 6.000 a 3.700 cm^{-1} (cerca de 2.700 a 1.650 nm), também utilizando regressão por PLS, fornece resultados equivalentes.

Os modelos desenvolvidos por ANN forneceram maiores valores de erro de previsão do que os modelos desenvolvidos por PLS, para os três intervalos espectrais avaliados.

A modelagem da curva PEV através dos coeficientes da equação polinomial poderia facilitar o desenvolvimento das calibrações e futuras atualizações dos modelos. A utilização de Redes Neurais Artificiais para essa modelagem mostrou resultados razoáveis, porém não forneceu a exatidão requerida para a previsão dos fatores polinominais das curvas PEV.

O ajuste polinomial a partir dos pontos individuais previstos da curva PEV proporcionou uma melhoria nos resultados, com a suavização da curva de resíduos, diminuindo o valor do resíduo máximo encontrado na previsão da curva PEV.

O uso da técnica de calibração por PLS forneceu bons resultados no intervalo de 50 a 700°C. Um problema encontrado foi a distribuição não uniforme das amostras nos intervalos de calibração. Essa distribuição favorece o deslocamento dos resultados de previsão para o centro do intervalo de calibração e prejudica as previsões de amostras que apresentam resultados mais distantes do valor médio. O número limitado de amostras impediu a retirada das amostras excedentes na faixa central sem prejudicar a quantidade necessária para estabelecer as relações entre espectros e propriedades.

A previsão da curva PEV por NIR mostrou resultados superiores à previsão através da ponderação volumétrica dos petróleos pelo simulador HYSYS, procedimento atual realizado na refinaria, fornecendo inclusive melhores estimativas de rendimentos de produtos.

O teste de repetitividade mostrou bons resultados, dentro da precisão reportada no método de referência para a curva PEV e a densidade.

7. SUGESTÕES DE NOVOS ESTUDOS

Uma das limitações do método desenvolvido é que a amostra a ser analisada deve ser necessariamente líquida à temperatura ambiente, com fluidez suficiente para injeção na cela de transmitância por meio de uma seringa. Assim, o procedimento não é adequado para amostras altamente parafínicas, que se solidificam à temperatura de análise. Um estudo poderia ser realizado para avaliar a obtenção de espectros a temperaturas mais altas, para contornar esse problema.

O método mostrou-se adequado para analisar amostras de cargas provenientes de uma refinaria brasileira específica (REVAP). Um novo estudo poderia avaliar a aplicabilidade dos modelos para cargas de outras refinarias do país ou o desenvolvimento de novos modelos com amostras de várias procedências para torná-lo mais abrangente.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SPEIGHT, J. **The chemistry and technology of petroleum**. New York: M. Dekker, 1998
2. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D 287**: Standard test method for API gravity of crude petroleum and petroleum products (Hydrometer Method). West Conshohoken, PA, 1992. (Reapproved 2000 E¹).
3. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D 1298 E²**: Standard test method for density, relative density or API gravity of crude petroleum and liquid petroleum products by hydrometer method. West Conshohoken, PA, 1999.
4. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D 2892 Rev. A**: Standard test method for distillation of crude petroleum (15-theoretical plate column). West Conshohoken, PA, 2003.
5. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM 2887 Rev. A**: Standard test method for boiling range distribution of petroleum fractions by gas chromatography. West Conshohoken, PA, 2004
6. VALLEUR, M. Spectroscopic methods in refining and petrochemicals. **PTQ**, Craven Arms, p.81-85, Winter, 1999. Disponível em:
<http://www.eptq.com/Pages/Articles/PDF_Files/PTQ00108.pdf> acesso em: 17 nov. 2004
7. BÜTTNER, G. The use of NIR analysis for refineries. **Process Control and Quality**, Washington, D.C., v. 9, p. 197-203, 1997.
8. PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v.14, p.198-219, 2003.
9. SKOOG, D.; LEARY, J. **Principles of Instrumental Analysis**. 4th ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1992. 700 p.
10. WORMAN, J. Review of process and non-invasive near-infrared and infrared spectroscopy: 1993-1999. **Applied Spectroscopy Reviews**, New York, v. 34, p. 1-89, 1999.
11. SIESLER, H.; OZAKI, Y.; KAWATA, S. et al. **Near-Infrared Spectroscopy**. Weinheim: Wiley-Vch Verlag, 2002. 348 p.

12. GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial least squares regression: a tutorial. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 185, p.1-17, 1986.
13. CERQUEIRA, E.; ANDRADE, J.; POPPI, R. Redes neurais e suas aplicações em calibração multivariada. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 864-873, 2001.
14. DESPAGNE, F.; MASSART, D. Neural networks in multivariate calibration. **The Analyst**, London, v. 123, n. 11, p. 157R-178R, Nov.1998.
15. SVOZIL, D. et al. Introduction to multi-layer feed-forward neural networks. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, Texas, v.39, n. 1, p. 43-62, Nov. 1997.
16. BOS, M.; BOS, A.; LINDEN, W. Data processing by neural networks in quantitative chemical analysis. **The Analyst**, London, v. 118, p. 323-328, 1993.
17. SPEIGHT, J. **The chemistry and technology of petroleum**. New York: M. Dekker, 1998.
18. THORUS, J. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.
19. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D 4057**: Standard practice for manual sampling of petroleum and petroleum products. West Conshohoken, PA, 1995. (Reapproved 2000)
20. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D 4177**: Standard practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products. West Conshohoken, PA, 1995. (Reapproved 2000)
21. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E 100**: Standard specification for ASTM hydrometers. West Conshohoken, PA, 2003.
22. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E 1 Rev. A**: Standard Specification for ASTM Liquid-in-Glass Thermometers. West Conshohoken, PA. 2003
23. DAVE, D. et al. Online tuning of a steady state crude distillation unit model for real time applications. **Journal of Process Control**, Washington, v. 13, p. 267-282, 2003.

24. SACORAGUE, L.A. **Avaliação de Diferentes Regiões do Espectro do Infravermelho Próximo na Determinação de Parâmetros de Qualidade de Combustíveis Empregando Ferramentas Quimiométricas**. 2004. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
25. ZANIER-SZYDLOWSKI, N. et al. Control of refining processes on mid-distillates by near infrared spectroscopy. **Oil & Gas Science and Technology**, Tulsa, v. 54, n. 4, p. 463-472, 1999.
26. SWARIN, S.; DRUMM, C. Prediction of Gasoline Properties with Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics. In: SAE International Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, Toronto, October 7-10, 1991 **Anais...** Warrendale, PA: Society of Automotive Engineers, 1991. 9p. (PAPER Nº 912390)
27. GUCHARDI, R. ; FILHO, P.; POPPI, R. et al. Determination of ethanol and MTBE in gasoline by NIR-AOTF-based spectroscopy and multiple linear regression with variables selected by genetic algorithm. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, Inglaterra, v. 6, n. 1, p. 333-339, 1998.
28. ZHAOHUI, C.; XINLU, F. Use of NIR spectroscopy for on-line gasoline analysis. **Hydrocarbon Processing**, Houston, v.71, n. 1, p.94-96, Jan.1992.
29. FODOR, G.; KOHL, K.; MASON, R. Analysis of gasoline by FT-IR spectroscopy. **Analytical Chemistry**, Washington, D.C. v. 68, n.1, p.23-30, Jan. 1996.
30. FOULK, S.; DESIMAS, B. Near-infrared (NIR) determination of key parameters for diesel fuels. **Process Control and Quality**, Amsterdam, v. 2, p. 69-72, 1992.
31. SIKORA, Z.; SALACKI, W. Use of near-infrared (NIR) spectroscopy to predict several physical and operating properties of oil fractions and diesel fuels. **Petroleum and Coal**, S.I. v.38, n.1, p. 65-68, 1996
32. LYSAGHT, M.; KELLY, J.; CALLIS, J. Rapid spectroscopic determination of per cent aromatics, per cent saturates and freezing point of JP-4 aviation fuel. **Fuel**, London, v. 72, p. 623-631, 1993.
33. BLANCO, M.; MASPOCH, S.; VILLARROYA, I. et al. Determination of the penetration value of bitumens by near infrared spectroscopy. **Computers and Chemical Engineering**, New York, v. 24, p. 513-517, 2000.

