



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Uso de Ferramentas Matemáticas para Análise de Modelos para Predição de Enxofre e HPA em amostras de Diesel

Autor: Lucas Ranzan

Orientador: Jorge O. Trierweiler

Coorientadores: Luciane F. Trierweiler

Luis A. R. Muniz

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Diesel	3
2.2 Quimiometria	6
2.3 Critérios para Avaliação dos Modelos	8
2.3.1 Coeficiente de Determinação – R ²	8
2.4 Espectrofluorescência	9
3 Materiais e Métodos	10
3.1 Materiais	10
3.2 Método proposto	10
3.2.1 Pré-tratamento dos Dados	10
3.2.2 Análise PCA	11
3.2.3 Análise de PLS	11
3.2.4 Análise PCR e PLS	11
3.2.5 Modelos Baseados em Componentes Espectrais (Pure Spectra Chemometric Modeling)	12
4 Estudo de Caso	16
5 Resultados	18
5.1 Análise de PCA	18
5.2 Análise PLS	19
5.3 Modelos baseados em PCA/ Modelagem PCR	20
5.3.1 Predição de Enxofre	20
5.3.2 Predição de HPA	22
5.4 Modelos Baseados em PLS	23
5.4.1 Predição de Enxofre	23
5.4.2 Predição de HPA	24
5.4.3 Busca Simultânea de Enxofre e HPA	25
5.5 Modelos Baseados nos Elementos Espectrais (PSCM)	26
5.5.1 Predição Individual de Enxofre	26
5.5.2 Predição Individual de HPA	28
5.5.3 Predição Simultânea de Enxofre e HPA	28

6	Conclusões e Trabalhos Futuros	30
7	Referências	32
8	Apêndice 1: Erros dos Modelos PCR	34
9	Apêndice 2: Erros dos Modelos Baseados em PLS	43
10	Apêndice 3: Erros dos Modelos Baseados em PSCM	60

Agradecimentos

Gostaria de agradecer inicialmente aos meus pais, Angelin Ranzan e Iracema Ranzan, não somente por todo o apoio e suporte durante estes árduos anos , mas principalmente pelos valores que me foram ensinados quando criança. Suas determinações em mostrar a importância do estudo, do caráter e do esforço certamente se refletem na pessoa que sou hoje. Tenho orgulho de ter em minha vida dois grandes exemplos de força de vontade , garra e amor.

Quero agradecer muito ao meu querido irmão Cassiano, sem o qual certamente grande parte deste trabalho não seria possível. Valeu irmão por toda a ajuda, não somente na parte acadêmica, mas em todas as facetas da vida. Só tenho a agradecer por ter um irmão tão presente, querido e amigo.

Aos meus grandes amigos, que tornaram estes anos mais agradáveis. A amizade de vocês sempre foi e sempre será muito importante para mim, obrigado por todos momentos divertimentos, todas as risadas , todo o suporte, e por me ligarem de madrugada quando eu não podia sair para mostrar a falta que eu fazia para o grupo.

A minha família, grande e espalhada, mas que sempre esteve presente quando precisei.

A minha namorada , Laís, por todo amor e carinho, mesmo nos dias em que a faculdade me deixava deprimido e estressado.

Ao meu orientador , Jorge, pelas diversas oportunidades que me proporcionou, não só neste trabalho, mas durante meus anos acadêmicos. Também gostaria de agradecer aos meus coorientadores Luciane e Muniz, pela ajuda e oportunidade.

E um agradecimento final a todas as pessoas que estiveram envolvidas em minha vida nestes últimos anos, que de alguma forma contribuíram para que esse objetivo fosse alcançado.

Resumo

Nos últimos anos foi sensível o aumento nos cuidados exigidos pela autoridades para com o meio ambiente. A queima de combustíveis fósseis, em especial no caso do óleo diesel, gera resíduos tóxicos e cancerígenos, entre eles os óxidos de enxofre e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos. Até 2014 a quantidade de enxofre permitida no óleo diesel comercializado no país deve ser reduzida para menos de 50 ppm.

Sendo assim, surge no mercado uma demanda cada vez maior em otimizar os processos existentes fazendo com que seus rendimentos sejam melhores, sem a perda da qualidade final do produto. Para isso, o uso de ferramentas de controle é indispensável, e para que esse controle seja eficiente é imprescindível a capacidade de medir informações com qualidade e em tempo real.

Os métodos usados para medir tanto as quantidades de enxofre quanto de HPA no óleo diesel atuais são todos destrutivos, de alto custo, e requerem tempos de análises prolongados, causando uma falha na estrutura de controle da planta, onde ações para correção de correntes de produto fora de especificação se tornam lentas, com grande desperdício de recursos.

Com o uso de ferramentas matemáticas e variáveis auxiliares (neste caso, espectros de fluorescência), é possível prever as quantidades das variáveis de interesse diretamente nas correntes da planta, de forma rápida e não invasiva.

O objetivo deste trabalho é propor e avaliar a viabilidade do uso conjunto entre ferramentas matemáticas e medidas de espectroscopia fluorescente a fim de desenvolver de sensores capazes de caracterizar correntes de processo de produção de diesel de forma rápida e eficiente, viabilizando a aplicação de melhores técnicas de controle e otimização no processo.

Este trabalho avalia diversas técnicas matemáticas que usam dos espectros de emissão e excitação de amostras de diesel para desenvolver modelos capazes de prever satisfatoriamente os valores de enxofre e HPA nas mesmas, e, como objetivo final, o desenvolvimento de sensores baseados em pares de emissão/excitação capazes de medir estas mesmas variáveis de interesse diretamente no meio industrial, em linha.

Pela análise dos espectros, foi possível observar que o uso de análise PCA e os modelos PCR geram resultados com erros médios em torno de 20%, o que não torna a metodologia indicada para ser aplicada em analisadores de linha. Modelos baseados em PLS chegaram a resultados também na faixa de erro de predição em torno de 20%. Já a análise diretamente sobre a intensidade dos pares de emissão/excitação (PSCM), com o uso de otimização heurística para seleção de modelos, obteve resultados com erros médios entre 4 e 7%, tanto para predição de enxofre, quanto de HPA. Sendo assim, os pares encontrados com essa metodologia são indicados para o uso em sensores de linha.

Palavras-Chaves: Diesel, enxofre, HPA, PCA, PLS, PCR, PSCM.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Refinaria Moderna. Fonte: CHEVRON, 2007.	5
Figura 3.1: Descrição esquemática das etapas de processamento do algoritmo de otimização heurística ACO em sua forma discreta para seleção de grupos de elementos espectrais para a caracterização de variáveis de estado de processos. Fonte: RANZAN (2011)	13
Figura 3.2: Trilhas de ferromônios para enxofre e HPA, salientando os quinhentos elementos espectrais com maiores concentrações de ferromônio.....	14
Figura 3.3: Filtragem de elementos espectrais utilizando ACO.	15
Figura 5.1: À esquerda, gráfico de Scree que apresenta a variância de cada CP. À direita, o gráfico da variância acumulada em função dos componentes principais.	18
Figura 5.2: Gráfico de Escores das amostras de diesel, salientando a formação de possíveis grupos de amostras.....	19
Figura 5.3: Variância explicada dos dados de fluorescência em função do número de componentes de PLS para enxofre, HPA e enxofre + HPA.	20
Figura 5.4: Erro médio da predição da concentração de enxofre dos modelos PCR.....	21
Figura 5.5: R^2 médio dos dados de calibração dos modelos baseados em PCA para busca de enxofre.....	21
Figura 5.6: Erro médio para predição de HPA em função dos valores medidos para modelos PCR.	22
Figura 5.7: R^2 médio obtido nas etapas de calibração dos modelos baseados em PCA para predição de HPA.	23
Figura 5.8: Erro médio percentual na predição de enxofre com a utilização de modelos PLS em função do tamanho dos modelos.	23
Figura 5.9: R^2 médio obtido na etapa de calibração dos modelos baseados em PLS para predição de enxofre.	24
Figura 5.10: Erro médio percentual na predição de HPA com a utilização de modelos PLS em função do tamanho dos modelos.....	24
Figura 5.11: R^2 médio dos dados de calibração dos modelos baseados em PLS para busca por HPA.....	25
Figura 5.12: Erro médio do ajuste na predição de HPA e enxofre simultaneamente dos modelos baseados em PLS (MIMO).....	25
Figura 5.13: R^2 médio dos dados de calibração dos modelos baseados em PLS (duas saídas) para busca de HPA e Enxofre simultaneamente.	26
Figura 5.14: A) Erro médio dos modelos baseados em PSCM, para busca individual de enxofre, referente a todas as amostras. B) Erro médio dos modelos baseados em PSCM, para busca individual de enxofre, retirando a Amostra 015 das médias. C) Erro médio dos modelos baseados em PSCM, para busca individual de enxofre, retirando a Amostra 015 das médias e suprimento os modelos de um elemento espectral.	27

Figura 5.15: A) R^2 médio para modelos baseados em PSCM, para busca de elementos espectrais significativos na predição de enxofre. B) RMSEP médio dos modelos baseados em PSCM, para busca de elementos espectrais significativos na predição de enxofre. 27

Figura 5.16: Erro médio dos modelos baseados em PSCM para predição individual de HPA. 28

Figura 5.17: A) R^2 médio dos modelos baseados em PSCM, para busca individual de HPA. B) RMSEP médio dos modelos baseados em PSCM, para busca individual de HPA. 28

Figura 5.18: A esquerda: erro médio dos modelos baseados em PSCM para predição simultânea de enxofre e HPA, com todas as amostras disponíveis. A direita: erro médio dos modelos baseados em PSCM para predição simultânea de enxofre e HPA, retirando os erros referentes a Amostra 015. 29

Figura 5.19: A) R^2 médio dos modelos baseados em PSCM para predição simultânea de enxofre e HPA. B) RMSEP médio da predição de enxofre dos modelos baseados em PSCM para predição simultânea de enxofre e HPA. C) RMSEP médio da predição de HPA dos modelos baseados em PSCM para predição simultânea de enxofre e HPA. 29

Lista de Tabelas

Tabela 4.1: Descrição das amostras utilizadas.Fonte: ALVES (2012).....	16
Tabela 4.2: Concentrações de Enxofre e HPA, obtidas por metodologia convencional, para as respectivas amostras avaliadas neste trabalho.Fonte: ALVES (2012).	17

Lista de Abreviaturas e Siglas

ACO – Ant Colony Optimization

ANP – Agência Nacional do Petróleo

ASTM – American Society for Testing and Materials

CP – Componente Principal

Ex/Em – Comprimento de onda de excitação/emissão

HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

PCA – Principal Component Analysis

PCR – Principal Component Regression

PLS – Partial Least Squares

ppm – Parte por Milhão

PSCM – Modelos Baseados em Componentes Espectrais (Pure Spectra Chemometric Modeling)

R^2 – Coeficiente de Determinação

RMSEP – Root-Mean-Square Error of Prediction

S10 – Óleo diesel com teor máximo de 10 ppm de enxofre

S50 – Óleo diesel com teor máximo de 50 ppm de enxofre

S500 – Óleo diesel com teor máximo de 500 ppm de enxofre

S1800 – Óleo diesel com teor máximo de 1800 ppm de enxofre

SQ_{res} – Soma dos quadrados dos resíduos

SQ_{tot} – Soma dos quadrados total

1 Introdução

No decorrer das últimas décadas foi sensível o aumento no cuidado e na preocupação com o meio ambiente. Os grandes centros urbanos já lutam contra problemas cada dia mais severos em virtude do acúmulo de poluentes no solo, nos rios e na atmosfera. Uma das grandes fontes de poluição da qual ainda dependemos quase que completamente é proveniente da queima de combustíveis fósseis. Os veículos automotores têm então papel importante nesta questão.