34. CHUNG, H.; CHOI, H.; KU, M. Rapid identification of petroleum products by near-infrared spectroscopy. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, Seoul, v. 20, n. 9, p.1021-1025, 1999.
35. ESPINOSA, A.; LAMBERT, D.; VALLEUR, M. Use NIR technology to optimize plant operations. **Hydrocarbon Processing**, Houston, v. 2, n. 1, p. 86-92, Feb.1995.
36. LAMBERT, D.; DESCALES, B.; LLINAS, J. et al. On-line NIR monitoring and optimization for refining and petrochemical processes. **Analysis Magazine**, S.I. , v. 23, p. 9-13, 1995.
37. MAGGARD, S.; CAMPBELL, D. The advantage of blending reformulated fuels using near infrared octane and combustion analysis with closed loop feedback . **Proc. Annu. Symp. Instr. Process Industries**. S.I. v. 48, p. 61-67, 1993
38. ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Determination of saturate, aromatic, resin and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy. **Energy & Fuels**, S.I. v. 15, n. 5, p.1304-1312, 2001.
39. KALLEVIK, H.; HANSEN, S.; SAETHER, O. et al. Crude oil model emulsion characterized by means of near infrared spectroscopy and multivariate techniques. **Journal Dispersion Science and Technology**, New York, v. 21, n. 3, p. 245-262, 2000.
40. HIDAJAD, K.; CHONG, S. Quality characterization of crude oils by partial least square calibration of NIR spectral profiles. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, Sussex, Inglaterra, v. 8, p. 53-59, 2000.
41. KIM, K.; CHO, I.; PARK, J. Use of real-time NIR (near-infrared) spectroscopy for the on-line optimization of a crude distillation unit. In: NPRA COMPUTER CONFERENCE, Nov. 13-15, 2000, Chicago. **Anais...** Washington, D.C.: NPRA, 2000, Paper CC-00-159
42. UNITED STATES PATENT. Patent Cooperation Treaty. In-Ho Cho ; Jin-Kyu Choi; Hoe-Il Chung.. **Automatic analysis method of crude petroleum oils using spectroscopy**. PCT Int. Appl. WO 00 39,561 (CL GO1N21/25), 6 Jul. 2000.
43. EUROPEAN PATENT. BP Chemicals S.N.C. **Determination of crude oil properties**. EP 859.236(CI G01N33/28) Appl. 97/430.007, 14 Feb. 1997, 12p.
44. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D 5236**: Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method). West Conshohocken, PA, 2003

45. DENCHFIELD, T. Rapid calculator solutions: ASTM/TBP other probability plot problems. **Oil & Gas Journal**, Tulsa, v.79, p. 179-184, Apr. 1981
46. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E 177 Rev. A:** Standard practice for use of the terms precision and bias in ASTM test methods. West Conshohocken, PA, 1990. (Reapproved 2002)
47. AIRS QA AND AIRS professional user's guide. Quebec: ABB Bomem, 2001. 299 p. (rev. 2.1).
48. TORMOD, N.; ISAKSSON, T.; FEARN, T. et al. **A user-friendly guide to multivariate calibration and classification**. Chichester: NIR Publications, 2002. 344 p.
49. MILLER, J.; MILLER, J. **Statistics for analytical chemistry**. Chichester: Ellis Horwood, 1993. 233 p.
50. MEIER, P.; ZÜND, R. **Statistical Methods in Analytical Chemistry**. New York: Wiley-Interscience, 2000. 424 p.

APÊNDICES

A1 – Conjunto de Validação – parâmetros originais

		Curva PEV - Destilado (%vol.)																						
	Espectro	°API	50°C	75°C	95°C	125°C	149°C	175°C	200°C	225°C	250°C	275°C	300°C	325°C	350°C	400°C	425°C	450°C	500°C	550°C	600°C	700°C	750°C	
	1 PBP1590	25,5	3,50	6,36	8,09	10,91	13,40	16,42	19,57	22,97	26,64	30,35	34,38	38,42	42,49	50,70	54,90	59,05	67,50	75,45	82,69	93,44	97,37	
	2 PBP1670	26,8	3,32	7,58	9,96	13,73	16,91	20,50	24,07	27,73	31,45	35,20	38,97	42,72	46,44	53,69	57,16	60,51	66,80	73,47	79,16	88,13	91,45	
	3 PBP1671	26,7	3,06	7,18	10,77	14,31	17,00	19,90	22,79	25,79	28,93	32,23	35,70	39,34	43,15	51,25	55,44	59,64	67,68	74,65	80,30	89,49	92,77	
	4 PBP1672	26,6	3,19	7,43	10,22	14,10	17,20	20,58	23,91	27,31	30,78	34,32	37,92	41,57	45,26	52,74	56,49	60,22	67,61	74,87	80,40	89,35	92,58	
	5 PBP1684	26,7	3,30	5,59	8,03	12,24	15,45	18,96	22,42	25,94	29,69	33,37	37,01	40,90	44,65	52,31	56,05	59,81	67,11	74,11	80,05	89,18	92,48	
	6 PBP1687	26,8	3,36	6,45	8,29	11,69	14,67	18,14	21,69	25,42	29,30	33,30	37,39	41,53	45,70	53,98	58,01	61,92	69,30	75,98	81,83	90,55	93,59	
	7 PBP1688	29,0	3,75	7,57	10,26	14,34	17,71	21,49	25,23	29,07	32,98	36,95	40,96	44,98	49,00	56,89	60,71	64,42	71,44	77,68	83,09	91,15	93,94	
	8 PBP1697	24,3	1,75	3,21	4,94	8,26	10,93	14,01	17,17	20,53	24,07	27,79	31,67	35,69	39,85	48,48	52,91	57,37	66,27	74,06	80,79	90,66	93,92	
	9 PBP1701	27,1	2,05	4,82	7,84	12,07	15,37	18,99	22,55	26,19	29,91	33,70	37,54	41,43	45,35	53,23	57,14	61,00	68,51	75,67	81,53	90,39	93,49	
	10 PBP1707	29,8	2,84	5,17	7,93	13,29	17,22	21,43	25,50	29,60	33,72	37,85	41,98	46,10	50,18	58,13	61,95	65,65	72,64	79,35	84,74	92,49	95,01	
	11 PBP1708	27,8	1,79	4,08	6,50	12,46	16,40	20,56	24,55	28,56	32,59	36,64	40,69	44,74	48,77	56,67	60,49	64,21	71,31	77,87	83,35	91,45	94,22	
	12 PBP1723	26,3	2,64	4,61	6,79	10,69	14,09	18,00	21,93	25,98	30,11	34,27	38,43	42,54	46,58	54,33	57,98	61,45	68,23	74,68	80,36	89,14	92,34	
	13 PBP1731	27,5	2,59	4,70	6,92	11,90	15,43	19,21	22,88	26,61	30,40	34,24	38,14	42,08	46,06	54,06	58,03	61,97	69,70	76,84	82,67	91,24	94,07	
	14 PBP1733	27,0	2,90	4,81	6,77	10,83	14,25	18,12	21,98	25,95	29,99	34,07	38,16	42,22	46,23	54,00	57,69	61,23	67,80	73,66	79,14	87,83	91,06	
	15 PBP1735	26,8	2,46	5,01	7,85	12,69	16,19	19,95	23,60	27,30	31,06	34,89	38,78	42,72	46,71	54,77	58,80	62,82	70,82	77,86	83,63	91,97	94,72	
	16 PBP1736	27,6	2,88	5,38	8,22	13,01	16,52	20,28	23,93	27,62	31,37	35,17	39,01	42,89	46,80	54,66	58,56	62,43	70,04	77,16	82,93	91,39	94,22	
	17 PBP12203	28,9	3,68	6,62	9,29	13,66	17,26	21,28	25,25	29,30	33,41	37,55	41,69	45,82	49,90	57,80	61,56	65,17	71,91	78,23	83,59	91,52	94,24	
	18 PBP12206	27,4	2,66	4,99	7,66	12,40	15,94	19,77	23,50	27,29	31,14	35,04	38,98	42,95	46,94	54,90	58,81	62,66	70,12	77,19	83,21	91,65	94,47	
	19 PBP12214	25,3	2,51	4,25	6,49	9,83	12,78	16,11	19,45	22,92	26,52	30,23	34,04	37,94	41,90	49,96	54,01	58,02	65,88	73,77	80,21	89,87	93,12	
	20 PBP12387	25,1	2,10	4,17	6,54	9,37	11,91	14,93	18,09	21,47	25,06	28,83	32,76	36,81	40,96	49,43	53,67	57,86	65,94	73,45	80,49	90,29	93,59	
	21 PBP12478	25,6	1,64	3,35	5,69	10,16	13,46	17,11	20,72	24,43	28,24	32,13	36,09	40,10	44,14	52,25	56,25	60,19	67,79	74,93	80,71	89,79	92,98	
	22 PBP12479	23,9	1,93	3,50	5,44	8,63	11,32	14,46	17,70	21,15	24,78	28,58	32,52	36,58	40,74	49,24	53,52	57,76	66,00	73,77	80,97	90,74	93,89	

**A2 – Conjunto de Validação – valores previstos
pelos modelos PLS-5000**

		Curva PEV - Destilado (%vol.)																						
Espectro	°API	50°C	75°C	95°C	125°C	149°C	175°C	200°C	225°C	250°C	275°C	300°C	325°C	350°C	400°C	425°C	450°C	500°C	550°C	600°C	700°C	750°C		
1 PBP11590	25,9	2,6	4,9	6,7	10,5	13,2	15,8	19,3	22,5	26,0	30,3	33,5	37,4	41,0	49,4	53,7	59,1	68,1	74,7	81,2	90,4	94,4		
2 PBP11670	26,5	2,5	5,1	7,6	12,0	15,3	18,6	22,6	26,0	29,9	33,2	36,4	40,3	44,2	53,0	57,0	60,0	68,7	75,6	81,5	90,1	94,1		
3 PBP11671	26,9	2,6	5,3	7,9	12,2	15,6	18,9	22,9	26,4	30,2	33,8	37,4	41,3	45,2	53,9	57,8	61,2	69,3	76,3	82,3	90,6	94,3		
4 PBP11672	26,1	2,4	4,9	7,5	11,8	15,1	18,3	22,1	25,3	29,1	32,8	36,1	40,1	44,4	53,3	57,3	60,2	68,2	75,5	81,3	90,3	93,8		
5 PBP11684	27,2	2,6	5,3	7,7	11,8	15,2	18,6	22,7	26,3	30,3	33,9	37,5	41,5	45,6	54,1	58,1	61,6	69,4	76,6	82,4	90,9	94,3		
6 PBP11687	26,8	2,5	5,2	7,5	11,6	14,9	18,5	22,2	25,8	29,7	33,3	37,2	41,2	45,3	53,6	57,5	61,3	68,9	76,1	82,1	90,8	94,2		
7 PBP11688	29,0	2,9	6,2	8,9	13,7	17,4	21,4	25,6	29,1	33,2	36,9	40,8	44,7	48,9	56,8	60,7	63,8	70,8	77,9	83,3	91,6	94,5		
8 PBP11697	24,6	2,1	4,2	6,1	9,1	11,8	14,8	17,8	21,2	24,6	28,3	32,6	36,6	41,3	49,4	53,5	57,4	65,6	74,0	80,7	90,7	93,6		
9 PBP11701	27,3	2,5	5,5	7,8	11,9	15,1	18,7	22,5	26,3	30,2	34,2	38,2	42,3	46,6	54,7	58,7	62,6	69,5	77,1	82,8	91,1	93,9		
10 PBP11707	30,0	3,1	6,7	9,3	14,1	17,9	22,2	26,4	30,2	33,9	38,4	42,6	46,4	50,3	57,7	61,5	65,3	72,0	78,8	84,6	92,5	95,1		
11 PBP11708	27,7	2,7	5,7	8,2	12,4	15,9	19,7	23,6	27,2	30,9	35,5	39,3	43,4	47,4	55,5	59,4	63,0	70,1	77,1	83,0	91,5	94,4		
12 PBP11723	26,3	2,4	5,1	7,2	11,1	14,2	17,7	21,5	25,1	29,0	33,0	36,7	40,8	45,2	53,2	57,2	61,3	68,7	75,7	81,6	90,7	94,0		
13 PBP11731	27,5	2,7	5,6	8,3	12,6	16,1	19,8	23,9	27,5	31,3	35,7	39,2	43,3	47,3	55,7	59,6	63,0	70,4	77,0	82,8	91,2	94,4		
14 PBP11733	26,9	2,6	5,5	7,9	11,9	15,2	18,7	22,5	26,1	29,8	34,1	37,8	41,8	45,8	54,1	58,0	61,7	69,5	76,4	82,6	91,1	94,3		
15 PBP11735	26,6	2,5	5,2	7,7	11,8	15,2	18,7	22,4	25,9	29,6	33,9	37,5	41,6	45,6	54,1	58,0	61,5	69,2	76,1	82,1	90,8	94,1		
16 PBP11736	27,7	2,6	5,6	8,3	12,6	16,2	19,9	24,0	27,7	31,6	36,1	39,7	43,9	48,0	56,4	60,3	63,9	70,6	77,4	82,9	91,1	94,1		
17 PBP12203	28,5	2,9	6,3	8,6	12,9	16,3	20,1	23,9	27,7	31,7	35,3	39,6	43,6	47,6	55,3	59,2	63,4	70,6	77,4	83,3	91,7	94,5		
18 PBP12206	27,3	2,8	6,1	8,5	12,2	15,4	19,2	23,0	26,8	30,8	34,5	38,8	42,6	46,6	54,2	58,1	61,7	69,8	76,5	82,9	91,5	94,7		
19 PBP12214	25,3	2,5	5,2	7,3	10,7	13,6	17,0	20,3	23,7	27,6	31,5	35,4	39,4	43,8	51,7	55,7	59,6	67,7	74,8	81,3	90,5	93,8		
20 PBP12387	25,6	2,5	5,4	7,0	10,4	12,9	16,1	19,0	22,5	26,3	29,4	34,0	37,9	42,9	49,8	53,9	58,6	66,2	74,5	81,0	90,4	92,9		
21 PBP12478	25,5	2,7	5,1	7,4	10,6	13,4	17,1	20,7	23,8	28,9	31,9	35,8	40,1	44,7	52,5	56,5	61,1	68,0	74,7	80,4	90,6	93,2		
22 PBP12479	23,9	2,4	4,6	6,6	9,4	11,8	15,2	18,6	21,6	26,7	29,6	33,6	38,0	42,5	50,3	54,4	59,2	66,8	73,5	79,7	90,2	93,2		

**A3 – Conjunto de Validação – valores previstos
pelos modelos RN-5000**

	Espectro	°API	Curva PEV - Destilado (%vol.)																				
			50°C	75°C	95°C	125°C	149°C	175°C	200°C	225°C	250°C	275°C	300°C	325°C	350°C	400°C	425°C	450°C	500°C	550°C	600°C	700°C	750°C
1	PBP1590	26,3	2,5	4,9	6,7	10,3	13,2	16,4	18,5	22,9	28,0	29,3	34,2	37,8	41,3	49,9	54,7	58,0	66,5	74,8	80,7	91,0	94,1
2	PBP1670	26,8	2,0	5,1	8,2	12,0	15,1	19,9	21,9	25,4	30,5	33,3	37,0	41,0	44,5	52,8	57,1	61,1	70,1	75,5	82,4	91,4	93,5
3	PBP1671	26,9	2,2	5,1	8,0	11,5	15,2	19,9	22,0	26,3	30,5	34,0	38,1	42,2	45,9	53,5	57,5	61,5	70,7	76,4	82,7	91,6	93,8
4	PBP1672	25,9	2,1	4,9	8,1	11,1	14,6	19,5	21,2	25,3	28,9	32,9	37,0	41,2	45,4	52,9	57,3	61,1	69,8	75,6	82,6	91,4	93,8
5	PBP1684	27,1	2,3	5,4	7,8	12,0	15,4	18,6	22,4	26,1	30,0	34,0	38,2	41,8	45,7	54,1	58,1	62,0	70,4	76,6	83,0	91,8	93,9
6	PBP1687	26,7	2,3	5,4	7,7	11,6	15,1	18,2	22,1	25,6	29,5	33,3	37,3	40,9	44,8	53,3	57,6	61,4	69,6	76,0	82,3	91,4	94,1
7	PBP1688	29,0	2,5	5,8	9,0	13,1	16,5	22,0	24,4	28,4	32,7	36,4	40,6	44,8	48,6	55,6	59,4	63,6	72,3	77,7	83,9	92,2	94,4
8	PBP1697	24,4	2,2	4,6	6,4	8,6	12,7	14,2	17,7	21,5	24,1	28,5	33,0	35,7	40,4	49,1	53,1	57,8	65,8	73,7	80,7	90,8	94,1
9	PBP1701	27,1	2,3	5,0	7,6	11,3	14,9	18,7	22,1	26,5	29,8	33,8	37,9	42,4	45,8	54,0	57,8	61,7	69,6	76,4	82,5	91,3	93,9
10	PBP1707	29,5	2,9	6,3	8,6	13,3	17,2	22,0	25,0	30,1	34,7	37,6	42,5	46,0	50,3	57,0	60,3	64,2	73,0	78,7	83,9	92,2	95,0
11	PBP1708	27,6	2,4	5,4	8,1	11,6	15,5	19,6	22,6	27,4	31,3	35,1	39,4	43,5	47,7	54,9	58,7	62,3	71,0	77,0	82,7	91,6	94,3
12	PBP1723	26,3	2,3	5,2	7,3	11,3	14,3	16,9	20,8	25,3	28,5	32,5	36,3	40,6	44,2	53,1	58,1	61,6	68,3	75,3	82,1	91,0	94,0
13	PBP1731	27,2	2,4	5,3	8,2	11,6	15,5	19,7	22,8	27,8	31,1	35,4	39,5	43,7	48,0	55,3	59,4	62,9	71,3	77,1	83,1	91,5	94,2
14	PBP1733	26,8	2,4	5,3	7,8	11,2	15,0	18,8	21,9	26,5	30,2	34,0	38,5	42,3	46,8	54,0	57,9	61,6	70,3	76,7	82,5	91,4	94,1
15	PBP1735	26,4	2,2	5,1	7,9	10,9	14,8	18,8	21,6	26,1	29,7	33,8	37,8	41,8	46,3	53,6	57,9	61,4	70,1	76,1	82,2	91,2	94,1
16	PBP1736	27,4	2,3	5,1	8,1	11,8	15,6	19,9	23,1	27,7	31,2	35,7	39,6	44,3	48,1	55,7	59,9	63,3	71,4	77,3	83,2	91,5	94,0
17	PBP12203	28,0	2,7	6,0	8,1	12,1	15,5	20,2	23,5	27,7	31,6	35,1	39,4	43,0	47,7	54,8	58,6	62,6	70,4	77,1	83,0	91,5	94,7
18	PBP12206	27,5	2,6	5,9	8,4	11,9	15,4	19,4	22,6	27,1	30,7	34,9	38,9	42,3	48,1	54,4	58,7	62,4	70,5	77,0	82,7	91,3	94,2
19	PBP12214	25,4	2,2	5,6	7,7	11,2	14,4	17,9	21,0	24,7	28,0	32,3	36,9	40,1	46,2	52,7	57,3	60,4	68,7	75,4	80,9	90,7	93,8
20	PBP12387	25,6	2,4	5,0	6,9	10,1	12,6	17,2	19,6	23,0	26,5	29,7	33,8	37,9	42,3	49,2	52,9	57,8	64,8	73,4	79,8	89,7	93,8
21	PBP12478	24,7	2,4	5,3	7,9	11,9	12,2	17,8	20,7	21,8	28,8	31,7	36,0	39,8	44,9	51,0	54,9	60,3	67,3	74,0	80,5	91,1	94,1
22	PBP12479	23,5	2,2	5,3	7,8	11,2	12,0	16,0	19,0	20,5	26,5	30,7	35,8	38,6	43,7	49,6	53,7	59,4	66,1	73,6	80,7	91,2	93,8