Dentre os veículos do ciclo diesel, as emissões de óxidos de enxofre e material particulado são as que requerem atenção especial. A estes compostos se encontram adsorvidos compostos orgânicos e inorgânicos. Estes são em sua maioria hidrocarbonetos pesados derivados do óleo diesel e do óleo lubrificante, sulfatos provenientes do enxofre do combustível, resíduos de carbono, água e metais. Entre os hidrocarbonetos se encontram Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's), supostamente cancerígenos.

Como forma de solucionar alguns dos problemas ligados aos motores de combustão à diesel, os órgãos governamentais passaram a exigir concentrações cada vez menores de enxofre no combustível. De acordo com a legislação vigente (Portaria número 42 de 16/12/2009, ANP), o óleo a ser comercializado deve possuir no máximo 50 ppm de enxofre (chamado diesel S50). Assim sendo, a indústria de refino deve se atualizar perante as novas exigências, e isto requer um controle mais eficiente e veloz na medição da concentração de enxofre no óleo.

Surge então um novo problema associado à dificuldade de medir tal variável. Até o momento, a grande maioria dos métodos utilizados são invasivos e destrutivos. As amostras precisam ser retiradas da linha, preparadas por pessoal especializado, analisadas em laboratório, e só então ações na planta podem ser tomadas. O tempo transcorrido entre a retirada da amostra e a realização destes procedimentos pode causar um atraso significativo na identificação de correntes que não atendem as especificações, diminuindo a eficiência da execução de ações corretivas e reduzindo o rendimento da unidade.

Para que um controle fino e efetivo possa ser implementado, é preciso antes encontrar uma maneira de medir as variáveis de interesse de forma mais rápida, porém sem sacrificar a precisão dos resultados. Assim, nasce a ideia do uso de variáveis auxiliares mais rápidas de serem mensuradas, que com a ajuda de ferramentas matemáticas, podem levar a predição *on-line* das variáveis de interesse através da criação de sensores baseados em espectrofluorescência.

A espectrofluorescência é uma técnica analítica amplamente utilizada devido a sua rapidez, facilidade e sensibilidade. O uso desta técnica em fluidos naturalmente fluorescentes dispensa a preparação de amostras, e novas medidas podem ser tomadas rapidamente, diminuindo o tempo morto do processo de análise. Infelizmente, a informação trazida pelos espectros em si não pode ser diretamente utilizada, assim, o uso de quimiometria se faz necessário para criação de modelos que a partir dos espectros de fluorescência possam prever de forma acurada os valores das variáveis de interesse.

O objetivo principal deste trabalho é avaliar diversos tratamentos matemáticos dos dados referentes aos espectros de fluorescência de amostras de diesel, para avaliar a viabilidade de prever a concentração de enxofre e HPA dentro das mesmas. Para tal,

modelos quimiométricos serão ajustados e os resultados das predições comparados com os resultados dos métodos clássicos de análise. Se comprovada a viabilidade de extrair informações úteis desses espectros, sensores baseados nos pares de excitação/emissão que mais se correlacionam com a quantidade de enxofre ou HPA no sistema podem ser desenvolvidos para, de forma prática, aplicar as técnicas estudadas em processos industriais reais.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Diesel

O óleo diesel é um combustível de matriz fóssil, formado em sua maior parte por compostos parafínicos, naftalenos e aromáticos. A composição real do diesel é função da origem do petróleo do qual o mesmo é obtido, da planta de craqueamento utilizada e, em especial, da dessulfurização que o mesmo sofre. Entre diversos tipos de óleo diesel vendidos, a diferença na quantidade de enxofre é um dos maiores fatores de diferenciação (SOARES et al, 2010).

O diesel brasileiro é um combustível derivado do petróleo constituído por basicamente hidrocarbonetos alifáticos contendo de 9 a 28 átomos de carbono. É um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico. Sua cor varia de amarelo ao marrom, possuindo fluorescência azul (CAMPO, 1989). A distribuição dos diferentes tipos de hidrocarbonetos que o compõem é muito importante porque afetam as propriedades do combustível. Durante o processo de produção, o diesel é destilado em temperaturas na faixa de 160°C a 380 °C, que destilam após o querosene e assemelham-se aos gasóleos mais leves (SONG et al, 2000).

A Figura 2.1 apresenta um fluxograma básico de uma refinaria moderna. O diesel final é uma mistura de diversas correntes, podendo ser elas nafta pesada, querosene, diesel leve e pesado e gasóleo leve e médio. Todas as misturas devem ser realizadas de maneira a atingir as normas exigidas pela ANP. Para atingir o patamar limite de enxofre, as correntes usualmente passam por um hidrotreatamento para diminuir a concentração de enxofre. Hidrotreatamento envolve uma gama de processos que usam hidrogênio e catalisadores para remover componentes indesejados. O processo remove compostos reativos como olefinas, enxofre, nitrogênio e compostos oxigenados. Porém, processos muito severos de hidrotreatamento (como os usados para atingir os limites *ultra-low* de enxofre) acabam saturando anéis aromáticos, afetando as características finais do produto (CHEVRON, 2007).

A matriz predominantemente alifática do diesel lhe confere um caráter de autoignição. No ciclo de motor diesel, o ar entra na câmara de combustão, é comprimido e aquece. Em seguida, é adicionado o combustível na câmara, o qual entra em ignição sem que haja necessidade de uma faísca, ou seja, as condições da câmara são suficientes para que ocorra a explosão. A qualidade de autoignição do diesel é um fator determinante no seu desempenho e é caracterizada pelo número de cetano. Sendo assim, quanto maior for o número de cetano que um diesel possuir, maior será seu poder de ignição (que se resume ao atraso entre o momento da injeção do combustível e a ignição) (HIGGINS et al, 1998). No Brasil, a ANP, Agência Nacional do Petróleo, define que o número mínimo de cetanos aceitável é de 42. Os óleos vendidos no Brasil têm número de cetano variando entre 45 e 60.

Os motores a diesel operam sempre com uma taxa de ar maior do que a necessária para queima do combustível injetado. A principal vantagem de um motor a diesel é sua alta eficiência térmica. Esses motores chegam a uma eficiência térmica (em excesso de ar) de até 50 por cento. Comparados com um motor a gasolina, que tem eficiência máxima

de 30 por cento, o motor diesel tem uma grande vantagem em economia de combustível. Por esse motivo, tais motores dominam o mercado de atividades de alto consumo, como o de navios, geradores de energia, caminhões, e todo o tipo de indumentário pesado. (CHEVRON, 2007).

Estão também presentes no óleo diesel compostos sulfurados como tióis, dissulfetos, sulfetos, tiofenos, benzotiofenos e tiobenzotiofenos. Sendo assim, a queima ou destilação do mesmo acarreta na produção de derivados com alta toxicidade, em principal (SO_x). Por se tratarem de compostos poluentes, torna-se então necessário um controle sobre a quantidade de enxofre existente no diesel, um requerimento que a atual indústria petrolífera é obrigada a atender.

No Brasil, até o ano de 1994, o óleo vendido pelas refinarias possuía em média 13.000 ppm de enxofre. Em 1995, o diesel comercializado no território nacional passou a ser dividido em duas modalidades: o diesel metropolitano, contendo 500 ppm de enxofre, e o diesel rural, que continha 1800 ppm. (DESPOLUIR, 2008). Com o novo foco nas questões ambientais, a Agência Nacional do Petróleo (ANP), mediante Portaria número 42 de 16/12/2009, alterou os limites permitidos de teor de enxofre no diesel nacional. O novo máximo passou a ser 50 ppm, o chamado diesel S50. A medida estipula que, até 2014, o óleo diesel S1800 (1800 ppm de enxofre) deixe de ser comercializado e que toda a frota rodoviária passe a ser abastecida com S500. Ainda no mesmo ano, as frotas de ônibus de grandes cidades passarão a utilizar o novo diesel S10, com 10 ppm de enxofre.

Outra análise necessária para qualificação do diesel é a de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA). Alguns destes compostos são suspeitos ou conhecidamente cancerígenos. Calcula-se que entre 0,2 e 1 % de todos os HPA's existentes no diesel consigam resistir ao processo de combustão e são expelidos nas emissões de queima (WILLIAMS et al, 1986). Existe ainda uma grande correlação entre os compostos policíclicos e o teor de enxofre, porque alguns dos HPA contem enxofre em sua estrutura. No Brasil, os níveis de HPA máximo são aplicados apenas aos óleos S50 e S10, e, neste último, a ANP regula que o máximo permitido seja de 11%.

2.2 Quimiometria

A capacidade de desenvolver ferramentas de controle e otimização avançada estão diretamente ligadas à habilidade de medir as variáveis de interesse. Não só a isso, mas também à capacidade de trabalhar esses dados e retirar dos mesmos informações úteis (SCHEPER, 1999). Quimiometria é o processo de extrair informação de análises químicas a partir de tratamentos matemáticos, com o objetivo de calibrar e classificar os dados. Para se realizar uma análise quimiométrica se faz uso de múltiplas ferramentas, entre elas, Multiple Linear Regression with Factor Analysis (FA-MLR), Stepwise Multi Linear Regression (Stepwise MLR), Partial Least Squares (PLS), Genetic Function Algorithm (GFA), Genetic PLS (G/PLS), Principal Component Analysis (PCA) or Principal Component Regression (PCR), e ferramentas não lineares, como Artificial Neural Network (ANN) (CLEMENTSCHITSCH et al, 2005).

Segundo CORGOZINHO (2009), pode-se dividir o objetivo da análise multivariada em cinco aspectos, sendo eles:

- Redução de dados ou simplificação estrutural: reduz-se o sistema de interesse à forma mais simplificada possível, sem a perda de informações úteis.
- Classificação e agrupamento: as variáveis são agrupadas de forma a reunir variáveis similares, com base nos dados medidos.
- Investigação da dependência entre variáveis: É importante verificar a correlação das variáveis, e definir que tipo de informação é independente e quais variáveis são dependentes.
- Predição: criação de modelos capazes de prever valores de uma ou mais variáveis, com base na leitura de outras grandezas.
- Construção de hipóteses e testes: hipóteses estatísticas, formuladas em termos de parâmetros de populações multivariadas são testadas. Isso pode ser feito para validar considerações.

Na quimiometria, os métodos mais amplamente aplicados são os de PCA, PCR e PLS, com os quais se torna possível a análise quantitativa de dados extraídos de espectros de fluorescência (GELADI et al, 2004). Tais ferramentas possuem a capacidade de resumir grandes quantidades de informações e sintetizar os resultados, possibilitando a análise de toda a gama do espectro (JOLLIFFE, 1986).

2.2.1 *Principal Component Analysis - PCA*

PCA é uma técnica de diminuição de dimensionalidade utilizada para análise de dados, que identifica parâmetros e expressa novamente os dados de maneira a destacar suas semelhanças e diferenças. Uma vez que os padrões são encontrados, é possível comprimir o espaço de busca sem que exista perda significativa de informações. Com essa característica de compressão de informação, é possível aplicar PCA em matrizes que contenham uma enormidade de dados, decompondo a mesma em um número consideravelmente menor de componentes que expressam em si a maior parte da

informação disponível. Este tipo de análise é recorrentemente usada em sistemas de grande número de variáveis, entre eles a extração de dados de características físico-químicas de sistemas, a avaliação de espectros de emissão-excitação e a redução de dimensão de resultados de espectros de fluorescência do monitoramento de águas de resíduo (TARTAKOVSKY et al. 1990).

Basicamente, a aplicação de PCA implica na decomposição dos dados em um novo conjunto de vetores ortogonais, chamados de vetores de carga, que são por sua vez combinações lineares dos vetores dos dados originais. Tais vetores são denominadas CP's (*componentes principais*) e são ordenados de acordo com a quantidade de variância expressa, ou seja, qual a quantidade de informação que cada CP carrega. A técnica requer, em alguns casos, um pré-tratamento dos dados, em que os mesmos são centralizados e normalizados, para que a variância encontrada seja significativa (CLEMENTSCHITSCH, 2005).

2.2.2 *Principal Component Regression – PCR*

A metodologia PCR não é aplicada diretamente sobre os dados de espectroscopia, mas correlacionada e aplicada nos componentes principais obtidos através da análise PCA. Uma vez que os CP's são mutuamente ortogonais, problemas típicos de colinearidade e alta correlação, que surgem em muitas técnicas de regressão, são evitados. Os CP's são combinados de maneira a predizer a matriz de dados de saída, valendo de regressão linear multivariável (LIU, et al. 2003).

2.2.3 *Partial Least Squares – PLS*

A metodologia de mínimos quadráticos pode ser vista como um melhoramento do método de PCA. Neste caso, além do uso da matriz de variáveis observadas \mathbf{X} , o PLS faz uso também da matriz de variáveis a serem modeladas \mathbf{Y} , no procedimento para determinação das variáveis principais dos dados, chamadas de variáveis latentes. Nesta metodologia, transformações lineares são aplicadas nas matrizes \mathbf{Y} e \mathbf{X} de forma a buscar novas direções que maximizem a relação entre as duas matrizes. As transformações lineares são descritas pelas equações:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad (2.1)$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{UQ}^T + \mathbf{F} \quad (2.2)$$

Modelos baseados em PLS surgem da aplicação de uma regressão linear multivariável entre a matriz de variáveis auxiliares transformada \mathbf{T} e a matriz de variáveis de interesse transformada \mathbf{U} . (WOLD, et al., 2001)

2.2.4 *Ant Colony Optimization*

A observação do comportamento de formigas reais inspirou o desenvolvimento de algoritmos de Colônia de Formigas. Neles, um grupo de formigas artificiais coopera para

encontrar a solução ótima para um problema trocando informações por meio de uma trilha de feromônios depositados em trilhas artificiais. Inicialmente, cada uma das formigas é localizada em pontos aleatórios da função, e a trilha de feromônios é inicializada próximo a zero. A cada nova iteração, as formigas se deslocam e a função é avaliada para se encontrar a formiga que gera o menor valor da função (em casos onde a otimização visa encontrar o mínimo da função). Cada formiga deposita uma quantidade de feromônio na trilha que percorreu, e quanto mais perto do mínimo esta formiga chegou, maior a quantidade de feromônio depositada. A cada iteração a concentração de feromônio de todas as trilhas decresce de maneira igualitária. Da mesma maneira que na vida real, as formigas artificiais tendem a seguir as trilhas com maior concentração de feromônio, dirigindo todas as formigas em direção ao mínimo da função.(LEE, 2008)

2.3 Critérios para Avaliação dos Modelos

2.3.1 Coeficiente de Determinação – R^2

Estabelece uma relação entre o erro originado pelo modelo (soma dos quadrados dos resíduos – SQ_{res}) e a distância de cada ponto à média do conjunto de calibração (soma dos quadrados total - SQ_{tot}). Quanto maior seu valor (entre 0 e 1), mais explicativo se torna o modelo. (FACCHIN, 2005).

$$SQ_{tot} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (2.3)$$

Na equação 2.3, de cada um dos valores observados se subtrai o valor da média aritmética, eleva-se o resultado ao quadrado, e após somam-se esses valores.

$$SQ_{res} = \sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2 \quad (2.4)$$

Na equação 2.4 , \hat{y}_i é o valor conhecido relacionado a x_i e y_i é o valor estimado em relação a x_i .

Com o uso destas duas equações surge a forma usual com a qual R^2 é apresentada.

$$R^2 = 1 - \frac{SQ_{res}}{SQ_{tot}} \quad (2.5)$$

2.3.2 RMSEP

Alguns autores não concordam que o uso de R^2 é o melhor dos critérios de avaliação, sendo assim, então outras formas de avaliação foram desenvolvidas. O RMSEP, Root mean Square Error of Prediction, é desenvolvido para sanar este problema. Ele parte de uma modificação na equação da Soma Quadrática dos Resíduos, onde é utilizado um conjunto de dados diferente do empregado no ajuste para determinar a capacidade preditiva do modelo, e após a raiz quadrada do mesmo é realizada.(FACCHIN , 2005).

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n_2} (\hat{y}_i - y_i)^2}{n_2}} \quad (2.6)$$

Na Eq. 2.6, n_2 é o número de observações contidas no conjunto de validação (y_i).

2.3.3 Cross Validation – Leaving One Out

Para se avaliar a capacidade preditiva de um modelo, é importante separar um grupo de amostras para etapa de ajuste (calibração), e um grupo para validação dos modelos, e isso é chamado de Validação Cruzada.

Dentre as diversas técnicas de validação cruzada, uma largamente utilizada é o procedimento Leaving One Out (LOO). Nesta metodologia, parte-se de um conjunto de n amostras, e geram-se n pares de conjuntos de calibração e validação. Primeiramente, uma das amostras é retirada do conjunto para servir como amostra de teste. O modelo é calibrado então com as outras $n-1$, e depois sua capacidade preditiva é testada com a utilização da amostra de teste, com o uso de parâmetros como R^2 ou RMSEP. O mesmo procedimento é repetido n vezes, cada uma referente a uma das amostras do conjunto. (LI *et al.*, 2002)

Esta técnica é capaz de extrair o máximo de informação dos dados, e é indicado principalmente para situações onde existem poucas amostras disponíveis. Da mesma forma, para conjuntos extensos de amostras, o procedimento acaba sendo custoso computacionalmente. (LI, *et al.*, 2002).

2.4 Espectrofluorescência

Fluorescência é a capacidade de uma substância de emitir luz após ser exposta a radiação. As moléculas são excitadas por absorção da radiação eletromagnética e os elétrons sobem para orbitais mais energéticos. Quando os mesmos retornam ao seu estado fundamental, existe uma emissão de luz, que possui sempre energia menor do que a luz que o excitou. (SKOOG *et al.*, 2002). Espectrofluorescência é uma técnica analítica que se baseia na obtenção de um espectro de emissão das moléculas subsequentes a uma excitação da amostra com comprimentos de onda específicos. (CORGOZINHO, 2009).

A espectroscopia de fluorescência é utilizada em diversas áreas para classificar e diferenciar amostras. Os parâmetros de fluorescência como comprimento de onda de emissão e intensidade podem ser relacionados a características físicas, como composição química, com o uso de ferramentas matemáticas. (PANTOJA, 2010).

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Os materiais usados neste trabalho estão descritos no capítulo 4: Estudo de Caso.

3.2 Método proposto

Com a proposta do uso da espectrofluorescência como busca de variáveis auxiliares para determinar variáveis de processo, fez-se uso de diversas ferramentas matemáticas a fim de se conseguir extrair informações úteis dos dados espectrais. Dentre essas ferramentas, encontram o uso de análise PCA e modelagem PCR, análises PLS e modelos baseados em PLS com uma ou duas saídas (enxofre e HPA separadamente e em conjunto), assim como o uso de ferramentas de otimização heurística (“*Ant Colony Optimization*” - ACO) para análise direta dos dados espectrais a fim de obter modelos que utilizam diretamente os pares de fluorescência para predição de estados. Rotinas e procedimentos de cálculos foram implementados e realizados no software MATLAB (Ver. 5.3, The Mathworks, Inc., Natick, USA).