**A4 – Conjunto de Validação – valores previstos
pelos modelos PLS-6000**

		Curva PEV - Destilado (%vol.)																						
	Espectro	°API	50°C	75°C	95°C	125°C	149°C	175°C	200°C	225°C	250°C	275°C	300°C	325°C	350°C	400°C	425°C	450°C	500°C	550°C	600°C	700°C	750°C	
	1 PBP11590	25,6	2,5	5,0	6,5	10,4	12,9	15,6	18,0	21,1	25,2	28,9	32,8	38,7	40,8	49,6	54,5	57,5	67,3	75,1	81,5	90,6	94,0	
	2 PBP11670	25,9	2,6	5,4	7,7	12,1	15,2	18,5	21,8	25,4	29,4	33,2	36,1	39,9	44,8	53,3	56,7	61,0	68,1	75,7	81,8	90,5	93,4	
	3 PBP11671	26,5	2,6	5,5	8,0	12,3	15,4	18,9	22,2	25,9	30,0	34,0	37,2	40,9	45,7	54,2	57,7	61,9	68,8	76,5	82,5	90,9	93,8	
	4 PBP11672	26,0	2,6	5,2	7,6	11,9	15,0	18,3	21,4	24,9	29,0	32,9	35,9	39,9	44,8	53,3	57,1	61,4	68,1	75,1	82,1	90,8	93,7	
	5 PBP11684	26,9	2,7	5,4	7,6	11,8	15,0	18,7	22,3	26,0	29,7	33,5	37,3	42,1	45,9	54,0	57,7	61,7	69,7	76,6	82,2	91,0	93,9	
	6 PBP11687	26,7	2,7	5,2	7,6	11,8	15,1	18,6	22,2	25,9	29,6	33,6	37,2	41,3	45,4	53,5	57,5	61,6	68,8	76,1	82,1	91,0	94,0	
	7 PBP11688	29,1	3,0	6,2	9,4	14,1	17,6	21,6	25,5	29,6	33,9	38,0	41,0	44,0	49,1	57,1	60,6	65,3	71,1	77,4	84,0	91,8	94,4	
	8 PBP11697	24,7	2,3	4,1	6,0	9,1	11,8	14,7	18,0	21,4	24,8	28,5	32,4	36,0	40,5	48,7	52,8	57,4	64,9	73,7	80,3	90,4	93,9	
	9 PBP11701	27,3	2,6	5,4	7,8	11,8	14,9	18,7	22,4	26,1	30,1	34,0	37,8	41,9	46,2	54,4	58,6	62,5	69,8	76,3	83,0	91,4	94,1	
	10 PBP11707	30,5	3,2	6,4	9,9	14,6	18,1	22,4	26,6	30,8	35,3	39,6	43,1	46,2	50,3	58,0	61,6	66,1	72,5	79,0	84,6	92,1	94,9	
	11 PBP11708	28,3	2,8	5,4	8,4	12,7	15,9	19,9	23,5	27,3	31,4	35,6	39,5	43,5	47,4	55,4	59,0	63,6	70,8	77,0	83,0	91,3	94,2	
	12 PBP11723	26,3	2,6	4,9	6,9	10,9	14,2	17,9	21,5	25,2	28,4	32,3	36,6	42,2	44,9	52,9	57,0	60,9	69,4	75,8	81,3	90,7	93,8	
	13 PBP11731	27,8	2,8	5,6	8,4	12,8	16,1	20,0	23,4	27,2	31,3	35,4	39,3	43,8	47,6	55,8	59,4	63,5	71,0	77,1	83,0	91,2	94,1	
	14 PBP11733	27,1	2,7	5,3	7,9	11,9	15,0	18,7	22,1	25,8	29,8	33,7	37,7	42,1	45,9	54,1	57,6	61,8	69,7	76,6	82,3	90,9	93,9	
	15 PBP11735	26,9	2,7	5,2	7,9	12,1	15,3	18,8	22,0	25,7	29,8	33,9	37,5	41,6	45,8	54,1	57,9	62,1	69,4	76,1	82,6	91,0	93,9	
	16 PBP11736	27,9	2,7	5,5	8,3	12,6	16,0	20,1	23,5	27,4	31,5	35,7	39,6	44,3	48,2	56,3	60,0	64,2	71,6	77,2	83,3	91,4	94,1	
	17 PBP12203	28,6	2,9	6,1	8,9	13,2	16,5	20,1	23,8	27,7	31,9	35,8	39,8	43,4	47,5	55,4	59,5	63,2	70,3	77,4	83,4	91,3	94,3	
	18 PBP12206	27,4	2,7	5,7	8,5	12,2	15,2	19,0	23,1	27,0	30,9	34,8	39,1	42,1	46,5	54,4	57,8	62,1	69,4	77,1	82,4	90,9	93,9	
	19 PBP12214	25,5	2,4	4,9	7,2	10,7	13,6	16,9	19,9	23,5	27,4	31,5	35,2	39,0	43,2	51,5	55,5	59,8	67,1	74,8	81,0	90,2	93,5	
	20 PBP12387	25,5	2,4	5,0	7,1	10,6	13,3	16,1	19,2	22,6	26,8	30,7	34,0	36,7	41,8	50,1	54,3	58,6	65,2	74,1	80,8	89,9	93,3	
	21 PBP12478	25,8	2,5	5,5	7,5	10,7	14,0	17,5	20,7	24,4	28,0	32,3	36,0	40,9	44,4	52,7	57,8	61,4	69,1	74,9	82,0	91,2	94,2	
	22 PBP12479	24,3	2,2	4,9	6,7	9,4	12,5	15,5	18,7	22,2	25,6	29,8	33,7	38,3	41,9	50,4	55,7	59,2	67,2	73,6	81,1	90,7	93,9	

**A5 – Conjunto de Validação – valores previstos
pelos modelos RN-6000**

		Curva PEV - Destilado (%vol.)																						
	Espectro	°API	50°C	75°C	95°C	125°C	149°C	175°C	200°C	225°C	250°C	275°C	300°C	325°C	350°C	400°C	425°C	450°C	500°C	550°C	600°C	700°C	750°C	
	1 PBP1590	27,6	3,2	5,1	7,8	12,2	15,5	21,8	23,7	24,9	27,0	34,2	37,9	36,0	43,5	51,4	56,4	58,8	67,9	74,3	82,1	91,6	94,0	
	2 PBP1670	26,4	2,3	6,4	8,1	11,1	15,2	17,4	19,0	24,5	27,5	30,5	34,7	35,5	43,6	54,0	55,7	60,6	69,4	76,6	82,1	90,9	93,7	
	3 PBP1671	26,6	2,3	5,3	7,8	11,6	15,1	18,4	20,9	25,4	28,8	32,5	36,7	39,1	44,7	54,0	56,9	61,4	69,8	77,0	82,5	91,2	93,9	
	4 PBP1672	26,3	2,3	5,6	8,6	11,6	15,3	17,4	20,6	23,7	28,4	31,1	34,9	38,7	44,1	53,7	56,2	60,7	69,1	76,1	82,2	90,4	94,1	
	5 PBP1684	27,4	2,4	5,5	8,0	12,1	15,1	19,2	21,9	25,8	28,6	33,6	37,4	39,9	46,7	54,2	58,1	61,7	69,5	76,5	82,9	91,2	93,9	
	6 PBP1687	27,3	2,4	5,3	7,9	12,5	14,6	18,4	22,9	25,5	28,8	34,3	37,8	39,3	45,7	53,3	58,0	61,5	69,2	76,5	82,7	91,6	94,1	
	7 PBP1688	27,1	2,5	6,8	9,7	13,4	17,0	20,5	23,7	28,3	32,1	34,8	39,3	43,2	48,2	57,1	59,2	63,6	71,3	77,7	83,8	91,5	94,2	
	8 PBP1697	26,5	2,3	3,2	6,3	10,5	11,5	16,3	22,8	21,5	26,8	31,6	34,3	34,1	41,3	48,2	54,7	58,2	65,9	74,3	81,4	91,6	94,3	
	9 PBP1701	27,5	2,6	5,9	8,4	12,3	15,8	21,0	22,4	26,4	30,0	32,9	37,5	41,6	46,8	54,9	58,4	62,5	69,3	76,4	83,6	91,1	94,0	
	10 PBP1707	28,1	3,2	4,6	8,5	14,7	17,0	23,4	27,3	30,9	33,5	39,1	42,8	44,6	50,6	55,8	61,0	63,8	72,1	78,1	84,7	92,7	94,3	
	11 PBP1708	27,7	2,5	4,2	8,0	12,8	15,8	20,5	24,0	26,6	31,0	34,7	38,8	42,6	48,0	54,6	58,3	63,1	70,6	76,5	84,5	91,6	94,1	
	12 PBP1723	26,7	2,6	3,9	7,1	12,7	14,6	18,9	23,2	24,9	29,9	36,4	38,0	40,2	47,6	51,4	58,8	62,3	69,4	75,9	83,0	91,7	94,1	
	13 PBP1731	27,6	2,5	5,1	8,6	13,1	16,5	21,1	23,4	26,3	30,9	34,8	38,7	42,5	48,2	55,7	58,6	62,9	70,8	77,1	83,7	91,0	94,1	
	14 PBP1733	27,6	2,5	4,8	7,9	12,1	15,1	19,9	22,6	25,6	29,7	34,0	37,7	40,6	46,5	53,7	57,2	61,3	69,3	76,3	82,9	91,1	93,9	
	15 PBP1735	27,1	2,3	4,9	8,4	12,2	15,3	19,1	22,4	24,9	29,6	32,9	37,0	40,7	45,7	54,6	57,1	61,7	69,5	76,3	83,3	90,9	94,0	
	16 PBP1736	27,5	2,4	4,5	7,9	12,3	16,4	21,0	22,3	26,5	30,5	33,9	38,4	43,0	48,2	56,0	59,0	64,3	71,3	76,8	84,3	91,0	94,0	
	17 PBP1203	28,3	3,2	6,8	9,5	14,2	16,8	21,1	25,3	28,8	32,9	36,8	39,6	44,3	48,6	55,5	59,2	62,6	70,6	77,5	83,3	91,9	94,4	
	18 PBP1206	27,7	2,6	6,6	8,4	12,1	15,4	18,6	22,0	25,9	31,1	34,2	37,8	42,7	47,1	55,0	56,7	62,3	69,4	77,6	82,0	91,5	94,1	
	19 PBP1214	26,3	2,5	4,7	7,9	11,4	12,9	17,1	21,0	23,2	28,7	32,3	35,1	39,6	41,6	51,9	54,8	59,9	67,5	74,0	81,5	91,3	94,3	
	20 PBP1237	25,7	3,0	4,7	7,5	11,3	12,0	17,1	21,2	24,5	29,4	33,5	34,4	38,8	39,6	49,0	54,1	59,2	67,0	73,7	81,1	92,3	94,4	
	21 PBP12478	25,2	2,5	4,9	8,3	11,2	12,5	16,6	20,8	23,7	30,8	31,7	36,7	40,6	42,9	52,6	57,3	60,1	68,6	74,7	79,6	89,7	94,7	
	22 PBP12479	23,9	2,4	4,5	7,8	10,4	11,9	15,7	19,5	21,7	28,7	30,0	34,9	38,3	40,6	50,5	55,4	58,0	66,9	73,9	78,9	89,5	94,6	