Em todas as metodologias avaliadas foram feitos ajustes de modelos lineares multivariáveis (modelos lineares com relação aos parâmetros) onde é minimizado o somatório do erro quadrático entre o valor medido (Tabela 4.2) e predito, para as variáveis de estado. Para fins de comparação foram gerados modelos de diferentes tamanhos (entre uma e treze variáveis de entrada), para os casos MISO (múltiplas entradas e uma única saída) e MIMO (múltiplas entradas e múltiplas saídas). Devido à baixa quantidade de dados amostrais, optou pela utilização da metodologia de *Cross Validation-LOO* para teste e comparação de resultados.

3.2.1 Pré-tratamento dos Dados

Inicialmente foi realizada a redução de dimensionalidade das matrizes de dados espectrais das amostras, de duas para uma dimensão. Originalmente, os dados de espectroscopia de cada amostra são armazenados em matrizes onde a combinação de linhas e colunas correspondem respectivamente aos comprimentos de onda de excitação e emissão avaliados. Após a redução de dimensionalidade, os dados de cada amostra passam a ser armazenados em vetores linha, de forma que o conjunto de dados amostrais completo pode ser armazenado na forma de uma única matriz de duas dimensões, onde cada linha é correspondente a uma amostra e cada coluna corresponde à intensidade de fluorescência dos pares Ex/Em (Excitação/Emissão) específicos para cada amostra.

Por se tratar de uma matriz diagonal inferior (nenhuma excitação pode levar a uma emissão de maior energia, de forma que dados viáveis estão localizados apenas abaixo da diagonal da matriz), é possível descartar os elementos localizados acima da diagonal da matriz, composta unicamente por zeros, reduzindo o número de componentes espectrais de 17666 para 12000.

O passo seguinte consistiu na normalização dos espectros. A mesma foi realizada centralizando a intensidade de emissão na média, e dividindo a mesma pelo desvio

padrão, para cada amostra. Essa normalização foi realizada dentro das colunas da matriz de dados, ou seja, as amostras foram normalizadas umas perante as outras, o que torna a análise geral dos dados mais significativa. Na análise de PLS de duas saídas, onde tanto a concentração de enxofre quanto a concentração de HPA são utilizadas, ambas concentrações também são normalizadas uma perante a outra, para que o método não supervalorizasse valores de escalas diferentes.

3.2.2 Análise PCA

Aplicando PCA nos dados de fluorescência, se analisou a variância acumulada dos CPs (componentes principais) tornando possível estimar quantos CPs são necessários para representar o conjunto de dados. Este número de componentes representativos é uma boa estimativa do número de variáveis latentes mínimas que deve conter um modelo PCR para prever de forma adequada as variáveis de interesse.

Com base nos componentes principais, gráficos de escores foram construídos para avaliar qualitativamente as amostras e verificar a existência de variações espectrais significativas ou segmentação em “clusters” (caso onde as mesmas são passíveis de serem segmentadas em grupos a partir de diferenças estatísticas nas matrizes de fluorescência).

3.2.3 Análise de PLS

Para análises de PLS, as variáveis de estado também são utilizadas como dados de entrada, além dos dados espectrais, assim, existem três opções a serem estudadas. Primeiramente uma análise que considera apenas enxofre, outra que considera apenas HPA, separadamente, e por fim, uma análise que considera as duas saídas simultaneamente.

Com esta análise também é possível inferir o número de variáveis latentes capazes de representar os dados espectrais. Esse valor serve então como boa estimativa para o tamanho mínimo do modelo baseado em PLS mais indicado para representar as variáveis de estado separada ou simultaneamente.

3.2.4 Regressões PCR e PLS

Fazendo uso dos dados encontrados utilizando a análise de PCA, foi então aplicada a metodologia PCR (*Principal Component Regression*). A metodologia se baseia em ajustar modelos lineares usando os componentes principais como variáveis de entrada e as variáveis de estado como as variáveis preditas. A regressão linear multivariável é um problema de regressão linear em relação aos parâmetros do modelo, de forma que pode ser aplicada em modelos de qualquer natureza em relação às variáveis de entrada, desde que sejam lineares nos parâmetros. Este tipo de problema possui solução analítica, cuja solução é dada por:

$$\beta = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (3.1)$$

Onde β é o vetor de parâmetros do modelo, X é a matriz que contém os dados de entrada do modelo (no caso, os Componentes Principais selecionados no ajuste) e Y é o vetor da variável de saída (variável de estado modelada).

Nesta análise, o método de avaliação dos resultados se baseia em *Cross Validation-LOO*. Como a base de dados se restringe a quinze amostras uma será retirada para servir

de teste e as outras quatorze amostras serão usadas no processo de calibração. Uma vez que o número máximo de parâmetros que podem ser ajustados é equivalente ao número de amostras disponíveis, o modelo linear de maior número de variáveis de entrada possível de ser ajustado é de treze variáveis, já que um dos parâmetros do modelo é obrigatoriamente a constante linear do mesmo, restando treze possíveis parâmetros a serem ajustados (um para cada variável de entrada). Sendo assim, foram construídos modelos que variam entre os tamanhos de um a treze, e os dados de erro são apresentados referentes ao erro relativo (em módulo), ou seja:

$$Erro = \frac{\sqrt{(\text{valor predito} - \text{valor medido})^2}}{\text{valor medido}} \quad (3.2)$$

A análise PLS segue os mesmos preceitos da análise baseada em PCR, a única diferença é que ao invés do uso dos Componentes Principais como variáveis de entrada, são utilizados os Vetores Latentes.

3.2.5 Modelos Baseados em Componentes Espectrais (*Pure Spectra Chemometric Modeling*)

Seguindo uma metodologia distinta de avaliação dos espectros, partimos de um ponto anterior (uso de PCA/PCR e PLS) onde os modelos são baseados em variáveis criadas a partir do uso destas metodologias, para a análise diretamente baseada nos componentes espectrais, no caso, os pares de fluorescência, com o uso de algoritmos heurísticos de otimização para a seleção de grupos de dados espectrais.

O algoritmo heurístico escolhido para tal foi o Otimização de Colônia de Formigas (*Ant Colony Optimization - ACO*). O modelo de avaliação de espectros utilizado foi implementado por Ranzan (2011), e serviu para este trabalho como ferramenta matemática, maiores detalhes referentes ao método implementado podem ser obtidas no referido trabalho. A Figura 3.1 apresenta a descrição esquemática da implementação e funcionamento do problema de otimização, na sua forma discreta, para seleção do melhor grupo de elementos espectrais para caracterização de uma única variável de estado.

Discrete ACO Implementation

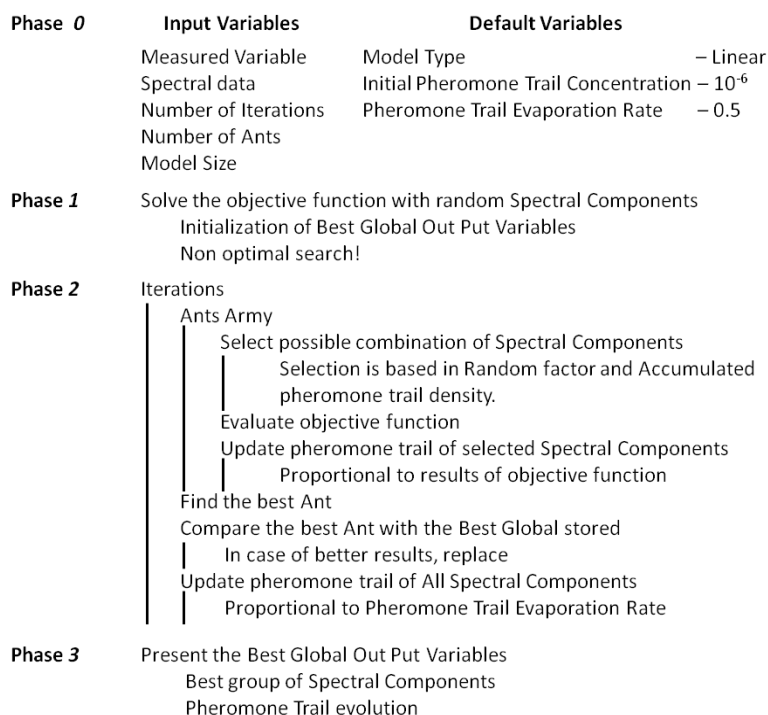


Figura 3.1: Descrição esquemática das etapas de processamento do algoritmo de otimização heurística ACO em sua forma discreta para seleção de grupos de elementos espectrais para a caracterização de variáveis de estado de processos.

Fonte: RANZAN (2011)

3.2.5.1 Filtragem Inicial dos Dados

Por se tratar de um problema de otimização, o elevado número de elementos espectrais disponíveis para combinação e geração de grupos torna a convergência do método demorada e dependente do número de formigas e iterações do algoritmo. Sendo assim, um passo inicial importante engloba a redução da quantidade de elementos espectrais a serem utilizados na busca, sem perda de informação significativa do processo. Inicialmente, os espectros de fluorescência apresentam mais de dezesseis mil pares de emissão/excitação. Dentre estes, mais de seis mil são zeros, facilmente retirados (matriz de diagonal direita superior nula). Porém, ainda existem milhares de pares dentro do espectro analisado que não agregam informação útil, e que causam um aumento pronunciado no tempo de análise dos modelos. Para selecionar os pares que agregam maior informação, faz-se uso de um filtro baseado no próprio ACO, com o uso do vetor chamado “*pheromone trail*”. Esse vetor está diretamente associado, fazendo uma comparação com o comportamento de formigas reais, com a trilha de feromônios que as formigas depositam no caminho entre o ninho e a fonte de alimento. Este vetor é uma variável interna que confere maior ou menor importância a cada componente espectral à medida que os mesmos são testados como solução do problema. A concentração de feromônio que é depositada em cada componente espectral é atualizada toda vez que este determinado elemento é testado na função objetivo. A concentração de feromônio é dividida pelo erro apresentado pela função objetivo, assim, quanto menor o erro da função, maior se torna a concentração de feromônio neste determinado componente e mais importante ele é em relação aos outros elementos espectrais que geram maior erro. Este vetor também é dividido pela metade após cada ciclo de iterações, simulando a

evaporação da trilha de feromônios, entretanto, essa evaporação afeta de forma equivalente todos os elementos espectrais, sem dar maior importância para um ou outro elemento.

Assim, ao fim desta etapa qualitativa usando ACO, o algoritmo fornece informações referentes à importância relativa de cada elemento espectral na predição das variáveis de estado. A Figura 3.2 apresenta a concentração de feromônios dos elementos espectrais tanto de enxofre quanto de HPA, salientando quinhentos pares mais importantes diferenciados através da utilização de barras amarelas. É possível visualizar que a seleção de componentes espectrais não está concentrada em uma única região do espectro, mas são selecionados elementos presentes em toda a faixa de medidas, de forma que, mesmo por se tratar de uma etapa de filtragem que reduz a quantidade de dados espectrais em cerca de 95%, elementos representativos de toda região mensurada são mantidos para a geração de modelos quimiométricos.

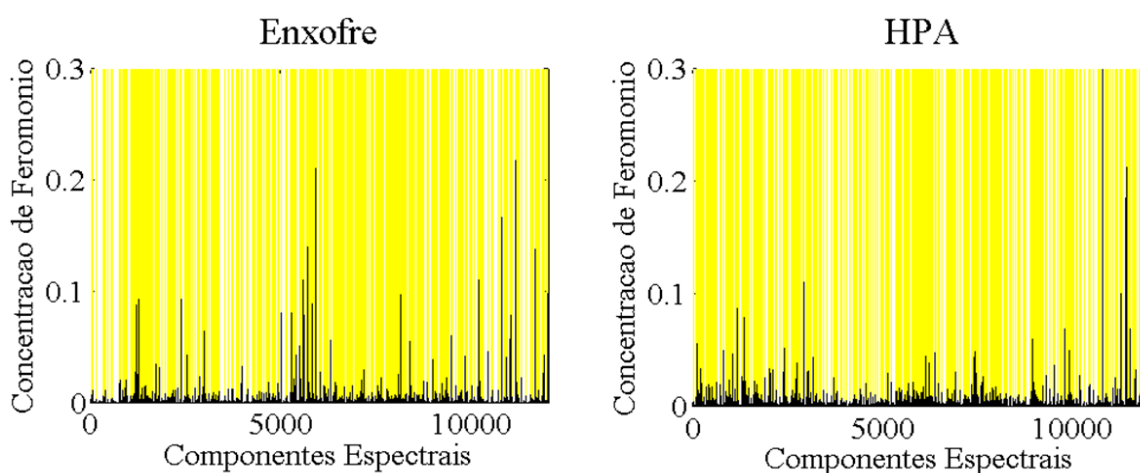


Figura 3.2: Trilhas de feromônios para enxofre e HPA, salientando os quinhentos elementos espectrais com maiores concentrações de feromônio.

Por se tratar de um algoritmo heurístico, existe uma diferença nos resultados cada vez que o algoritmo é rodado, entretanto esta diferença nas concentrações de feromônio, atribuídas à cada elemento espectral, não é significativa a ponto de modificar o padrão de regiões significativas, de forma que os resultados gerados são parecidos o suficiente para se escolher uma base de principais elementos espectrais. Toda vez que o algoritmo é iniciado ele atribui importância maior para diferentes elementos espectrais, mas ao decorrer do processo de otimização, a distribuição final de importâncias nos elementos tende a ser a mesma. Essa importância relativa final varia, entretanto, com o tamanho do modelo. Para resolver este problema, foram realizados ajustes para modelos de duas até dez variáveis de entrada (no caso, a intensidade de fluorescência dos pares) e é armazenada a intensidade de feromônios para cada elemento espectral, em cada um dos ajustes. Após, foi realizada a média aritmética da concentração de feromônios de cada um dos elementos espectrais para todos os ajustes, e essa nova concentração é usada como parâmetro de filtragem, ordenando os elementos em forma decrescente, da maior concentração relativa à menor. Essa filtragem deve ser realizada independentemente para cada uma das variáveis de estado, pois pares diferentes têm maior ou menor importância na busca por enxofre ou HPA.

A Figura 3.3 apresenta a localização, no diagrama Excitação versus Emissão, para diferentes grupos de elementos espectrais selecionados no processo de filtragem utilizando ACO. Nesta figura pode ser comprovada a distribuição de elementos em toda a região espectral, sem privilegiar regiões isoladas, fato que garante a não dependência das variáveis de estado a um único fluoróforo.

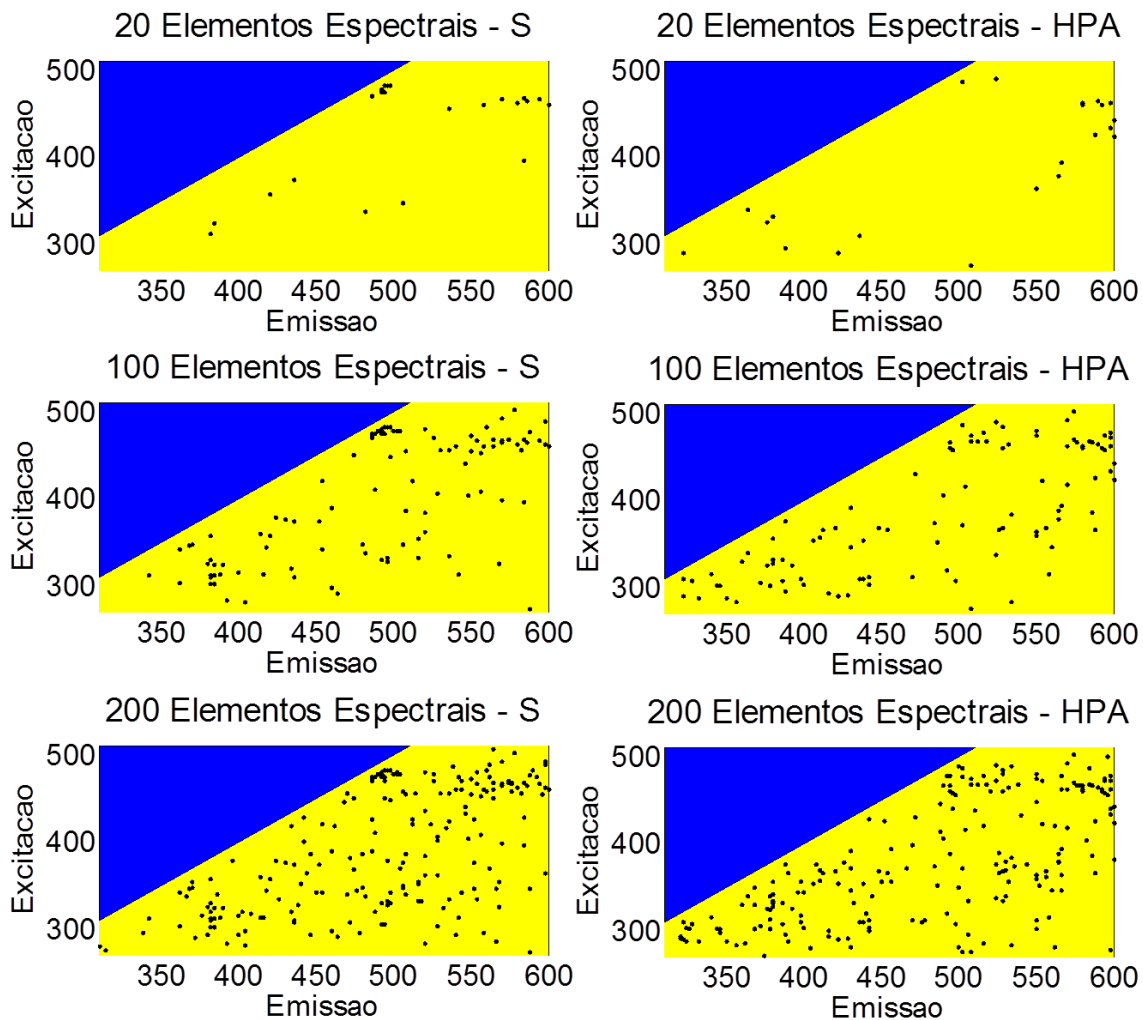


Figura 3.3: Filtragem de elementos espectrais utilizando ACO.

4 Estudo de Caso

As amostras de diesel aqui estudadas, e seus respectivos espectros de fluorescência, foram retirados da base de dados do trabalho de conclusão de curso *Uma nova sistemática para análise de enxofre em diesel baseada em fluorescência* (ALVES, 2012).

As amostras foram retiradas de diferentes correntes de uma refinaria de petróleo, como mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Descrição das amostras utilizadas. Fonte: ALVES (2012).

Amostra	Descrição
001	Diesel leve da unidade de destilação atmosférica 1
002	Mistura de querosene e nafta petroquímica da unidade de destilação atmosférica 2
MIS1	Mistura de 50% da amostra 001 e 50% da amostra 002
MIS2	Mistura de 30% da amostra 001 e 70% da amostra 002
MIS3	Mistura de 70% da amostra 001 e 30% da amostra 002
MIS4	Mistura de 10% da amostra 001 e 90% da amostra 002
MIS5	Mistura de 20% da amostra 001 e 80% da amostra 002
MIS6	Mistura de 90% da amostra 001 e 10% da amostra 002
003	Diesel leve da unidade de destilação atmosférica 1
004	Mistura de querosene e nafta petroquímica da unidade de destilação atmosférica 2
005	Mistura de querosene e nafta petroquímica da unidade de destilação a vácuo
007	Produto final da unidade de hidrotreatamento
008	Mistura de querosene e nafta petroquímica da unidade de destilação a vácuo
013	Mistura de querosene e nafta petroquímica da unidade de destilação atmosférica 2
015	Produto final óleo diesel S50

As amostras marcadas como MIS representam misturas realizadas entre as amostras 001 e 002 com intuito de obter concentrações intermediárias para a construção de curvas de calibração adequadas.

As amostras avaliadas neste trabalho apresentam elevada variação com relação às concentrações de enxofre (6,6 a 2911 ppm) e HPA (0,7 à 10 % em massa) frente o número de amostras disponíveis. Assim sendo, os resultados obtidos para os testes levam em consideração essa grande faixa de valores para dar maior representatividade aos resultados, porém, pontos com concentrações muito altas ou muito baixas possivelmente levarão a erros destoantes quando comparados com as amostras de concentrações intermediárias.