**A6 – Conjunto de Validação – valores previstos
pelos modelos PLS-9000**

	Espectro	°API	CurvaPEV - Destilado (%vol.)																				
			50°C	75°C	95°C	125°C	149°C	175°C	200°C	225°C	250°C	275°C	300°C	325°C	350°C	400°C	425°C	450°C	500°C	550°C	600°C	700°C	750°C
	1 PBP1590	26,2	2,4	4,7	6,5	10,0	12,2	14,8	17,4	20,2	23,1	26,0	32,4	35,1	39,3	47,8	52,3	57,7	66,2	74,0	81,2	89,9	93,0
	2 PBP1670	25,8	2,5	5,5	7,6	11,8	14,8	18,1	21,4	24,9	28,1	31,8	36,3	40,2	44,3	52,1	56,3	60,7	69,0	75,9	81,7	90,7	93,8
	3 PBP1671	26,2	2,5	5,4	7,6	11,8	14,9	18,3	21,8	25,4	28,7	32,7	37,1	41,0	45,2	53,1	57,1	61,2	69,2	76,3	82,3	91,1	94,0
	4 PBP1672	26,2	2,6	5,6	7,8	12,1	15,1	18,4	21,6	25,0	28,3	31,5	36,9	40,9	45,2	53,0	57,1	61,4	69,5	76,5	82,1	90,9	93,8
	5 PBP1684	26,8	2,6	5,4	7,7	11,8	14,9	18,5	22,0	25,7	29,4	33,0	37,2	41,1	45,2	53,3	57,4	61,7	69,4	76,2	82,2	90,8	94,0
	6 PBP1687	26,3	2,5	5,1	7,3	11,4	14,6	18,2	21,8	25,6	29,2	33,1	36,9	41,1	45,1	53,1	57,1	61,0	68,6	75,8	81,9	91,0	94,0
	7 PBP1688	29,2	3,0	6,7	9,4	14,2	18,0	22,1	26,0	30,0	33,9	38,1	41,9	46,2	50,2	57,8	61,6	65,3	72,6	79,0	84,3	92,3	94,8
	8 PBP1697	24,4	2,0	3,7	5,4	8,2	10,6	13,6	16,7	20,1	23,7	27,3	31,5	35,5	39,5	47,9	52,1	56,2	64,5	72,8	80,4	90,3	93,5
	9 PBP1701	27,3	2,5	5,4	7,9	11,9	15,0	18,5	22,0	25,6	29,5	33,3	37,7	41,6	45,8	54,1	58,1	62,3	69,8	76,6	82,7	90,9	94,0
	10 PBP1707	30,9	3,1	6,8	9,7	14,5	18,7	23,0	27,4	31,8	35,9	40,9	43,9	48,0	51,8	59,6	63,2	66,4	72,7	79,2	85,2	92,8	95,2
	11 PBP1708	28,1	2,7	5,2	8,0	12,7	16,3	20,3	24,2	28,1	32,3	36,4	39,5	43,8	47,7	55,6	59,4	62,8	70,2	77,5	83,3	91,5	94,2
	12 PBP1723	26,1	2,5	4,7	7,2	11,2	14,3	18,1	21,7	25,5	29,5	32,9	36,5	40,6	44,7	53,1	57,2	61,2	68,2	75,3	81,2	90,5	93,8
	13 PBP1731	27,6	2,7	5,6	8,3	12,8	16,3	20,1	23,8	27,6	31,4	35,1	39,4	43,5	47,7	55,7	59,6	63,2	70,5	77,2	82,8	91,1	94,0
	14 PBP1733	26,8	2,6	5,3	7,6	11,6	14,7	18,3	21,8	25,5	29,3	33,2	37,3	41,2	45,3	53,4	57,4	61,3	68,9	76,0	82,2	90,8	93,8
	15 PBP1735	26,4	2,5	5,0	7,4	11,7	14,9	18,4	21,9	25,5	29,1	32,9	37,3	41,4	45,5	53,4	57,4	61,1	69,0	76,2	82,3	90,9	93,8
	16 PBP1736	27,8	2,7	5,6	8,4	13,0	16,5	20,4	24,1	27,9	32,0	35,7	39,9	44,0	48,2	56,3	60,2	64,1	71,4	78,1	83,4	91,4	94,1
	17 PBP12203	29,1	3,0	6,5	9,2	13,4	16,7	20,5	24,1	27,8	31,6	35,4	40,1	43,9	47,9	56,0	59,9	63,8	71,0	77,4	83,3	91,3	94,1
	18 PBP12206	27,6	2,8	6,4	8,9	12,5	15,8	19,6	23,3	27,2	31,2	35,3	39,1	43,2	47,2	55,3	59,2	62,9	70,2	76,9	82,7	91,6	94,3
	19 PBP12214	25,1	2,3	4,5	6,7	10,4	13,4	16,8	20,3	23,9	27,7	31,8	34,8	39,1	43,1	51,4	55,4	58,3	66,9	74,7	81,0	90,3	93,4
	20 PBP12387	25,6	2,3	4,7	6,8	10,3	13,1	16,2	19,4	22,9	26,5	30,7	34,3	38,1	42,0	50,5	54,6	57,9	66,6	74,6	81,2	90,3	93,3
	21 PBP12478	25,8	2,5	5,2	7,3	10,8	13,9	17,4	20,9	24,7	28,7	32,6	36,3	40,9	45,1	53,9	57,9	60,3	68,9	75,7	81,7	90,3	93,7
	22 PBP12479	24,4	2,3	4,7	6,5	9,5	12,3	15,5	18,8	22,4	26,2	30,1	34,2	38,7	42,9	51,7	55,8	58,5	67,2	74,4	80,8	90,1	93,4