As amostras foram caracterizadas através de metodologias convencionais para determinação de enxofre e HPAs. Para determinação de enxofre, foi usado o método ASTM D-4294 , e para caracterização da HPAs o método usado foi o ASTM D-6591. Tais métodos são padrões internacionais regulamentados pela Agência Nacional de Proteção Ambiental dos EUA.

Os valores de concentração de enxofre e HPA para as amostras utilizadas neste trabalho são apresentados na Tabela 4.2. Estes valores serão utilizados nas metodologias de ajuste e teste de modelos matemáticos para a predição destas variáveis de processo.

Tabela 4.2: Concentrações de Enxofre e HPA, obtidas por metodologia convencional, para as respectivas amostras avaliadas neste trabalho. Fonte: ALVES (2012).

AMOSTRA	S (ppm)	HPA (% massa)
1	421	0,8
2	2911	10
MIS1	1640	5,2
MIS2	1121	3,3
MIS3	2224	6,9
MIS4	539	1,6
MIS5	854	2,6
MIS6	2701	8,6
3	2810	9
4	620	2,3
5	840	3,5
7	92,3	6,7
8	889	3,3
13	263	0,7
15	6,6	1,2

Apesar da larga utilização destes métodos para determinação de enxofre em diesel, os equipamentos para os mesmos possuem uso restrito ao laboratório, precisam de preparo especializado e manipulação por pessoal especializado. Ainda é necessário que as amostras sejam analisadas dentro de uma curva apropriada à sua concentração, o que faz com que tais métodos sejam inadequados para monitoramento online.

Paralelamente à caracterização das concentrações de enxofre e HPA foram coletados espectros de fluorescência de cada uma das amostras. As medidas foram realizadas com um espectrofluorômetro da marca Horiba, modelo FluoroMax-4, equipado com lâmpada de xenônio de 150 W, com o uso de fibra ótica e um suporte onde eram introduzidos recipientes de vidro de 10 mL de amostra de óleo diesel. Descrições mais detalhadas a respeito da metodologia para coleta dos dados de espectroscopia fluorescente 2D podem ser obtidas no trabalho de ALVES (2012).

Os dados de fluorescência foram coletados na forma de matrizes em duas dimensões, onde são armazenados os valores de intensidade de fluorescência apresentados para cada par composto por um comprimento de onda de emissão e um comprimento de onda de excitação. O intervalo de comprimentos de onda avaliado foi definido entre 270nm e 510nm para excitação e 310nm e 600nm para emissão, em ambos os casos com incremento de 2nm entre cada medida.

5 Resultados

Para maior entendimento, os resultados aqui apresentados serão divididos individualmente entre cada um dos tipos de análise apresentados nos métodos matemáticos, e separados ainda entre as análises de busca da concentração de enxofre e HPA, considerando que cada uma destas variáveis de interesse envolve diferenças significativas nos grupos de elementos espectrais.

5.1 Análise de PCA

A avaliação qualitativa da informação contida na variância associada aos CP's é feita através da Análise de Scree e através da análise de variância explicada. A Figura 5.1 representa os gráficos de autovalores, conhecidos como *Scree Plot* e de Variância Acumulada. No Gráfico de Scree é avaliada a variação de variância associada a cada CP, de forma a determinar o número de CP's mínimos necessários para descrição dos dados espectrais. No gráfico de variância acumulada, a seleção do número mínimo de CP's para a descrição dos dados espectrais é feita através da determinação do montante de componentes que detém mais de 95% da variância explicada dos dados.

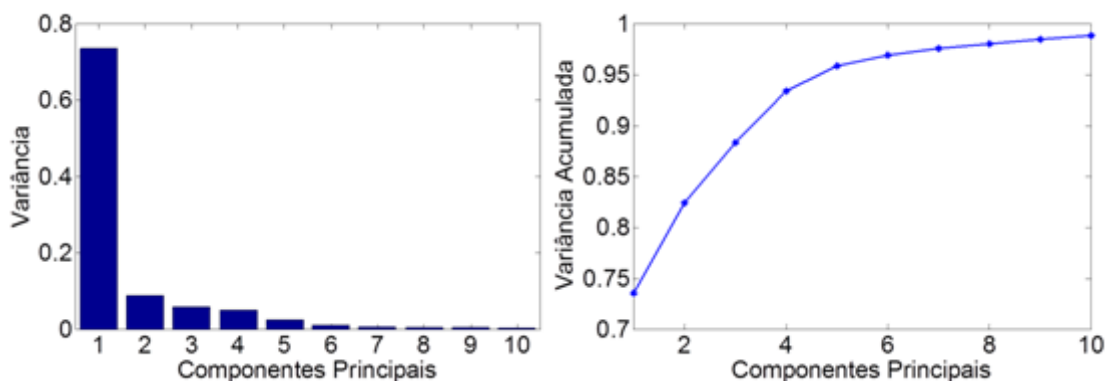


Figura 5.1: À esquerda, gráfico de Scree que apresenta a variância de cada CP. À direita, o gráfico da variância acumulada em função dos componentes principais.

A partir dos resultados apresentados na Figura 5.1, é possível inferir que os cinco primeiros componentes principais contêm mais de noventa e cinco por cento de toda a informação reunida nos espectros de fluorescência. Assim sendo, o uso de modelos baseados em componentes principais com cinco ou mais variáveis latentes, provavelmente levarão aos melhores resultados, uma vez que os mesmos exprimem a melhor relação entre informação e ruído. Um modelo sem informação suficiente não representa fielmente o caso a ser estudado, por outro lado, um modelo que utiliza de muita informação pode agregar muito ruído, além de informação inútil que pode aumentar o tempo de análise, e incluir dados que mascarem a importância de elementos com maior correlação com a variável de interesse. Modelos de diversos tamanhos são gerados e assim a comparação entre o tamanho dos modelos em comparação com sua capacidade de predição e acuracidade pode ser feita.

Uma segunda análise a partir dos resultados de PCA é avaliar a segmentação das amostras em “clusters”, ou seja, verificar a diferença estatística dos dados espectrais, tornando-as passíveis de serem segmentadas em diferentes grupos a partir de diferenças e similaridades nas matrizes de espectroscopia. Para esta avaliação, são gerados gráficos de Escores (CP's versus CP's) para as amostras. A Figura 5.2 representa quatro gráficos de Escores das amostras de diesel, onde são salientados possíveis clusters destas amostras em função de suas posições no diagrama de componentes principais.

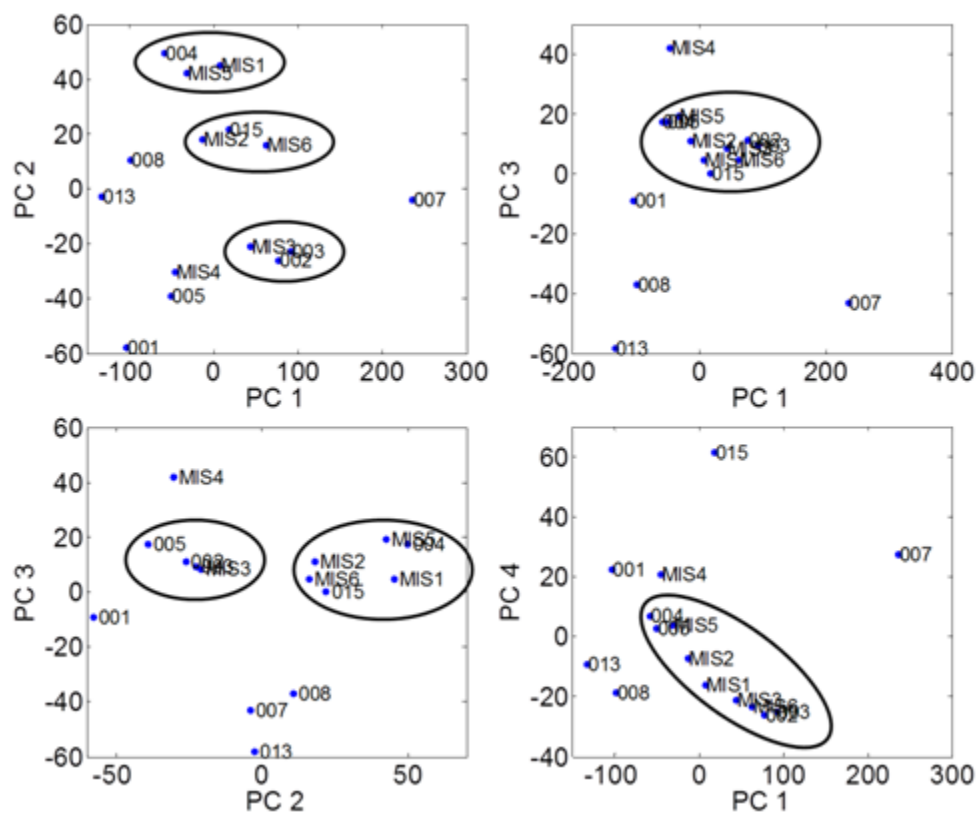


Figura 5.2: Gráfico de Escores das amostras de diesel, salientando a formação de possíveis grupos de amostras.

Os gráficos de escores demonstram que existe uma grande variabilidade estatística entre as amostras analisadas. Desta forma, podemos constatar que não existe um pré-direcionamento dos dados (representado por todas as amostras se encontrarem próximas, sendo tão parecidas entre si, que os modelos criados a partir das mesmas serviriam apenas para prever outras amostras que se enquadrassem em seu grupo estatístico). A grande diferença entre as amostras garante que os modelos gerados com esta base de dados terão uma maior faixa de representatividade, e podem ser aplicados a uma gama maior de experimentos. Entretanto, a diferença entre as amostras faz com que os modelos gerados sejam menos específicos, e assim, menos acurados. Algumas das amostras, por exemplo, a 007, se encontra fora de qualquer um dos grupos estatísticos apresentados, assim, é de se esperar que esta amostra apresente erros elevados de predição, por não se enquadrar com as demais amostras.

5.2 Análise PLS

Diferentemente das análises de PCA, as análises de PLS levam em consideração os valores de saída. Assim sendo, três análises de PLS são realizadas: Dados de

espectroscopia com enxofre, espectroscopia com HPA e espectroscopia com Enxofre e HPA em conjunto.

Os resultados obtidos com a análise de PLS para os três casos são apresentados na forma de gráficos de variância acumulada (Figura 5.3). Em ambos os casos possíveis de análise de PLS, os resultados encontrados são equivalentes aos obtidos através da análise de PCA, apresentando o mesmo perfil de distribuição de variância acumulada em função do número de vetores latentes avaliados.

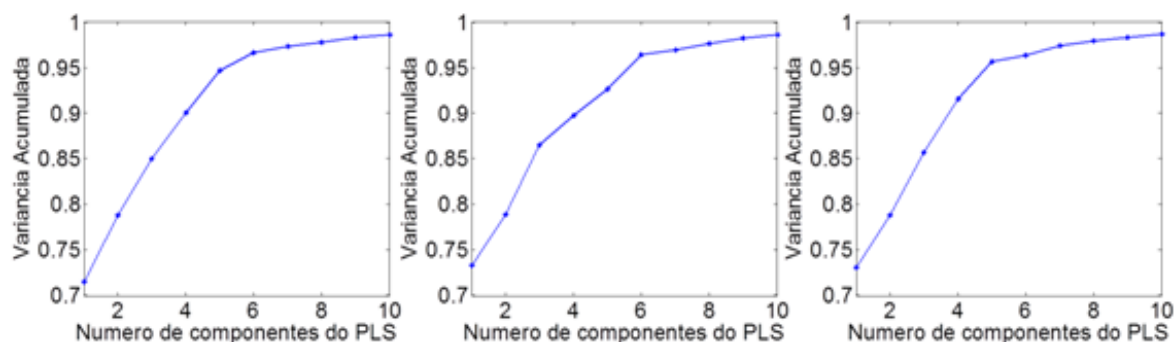


Figura 5.3: Variância explicada dos dados de fluorescência em função do número de componentes de PLS para enxofre, HPA e enxofre + HPA.

Com base nos resultados apresentados na Figura 5.3, pode ser concluído que o número mínimo de vetores latentes para representação dos dados de enxofre a partir dos dados de espectroscopia fluorescente para amostras de diesel é equivalente a cinco, enquanto para HPA, seis vetores latentes são o número mínimo indicado, e para a análise conjunta de enxofre e HPA, cinco vetores latentes são novamente o número mínimo e indicado para a representação das variáveis de estado através do mesmo conjunto de dados.

5.3 Modelos baseados em PCA/ Modelagem PCR

Com o uso dos componentes principais foram ajustados modelos baseados em regressões lineares (*Principal Component Regression*). Para tal, regressões lineares multivariáveis foram realizadas usando os componentes principais como variáveis de entrada. São gerados modelos de diferentes tamanhos, variando entre uma variável de entrada, até treze variáveis de entrada, sendo a metodologia de validação cruzada (*Cross Validation-LOO*) utilizada para validação e avaliação dos resultados.

5.3.1 Predição de Enxofre

A Figura 5.4 apresenta o erro médio percentual apresentado por cada tamanho de modelo gerado por PCR na predição da concentração de enxofre das amostras de diesel, usando como base os valores de concentração de enxofre medidos em laboratório.

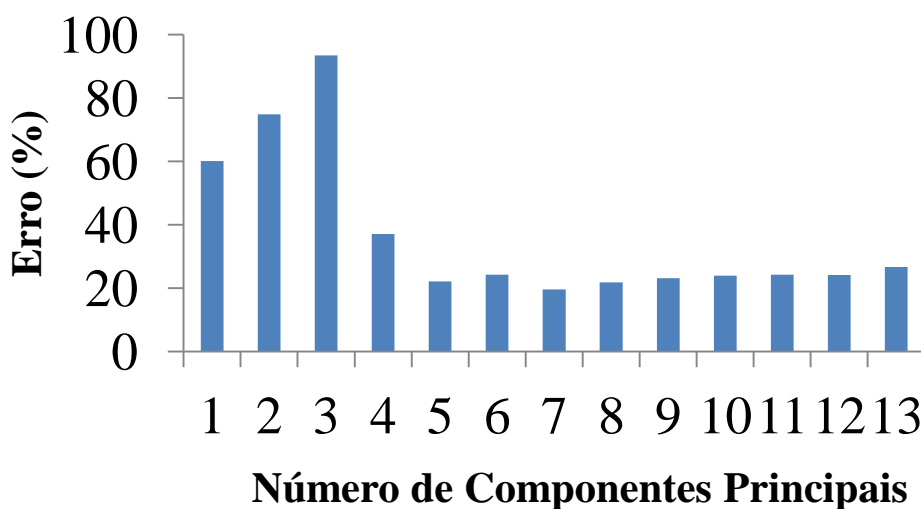


Figura 5.4: Erro médio da predição da concentração de enxofre dos modelos PCR.

O erro médio apresentado não leva em consideração os dois maiores erros apresentados pelas amostras em cada tamanho de modelo. Isso porque algumas das amostras apresentam erros que não condizem com as demais, o que se deve a erros pontuais daquelas amostras, que inviabilizam a avaliação dos demais erros de forma coerente. No caso da busca de enxofre por meio de PCR, as amostras 007 e 015 apresentaram erros em média vinte vezes maiores que os erros das demais amostras. Sendo assim, as mesmas foram retiradas das análises médias dos resultados. No Apêndice 1 estão apresentadas as tabelas de erros completas de cada uma das amostras para cada tamanho de modelo.

A Figura 5.5 demonstra o R^2 médio obtido na etapa de calibração dos modelos obtidos por PCR, em função do tamanho dos modelos, mostrando que para modelos compostos por mais de cinco ou mais variáveis de entrada, o ajuste dos modelos ao conjunto de dados de calibração apresenta R^2 maior que 0,9, indicando que os modelos estão predizendo com acuracidade os dados de calibração.

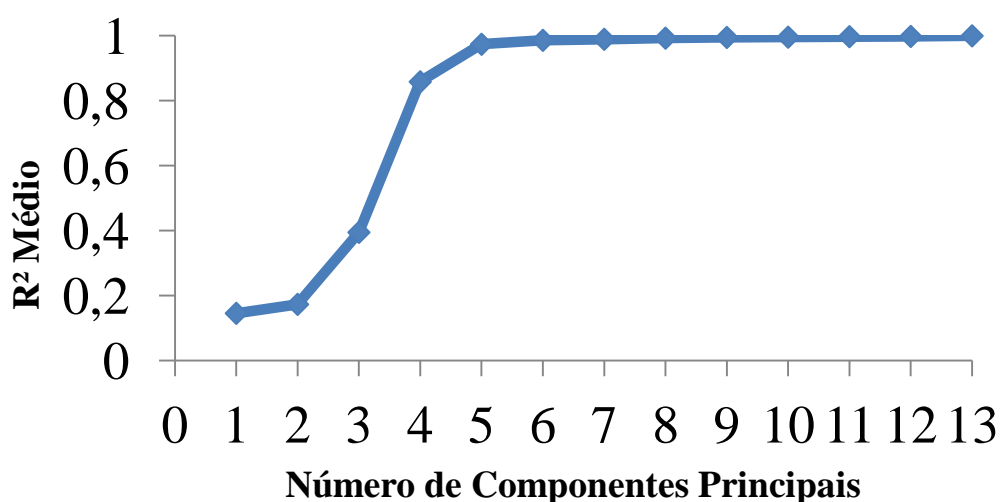


Figura 5.5: R^2 médio dos dados de calibração dos modelos baseados em PCR para busca de enxofre.

Analisando os erros relativos de predição dos modelos, é possível concluir que modelos com cinco ou sete componentes principais apresentam melhores resultados na predição da concentração de enxofre nas referidas amostras, previsão que confirma a estimativa apresentada pela análise de PCA, que previa o uso de no mínimo cinco CP's para descrição dos espectros.

5.3.2 Predição de HPA

A metodologia para obtenção dos modelos de PCR para predição de HPA foi a mesma aplicada para predição de enxofre. Neste caso, as amostras que apresentaram erros muito acima dos demais foram as amostras 001, 013 e 015. Assim, na construção das médias de erros, as duas amostras com piores resultados foram desconsideradas.

A Figura 5.6 apresenta os erros médios de todos os modelos ajustados para busca de HPA usando modelagem PCR.

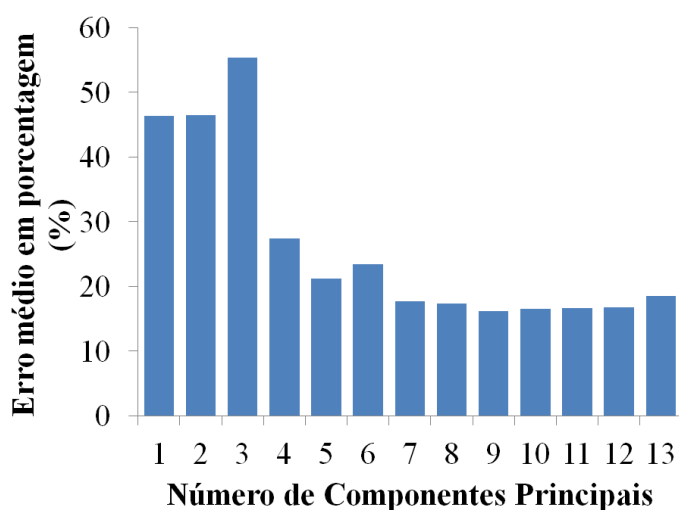


Figura 5.6: Erro médio para predição de HPA em função dos valores medidos para modelos PCR.

Neste caso, a análise inicial de PCA indica que modelos com pelo menos cinco variáveis de entrada seriam mais indicados, entretanto, resultados obtidos na modelagem de HPA indicam que os modelos de PCR precisam de pelo menos sete variáveis de entrada para predição desta variável. A Figura 5.7 apresenta o índice de rejeição médio da etapa de calibração dos modelos PCR para predição de HPA em amostras de diesel. Comparando este resultado com o obtido para predição de enxofre (Figura 5.5), é possível concluir que o ganho apresentado pelo R^2 na calibração dos modelos de HPA é menos significativo com a inserção de novos componentes principais, tornando-se próximo a 1 apenas para modelos compostos por mais de dez variáveis de entrada.