**A7– Conjunto de Validação – valores previstos
pelos modelos RN-9000**

	Espectro	Curva PEV - Destilado (%vol.)																					
		°API	50°C	75°C	95°C	125°C	149°C	175°C	200°C	225°C	250°C	275°C	300°C	325°C	350°C	400°C	425°C	450°C	500°C	550°C	600°C	700°C	750°C
1	PBP1590	27,2	2,7	6,1	8,6	11,8	14,5	17,5	22,0	25,4	29,2	33,3	37,1	39,3	47,0	52,1	58,1	64,3	68,1	75,6	81,9	91,9	93,7
2	PBP1670	25,6	3,1	5,3	8,5	11,7	15,8	19,2	23,8	26,8	30,7	34,4	35,6	39,9	44,7	53,3	55,5	61,4	66,7	74,4	81,1	91,0	93,7
3	PBP1671	25,5	2,9	5,2	8,1	11,8	15,3	19,1	23,4	26,8	30,4	34,1	35,2	39,9	45,3	53,4	55,8	61,5	67,2	74,9	81,5	91,3	93,8
4	PBP1672	25,0	3,0	5,3	9,0	12,1	16,3	19,7	24,0	27,2	30,3	34,3	35,8	40,4	45,9	55,6	55,0	62,0	68,0	75,5	81,9	91,5	93,9
5	PBP1684	26,8	2,9	5,2	8,6	12,1	15,5	19,6	22,7	27,4	30,8	34,5	37,6	42,3	46,4	54,5	57,4	63,1	68,7	76,0	82,2	90,8	93,7
6	PBP1687	25,8	2,8	4,9	7,6	12,3	15,1	18,8	22,5	27,5	29,4	34,3	36,2	40,3	46,7	53,8	55,9	62,4	68,8	74,6	81,3	90,9	93,8
7	PBP1688	27,6	3,2	5,6	9,5	13,3	17,8	22,2	25,4	30,1	34,2	35,9	37,0	42,5	46,8	56,6	56,9	63,0	69,3	76,7	82,9	91,7	94,1
8	PBP1697	25,0	2,0	4,4	4,9	10,1	11,0	14,1	18,1	21,6	23,7	30,8	35,0	36,5	46,4	50,6	54,8	61,2	64,9	73,2	80,2	90,7	93,9
9	PBP1701	26,9	2,4	4,8	8,2	11,7	14,1	18,5	21,8	26,8	28,4	33,6	38,1	39,9	48,0	54,9	56,6	65,3	66,5	74,1	80,6	89,8	93,8
10	PBP1707	28,9	3,1	5,8	9,1	14,2	17,3	21,4	24,4	31,2	33,5	35,9	37,6	43,3	48,4	55,8	57,8	64,1	70,2	77,5	83,6	91,5	94,0
11	PBP1708	27,5	2,5	4,6	8,1	13,0	15,7	20,0	23,0	29,2	31,9	35,1	37,2	41,5	48,5	56,1	58,0	64,2	68,9	76,4	82,7	90,7	94,4
12	PBP1723	26,7	2,8	4,8	7,6	12,6	15,1	18,9	21,8	28,2	30,0	34,9	38,4	43,6	47,6	54,7	57,5	63,2	68,5	75,6	81,7	91,4	93,8
13	PBP1731	26,3	2,8	5,0	8,6	13,2	16,6	20,4	24,0	29,2	31,1	34,7	36,7	42,9	47,0	57,1	56,4	62,9	70,6	77,6	83,5	91,0	94,0
14	PBP1733	26,4	2,6	5,0	7,8	12,0	14,6	18,7	22,2	26,8	29,3	33,4	36,3	42,1	46,1	54,7	56,8	62,2	70,1	77,2	83,1	90,7	93,8
15	PBP1735	25,2	2,5	4,7	7,7	12,3	15,0	18,9	22,9	27,3	29,2	33,7	35,1	39,7	46,7	55,4	55,4	62,5	68,2	75,9	82,3	90,9	94,0
16	PBP1736	26,6	2,9	4,7	9,2	12,6	16,3	21,1	23,9	28,9	32,4	35,3	37,6	43,6	47,4	57,4	57,8	63,9	70,3	77,2	83,1	91,1	94,1
17	PBP12203	28,6	2,9	6,4	9,1	13,3	16,6	20,1	23,7	29,2	30,9	34,0	38,1	44,3	45,9	55,4	57,7	62,1	72,1	78,5	83,9	91,2	93,8
18	PBP12206	27,8	2,9	5,9	8,2	11,5	15,0	18,3	22,0	26,1	30,2	33,0	36,3	44,8	43,4	54,0	56,4	58,9	72,7	78,9	84,1	91,4	93,7
19	PBP12214	26,3	2,3	4,9	6,6	11,1	13,3	16,8	20,2	25,0	27,6	32,4	35,0	40,1	43,4	53,9	57,4	57,6	65,8	73,2	79,8	90,5	94,1
20	PBP12387	27,6	2,1	4,8	6,5	10,6	12,7	15,7	19,7	24,2	27,0	32,1	36,1	39,0	43,1	51,2	59,0	58,1	66,5	73,8	80,2	90,6	94,0
21	PBP12478	25,7	2,8	6,1	7,0	10,9	14,2	17,8	19,1	24,0	28,1	32,0	34,7	44,2	41,5	59,0	56,1	54,5	67,6	74,5	80,8	91,6	94,1
22	PBP12479	24,5	2,6	5,6	6,2	9,9	12,6	15,8	16,0	21,6	24,9	30,8	33,3	42,6	41,1	57,2	54,7	54,2	67,3	74,2	80,5	91,3	94,0

**A8 – Conjunto de Validação – valores previstos
pelos modelos PLS-5000P**

		Curva PEV - Destilado (%vol.)																				
	Espectro	50°C	75°C	95°C	125°C	149°C	175°C	200°C	225°C	250°C	275°C	300°C	325°C	350°C	400°C	425°C	450°C	500°C	550°C	600°C	700°C	750°C
1	PBP1590	2,6	4,9	6,7	10,5	13,2	15,8	19,3	22,5	26,0	30,3	33,5	37,4	41,0	49,4	53,7	59,1	68,1	74,7	81,2	90,4	94,4
2	PBP1670	2,5	5,1	7,6	12,0	15,3	18,6	22,6	26,0	29,9	33,2	36,4	40,3	44,2	53,0	57,0	60,0	68,7	75,6	81,5	90,1	94,1
3	PBP1671	2,6	5,3	7,9	12,2	15,6	18,9	22,9	26,4	30,2	33,8	37,4	41,3	45,2	53,9	57,8	61,2	69,3	76,3	82,3	90,6	94,3
4	PBP1672	2,4	4,9	7,5	11,8	15,1	18,3	22,1	25,3	29,1	32,8	36,1	40,1	44,4	53,3	57,3	60,2	68,2	75,5	81,3	90,3	93,8
5	PBP1684	2,6	5,3	7,7	11,8	15,2	18,6	22,7	26,3	30,3	33,9	37,5	41,5	45,6	54,1	58,1	61,6	69,4	76,6	82,4	90,9	94,3
6	PBP1687	2,5	5,2	7,5	11,6	14,9	18,5	22,2	25,8	29,7	33,3	37,2	41,2	45,3	53,6	57,5	61,3	68,9	76,1	82,1	90,8	94,2
7	PBP1688	2,9	6,2	8,9	13,7	17,4	21,4	25,6	29,1	33,2	36,9	40,8	44,7	48,9	56,8	60,7	63,8	70,8	77,9	83,3	91,6	94,5
8	PBP1697	2,1	4,2	6,1	9,1	11,8	14,8	17,8	21,2	24,6	28,3	32,6	36,6	41,3	49,4	53,5	57,4	65,6	74,0	80,7	90,7	93,6
9	PBP1701	2,5	5,5	7,8	11,9	15,1	18,7	22,5	26,3	30,2	34,2	38,2	42,3	46,6	54,7	58,7	62,6	69,5	77,1	82,8	91,1	93,9
10	PBP1707	3,1	6,7	9,3	14,1	17,9	22,2	26,4	30,2	33,9	38,4	42,6	46,4	50,3	57,7	61,5	65,3	72,0	78,8	84,6	92,5	95,1
11	PBP1708	2,7	5,7	8,2	12,4	15,9	19,7	23,6	27,2	30,9	35,5	39,3	43,4	47,4	55,5	59,4	63,0	70,1	77,1	83,0	91,5	94,4
12	PBP1723	2,4	5,1	7,2	11,1	14,2	17,7	21,5	25,1	29,0	33,0	36,7	40,8	45,2	53,2	57,2	61,3	68,7	75,7	81,6	90,7	94,0
13	PBP1731	2,7	5,6	8,3	12,6	16,1	19,8	23,9	27,5	31,3	35,7	39,2	43,3	47,3	55,7	59,6	63,0	70,4	77,0	82,8	91,2	94,4
14	PBP1733	2,6	5,5	7,9	11,9	15,2	18,7	22,5	26,1	29,8	34,1	37,8	41,8	45,8	54,1	58,0	61,7	69,5	76,4	82,6	91,1	94,3
15	PBP1735	2,5	5,2	7,7	11,8	15,2	18,7	22,4	25,9	29,6	33,9	37,5	41,6	45,6	54,1	58,0	61,5	69,2	76,1	82,1	90,8	94,1
16	PBP1736	2,6	5,6	8,3	12,6	16,2	19,9	24,0	27,7	31,6	36,1	39,7	43,9	48,0	56,4	60,3	63,9	70,6	77,4	82,9	91,1	94,1
17	PBP12203	2,9	6,3	8,6	12,9	16,3	20,1	23,9	27,7	31,7	35,3	39,6	43,6	47,6	55,3	59,2	63,4	70,6	77,4	83,3	91,7	94,5
18	PBP12206	2,8	6,1	8,5	12,2	15,4	19,2	23,0	26,8	30,8	34,5	38,8	42,6	46,6	54,2	58,1	61,7	69,8	76,5	82,9	91,5	94,7
19	PBP12214	2,5	5,2	7,3	10,7	13,6	17,0	20,3	23,7	27,6	31,5	35,4	39,4	43,8	51,7	55,7	59,6	67,7	74,8	81,3	90,5	93,8
20	PBP12387	2,5	5,4	7,0	10,4	12,9	16,1	19,0	22,5	26,3	29,4	34,0	37,9	42,9	49,8	53,9	58,6	66,2	74,5	81,0	90,4	92,9
21	PBP12478	2,7	5,1	7,4	10,6	13,4	17,1	20,7	23,8	28,9	31,9	35,8	40,1	44,7	52,5	56,5	61,1	68,0	74,7	80,4	90,6	93,2
22	PBP12479	2,4	4,6	6,6	9,4	11,8	15,2	18,6	21,6	26,7	29,6	33,6	38,0	42,5	50,3	54,4	59,2	66,8	73,5	79,7	90,2	93,2

**A9 – Conjunto de Validação para teste ANN com equação polinomial da curva
PEV – parâmetros originais**

	Espectro	°API	Curva PEV - Destilado (%vol.)																				
			50°C	75°C	95°C	125°C	149°C	175°C	200°C	225°C	250°C	275°C	300°C	325°C	350°C	400°C	425°C	450°C	500°C	550°C	600°C	700°C	750°C
	1 PBP1590	2,3	3,5	6,4	8,1	10,9	13,4	16,4	19,6	23,0	26,6	30,4	34,4	38,4	42,5	50,7	54,9	59,1	67,5	75,5	82,7	93,4	97,4
	2 PBP1598	1,1	1,6	2,9	4,1	6,1	7,9	9,9	12,3	15,1	18,3	22,0	26,3	31,1	36,1	48,2	51,1	55,6	64,3	72,2	79,2	89,4	93,2
	3 PBP1606	0,7	0,8	1,3	2,6	5,3	7,7	10,3	13,0	16,0	19,0	22,2	25,5	28,8	32,3	39,7	43,8	47,9	57,6	68,1	76,5	86,6	89,8
	4 PBP1624	1,2	1,7	3,5	4,9	7,5	9,8	12,5	15,5	19,0	22,5	26,4	30,5	34,6	38,9	47,6	52,2	56,6	66,0	74,5	81,0	89,5	92,6
	5 PBP1689	1,5	3,6	7,6	10,2	14,2	17,5	21,3	25,1	29,0	32,9	37,0	41,1	45,2	49,3	57,3	61,2	65,0	72,1	78,6	83,9	91,8	94,5
	6 PBP1692	1,3	2,3	5,1	8,0	12,1	15,3	18,8	22,3	25,9	29,6	33,4	37,3	41,2	45,3	53,6	57,8	62,0	70,5	77,5	83,4	92,0	94,8
	7 PBP1695	1,8	3,0	5,3	8,0	11,5	14,5	17,8	21,2	24,7	28,3	32,0	35,9	39,9	43,9	52,2	56,4	60,6	68,8	76,9	82,6	91,6	94,4
	8 PBP1704	0,8	1,7	4,6	9,8	15,5	19,5	23,6	27,5	31,4	35,3	39,2	43,1	47,0	50,9	58,5	62,2	65,9	72,9	79,2	84,4	92,0	94,6
	9 PBP1707	1,5	2,8	5,2	7,9	13,3	17,2	21,4	25,5	29,6	33,7	37,9	42,0	46,1	50,2	58,1	62,0	65,7	72,6	79,4	84,7	92,5	95,0
	10 PBP1710	1,2	2,6	5,5	8,5	13,2	16,7	20,5	24,2	28,0	31,8	35,7	39,6	43,6	47,6	55,6	59,6	63,5	71,2	78,1	83,7	91,9	94,6
	11 PBP1718	1,3	3,4	7,2	9,1	12,3	15,2	18,5	21,9	25,5	29,3	33,2	37,2	41,3	45,4	53,6	57,5	61,4	68,6	75,2	81,4	90,4	93,5
	12 PBP1719	1,5	2,3	4,5	6,6	11,0	14,4	18,2	22,0	25,9	29,8	33,8	37,9	41,9	46,0	54,1	58,1	61,9	69,2	75,9	81,8	90,5	93,5
	13 PBP1724	1,5	2,4	4,3	6,0	10,7	14,1	17,8	21,5	25,3	29,1	33,0	37,0	41,0	45,1	53,3	57,3	61,3	69,0	76,3	82,6	91,4	94,4
	14 PBP1735	1,3	2,5	5,0	7,9	12,7	16,2	20,0	23,6	27,3	31,1	34,9	38,8	42,7	46,7	54,8	58,8	62,8	70,8	77,9	83,6	92,0	94,7
	15 PBP1738	1,6	2,4	4,7	7,1	12,1	15,7	19,5	23,2	27,0	30,8	34,7	38,6	42,6	46,6	54,6	58,6	62,5	70,2	76,8	82,6	91,1	94,0
	16 PBP1206	1,6	2,7	5,0	7,7	12,4	15,9	19,8	23,5	27,3	31,1	35,0	39,0	43,0	46,9	54,9	58,8	62,7	70,1	77,2	83,2	91,7	94,5
	17 PBP1291	0,8	2,5	7,1	9,7	13,4	16,5	20,0	23,4	26,9	30,6	34,3	38,2	42,1	46,0	54,1	58,1	62,2	70,1	77,4	83,3	91,8	94,6
	18 PBP1289	1,3	2,7	5,9	7,6	10,1	12,4	15,1	18,0	21,1	24,5	28,1	31,9	35,8	39,9	48,3	52,5	56,7	64,8	72,3	78,9	88,9	92,5
	19 PBP12477	1,2	2,8	6,4	8,2	11,6	14,5	17,8	21,2	24,8	28,5	32,4	36,3	40,3	44,4	52,6	56,6	60,6	68,3	75,4	81,7	90,8	93,9
	20 PBP12478	0,8	1,6	3,4	5,7	10,2	13,5	17,1	20,7	24,4	28,2	32,1	36,1	40,1	44,1	52,3	56,3	60,2	67,8	74,9	80,7	89,8	93,0

**A10 – Conjunto de Validação para teste ANN com equação polinomial da curva
PEV – valores obtidos pelas equações polinomiais**

	Espectro	°API	CurvaPEV - Destilado (%Vol.)																				
			50°C	75°C	95°C	125°C	149°C	175°C	200°C	225°C	250°C	275°C	300°C	325°C	350°C	400°C	425°C	450°C	500°C	550°C	600°C	700°C	750°C
	1 PBP11590	2,9	3,8	5,7	7,5	10,5	13,2	16,3	19,6	23,1	26,7	30,6	34,5	38,5	42,6	50,9	55,1	59,3	67,4	75,0	82,1	93,6	97,5
	2 PBP11598	1,9	1,8	2,3	3,1	4,9	6,9	9,5	12,4	15,7	19,3	23,2	27,4	31,7	36,2	45,5	50,1	54,8	63,8	72,2	79,7	90,2	92,6
	3 PBP11606	0,9	1,2	2,0	3,0	5,0	7,0	9,4	12,1	15,1	18,3	21,8	25,4	29,2	33,2	41,3	45,5	49,7	58,0	66,1	73,7	86,4	91,1
	4 PBP11624	1,6	2,1	3,2	4,5	6,9	9,3	12,2	15,4	18,9	22,6	26,5	30,7	34,9	39,3	48,2	52,6	57,0	65,5	73,4	80,4	90,2	92,6
	5 PBP11689	2,1	3,9	7,1	9,7	13,9	17,4	21,3	25,2	29,1	33,1	37,2	41,2	45,3	49,3	57,3	61,1	64,8	71,9	78,4	84,0	92,1	94,3
	6 PBP11692	1,6	3,0	5,6	7,8	11,5	14,6	18,3	21,9	25,7	29,6	33,6	37,7	41,8	45,9	54,1	58,2	62,1	69,8	76,8	83,0	92,3	94,9
	7 PBP11695	2,2	3,4	5,6	7,6	11,0	13,9	17,3	20,8	24,5	28,3	32,2	36,2	40,3	44,4	52,7	56,8	60,8	68,6	75,8	82,2	91,8	94,7
	8 PBP11704	0,5	2,8	6,8	9,9	14,8	18,7	23,0	27,1	31,2	35,3	39,4	43,4	47,4	51,3	58,9	62,5	66,0	72,7	78,7	84,1	92,2	94,7
	9 PBP11707	1,1	3,0	6,4	9,2	13,6	17,2	21,3	25,3	29,4	33,5	37,6	41,8	45,9	50,1	58,1	62,0	65,8	72,9	79,3	84,9	92,8	94,7
	10 PBP11710	1,4	3,1	6,1	8,7	12,8	16,2	20,1	23,9	27,8	31,7	35,8	39,8	43,9	47,9	55,9	59,8	63,6	70,9	77,5	83,4	92,1	94,6
	11 PBP11718	2,2	3,6	6,1	8,4	12,0	15,1	18,6	22,2	25,8	29,6	33,5	37,4	41,4	45,4	53,4	57,3	61,1	68,5	75,3	81,4	90,6	93,4
	12 PBP11719	1,1	2,5	5,2	7,5	11,3	14,5	18,2	21,9	25,7	29,6	33,6	37,7	41,8	45,9	54,0	58,0	61,9	69,3	76,1	82,1	90,8	93,1
	13 PBP11724	1,1	2,5	5,0	7,2	10,8	14,0	17,6	21,2	25,0	28,9	32,9	36,9	41,0	45,2	53,4	57,5	61,5	69,1	76,2	82,4	91,7	94,3
	14 PBP11735	1,4	3,0	5,9	8,3	12,3	15,6	19,4	23,1	27,0	30,9	35,0	39,0	43,1	47,2	55,2	59,2	63,1	70,4	77,2	83,2	92,2	94,8
	15 PBP11738	1,3	2,9	5,7	8,1	12,0	15,4	19,1	22,8	26,7	30,6	34,6	38,7	42,7	46,8	54,8	58,8	62,6	69,9	76,7	82,6	91,3	93,8
	16 PBP12206	1,4	3,1	5,9	8,4	12,3	15,7	19,4	23,2	27,0	30,9	34,9	39,0	43,0	47,1	55,1	59,0	62,9	70,2	76,9	82,9	91,8	94,4
	17 PBP12391	1,8	3,4	6,3	8,7	12,5	15,8	19,5	23,2	26,9	30,8	34,7	38,7	42,7	46,7	54,6	58,5	62,3	69,7	76,5	82,6	92,0	95,0
	18 PBP12399	2,3	3,2	4,9	6,5	9,3	11,8	14,8	18,0	21,3	24,9	28,6	32,4	36,3	40,3	48,4	52,5	56,5	64,4	71,8	78,5	89,2	92,6
	19 PBP12477	1,8	3,2	5,6	7,7	11,2	14,2	17,7	21,2	24,9	28,7	32,6	36,5	40,5	44,6	52,7	56,7	60,6	68,1	75,1	81,4	91,0	93,9
	20 PBP12478	0,5	1,8	4,4	6,6	10,2	13,3	16,9	20,5	24,2	28,1	32,0	36,0	40,1	44,2	52,3	56,3	60,2	67,8	74,7	80,9	90,1	92,7

**A11 – Conjunto de Validação para teste ANN com equação polinomial da curva
PEV – valores previstos**

		Curva PEV - Destilado (%Vol.)																						
	Espectro	°API	50°C	75°C	95°C	125°C	149°C	175°C	200°C	225°C	250°C	275°C	300°C	325°C	350°C	400°C	425°C	450°C	500°C	550°C	600°C	700°C	750°C	
	1 PBP/1590	2,0	2,9	4,8	6,5	9,6	12,5	15,9	19,5	23,4	27,5	31,8	36,3	41,0	45,8	55,6	60,6	65,6	75,5	85,1	94,1	109,8	115,9	
	2 PBP/1598	0,4	0,3	0,6	1,2	2,8	4,5	6,8	9,4	12,3	15,5	19,0	22,7	26,6	30,6	38,8	43,0	47,2	55,3	62,8	69,4	78,6	80,6	
	3 PBP/1606	0,4	0,3	0,6	1,3	2,8	4,6	6,9	9,5	12,5	15,7	19,2	23,0	26,9	30,9	39,2	43,4	47,5	55,6	63,0	69,5	78,3	80,0	
	4 PBP/1624	2,1	2,8	4,5	6,1	9,2	12,2	15,8	19,6	23,8	28,2	32,9	37,9	43,0	48,2	58,9	64,3	69,7	80,4	90,5	99,8	114,8	119,9	
	5 PBP/1689	1,3	3,2	6,4	9,1	13,3	16,9	20,9	24,8	28,8	32,8	36,9	41,0	45,1	49,2	57,2	61,0	64,8	72,0	78,6	84,3	92,8	95,2	
	6 PBP/1692	1,5	2,8	5,2	7,3	10,8	13,8	17,3	20,9	24,6	28,4	32,4	36,4	40,6	44,7	53,1	57,3	61,4	69,4	76,9	83,7	94,6	98,4	
	7 PBP/1695	2,2	3,5	6,0	8,2	11,7	14,7	18,2	21,7	25,4	29,2	33,0	37,0	41,0	45,0	53,0	57,0	60,9	68,4	75,4	81,6	91,2	94,1	
	8 PBP/1704	1,4	2,8	5,3	7,6	11,2	14,3	17,9	21,5	25,3	29,2	33,1	37,2	41,3	45,5	53,7	57,8	61,9	69,6	76,9	83,5	93,9	97,3	
	9 PBP/1707	1,1	2,9	6,0	8,7	13,0	16,5	20,5	24,4	28,5	32,6	36,7	40,9	45,1	49,2	57,4	61,4	65,2	72,6	79,3	85,1	93,7	96,0	
	10 PBP/1710	1,3	3,1	6,2	8,9	13,0	16,5	20,5	24,4	28,3	32,4	36,5	40,6	44,7	48,8	56,8	60,7	64,5	71,7	78,2	83,8	91,8	93,7	
	11 PBP/1718	2,4	4,1	6,9	9,3	13,1	16,3	19,8	23,4	26,9	30,6	34,2	37,9	41,6	45,3	52,4	55,9	59,3	65,7	71,5	76,4	83,5	85,3	
	12 PBP/1719	1,6	3,0	5,7	7,9	11,5	14,6	18,2	21,7	25,3	29,1	32,9	36,7	40,6	44,5	52,1	55,9	59,6	66,5	72,9	78,5	86,6	88,7	
	13 PBP/1724	1,2	2,6	5,1	7,3	10,9	14,0	17,7	21,4	25,3	29,3	33,4	37,6	42,0	46,3	55,2	59,6	63,9	72,5	80,6	88,1	100,5	105,1	
	14 PBP/1735	1,4	2,9	5,6	7,8	11,5	14,7	18,3	21,9	25,6	29,4	33,3	37,3	41,3	45,3	53,3	57,2	61,1	68,4	75,3	81,4	90,7	93,6	
	15 PBP/1738	1,7	3,2	6,1	8,5	12,4	15,7	19,5	23,2	27,1	31,1	35,2	39,4	43,6	47,8	56,2	60,4	64,5	72,5	80,0	86,8	97,8	101,7	
	16 PBP/2206	1,7	3,2	5,9	8,3	11,9	15,0	18,5	22,0	25,6	29,2	32,9	36,6	40,3	44,0	51,3	54,8	58,2	64,6	70,4	75,3	82,0	83,3	
	17 PBP/2391	2,0	3,6	6,3	8,7	12,5	15,8	19,4	23,0	26,7	30,5	34,4	38,3	42,2	46,1	53,8	57,5	61,1	68,0	74,2	79,7	87,3	89,2	
	18 PBP/2389	0,8	1,6	3,3	4,9	7,8	10,5	13,6	16,9	20,5	24,3	28,2	32,3	36,6	40,9	49,7	54,1	58,5	67,2	75,4	83,0	95,2	99,5	
	19 PBP/2477	0,0	0,7	2,2	3,6	5,9	8,0	10,5	13,0	15,7	18,4	21,2	24,1	27,0	29,9	35,6	38,3	40,9	45,6	49,6	52,6	54,8	53,6	
	20 PBP/2478	-2,0	-2,2	-2,4	-2,4	-2,1	-1,6	-0,9	0,0	1,0	2,1	3,2	4,5	5,7	7,0	9,5	10,7	11,8	13,6	14,8	15,2	12,7	9,4	

**A12 – Conjunto de Validação para teste ANN com equação polinomial da curva
PEV – coeficientes determinados e previstos**

Amostra (Espectro)	Coeficientes Determinados				Coeficientes Preditos			
	A	B	C	D	A	B	C	D
PBP11590	-2,72	3,24	3,85	1,14	-3,05	3,97	2,74	0,61
PBP11598	-4,66	5,74	-4,85	2,88	-4,28	5,27	-4,89	1,48
PBP11606	-3,07	4,08	-1,28	0,84	-4,37	5,32	-4,89	1,49
PBP11624	-4,01	4,74	-0,83	1,33	-4,02	5,02	0,77	1,22
PBP11689	-2,17	1,94	10,47	-1,78	-2,12	1,89	10,80	-2,69
PBP11692	-2,60	2,70	7,20	-1,21	-2,50	2,80	6,35	-1,04
PBP11695	-2,80	3,06	5,42	-0,03	-2,46	2,61	6,89	-0,52
PBP11704	-1,36	0,80	14,87	-4,79	-2,42	2,60	7,28	-1,50
PBP11707	-2,19	1,87	11,32	-3,09	-2,28	2,08	10,37	-2,82
PBP11710	-2,19	2,06	9,85	-2,30	-2,33	2,11	10,12	-2,46
PBP11718	-2,40	2,48	7,46	-0,75	-2,03	1,80	9,43	-1,07
PBP11719	-2,56	2,57	7,82	-1,98	-2,39	2,35	7,80	-1,41
PBP11724	-2,67	2,79	6,88	-1,59	-2,46	2,84	6,74	-1,49
PBP11735	-2,31	2,25	9,00	-2,04	-2,32	2,37	7,96	-1,65
PBP11738	-2,36	2,30	8,80	-2,08	-2,21	2,34	8,63	-1,63
PBP12206	-2,27	2,21	9,09	-2,02	-2,27	2,07	8,55	-1,55
PBP12391	-2,14	2,13	8,94	-1,54	-2,34	2,20	8,71	-1,32
PBP12389	-2,85	3,38	2,93	0,90	-3,08	3,76	2,41	-0,48
PBP12477	-2,52	2,69	6,66	-0,80	-2,85	2,74	2,84	-1,35
PBP12478	-2,57	2,67	7,09	-2,34	-2,58	2,61	-3,69	-1,01