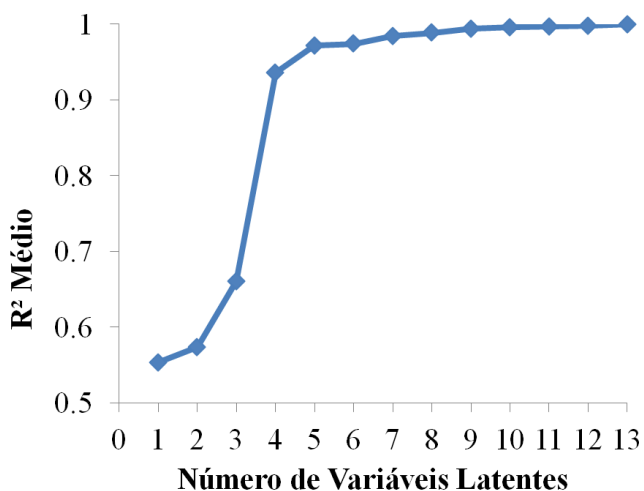


Figura 5.7: R² médio obtido nas etapas de calibração dos modelos baseados em PCA para predição de HPA.

5.4 Modelos Baseados em PLS

5.4.1 Predição de Enxofre

Assim como nos modelos PCA, as amostras 007 e 015 apresentam resultados destoantes com as demais, e não foram consideradas na avaliação dos erros médios dos modelos.

A Figura 5.8 apresenta os erros médios de predição de enxofre para modelos obtidos por PLS, em função do número de variáveis latentes utilizadas como entrada dos modelos.

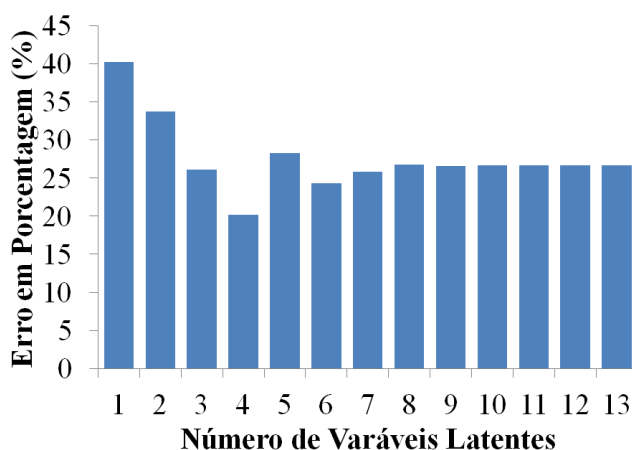


Figura 5.8: Erro médio percentual na predição de enxofre com a utilização de modelos PLS em função do tamanho dos modelos.

Neste caso, modelos de quatro vetores latentes apresentaram o menor erro médio para o processo de validação dos modelos, porém, o erro só se torna estável a partir do uso de seis variáveis de entrada, indicando que a utilização de mais de sete vetores latentes como dados de entrada não acrescenta informação útil aos modelos.

A Figura 5.9 apresenta o R² obtido durante a etapa da calibração dos modelos de PLS para predição de enxofre. Estes resultados mostram que a descrição precisa do conjunto de dados de calibração ocorre com a utilização de modelos de três a quatro vetores

latentes, entretanto, os erros médios elevados apresentados pelos testes destes modelos, mostram que a representação efetiva dos dados de calibração não implica em resultados similares na etapa de testes.

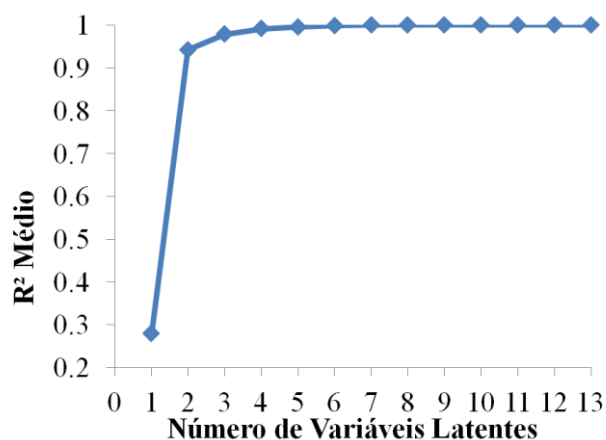


Figura 5.9: R² médio obtido na etapa de calibração dos modelos baseados em PLS para predição de enxofre.

5.4.2 Predição de HPA

Similar com o ocorrido no processo de predição de HPA com PCR, na predição de HPA usando PLS as amostras 001, 013 e 015 apresentaram erros estatísticos não condizentes com as demais amostras, assim, na aferição das médias dos erros, as duas amostras com maior erro para cada tamanho de modelo foram desconsideradas.

A Figura 5.10 representa os erros médios da predição de HPA, encontrados para os modelos obtidos por PLS durante a etapa de testes.

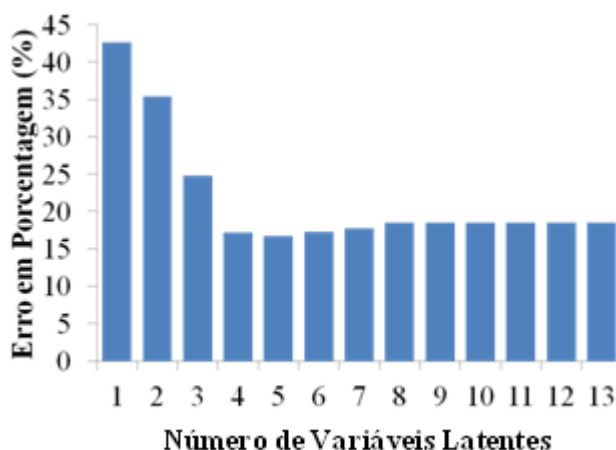


Figura 5.10: Erro médio percentual na predição de HPA com a utilização de modelos PLS em função do tamanho dos modelos.

Neste caso, as predições dos testes de PLS foram mais acuradas, e modelos com quatro a seis variáveis de entrada descrevem satisfatoriamente o problema.

A Figura 5.11 representa o R² médio dos dados de calibração dos modelos.

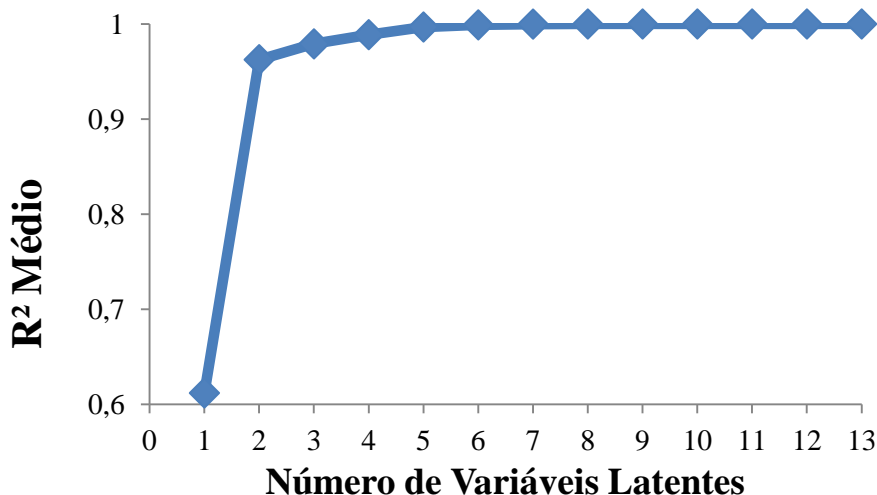


Figura 5.11: R² médio dos dados de calibração dos modelos baseados em PLS para busca por HPA

5.4.3 Busca Simultânea de Enxofre e HPA

Seguindo a metodologia, neste caso as duas amostras com piores erros foram retiradas das médias tanto para o caso do enxofre quanto para o HPA. Na maioria dos modelos, as amostras com piores erros em enxofre e HPA eram as mesmas, referente às amostras 007 e MIS02, porém, em alguns modelos, os erros na medição de HPA foram afetados negativamente também pela amostra 008.

A Figura 5.12 apresenta os erros médios dos modelos para medição simultânea de enxofre e HPA.

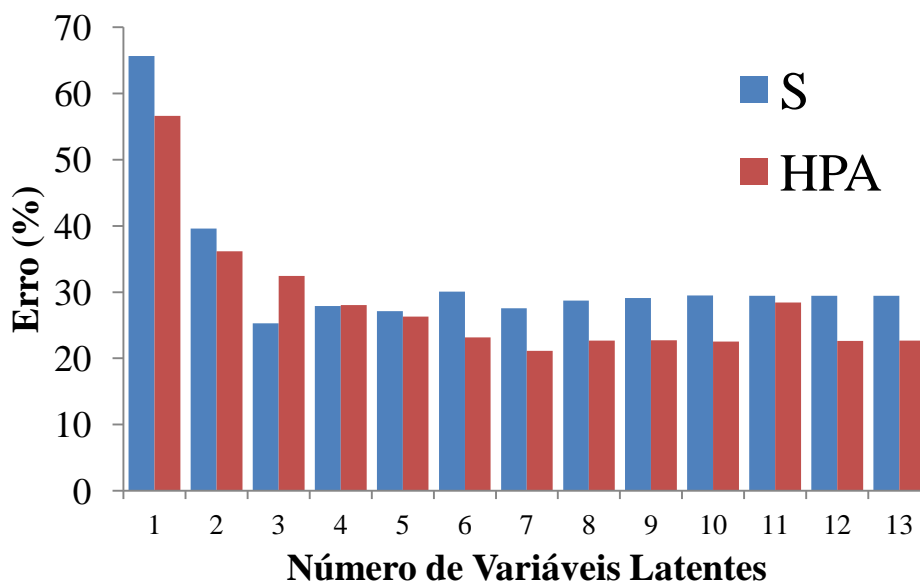


Figura 5.12: Erro médio do ajuste na previsão de HPA e enxofre simultaneamente dos modelos baseados em PLS (MIMO)

A leitura dos dados mostra claramente que os erros na previsão de HPA são sensivelmente menores que os erros de previsão para enxofre. Como esperado pela análise PLS inicial, modelos com cinco variáveis de entrada são os que trazem uma melhor previsão relativa das duas variáveis de interesse.

A Figura 5.13 relaciona o R^2 médio dos dados de calibração dos modelos baseados em PLS (duas saídas) para busca simultânea de enxofre e HPA.

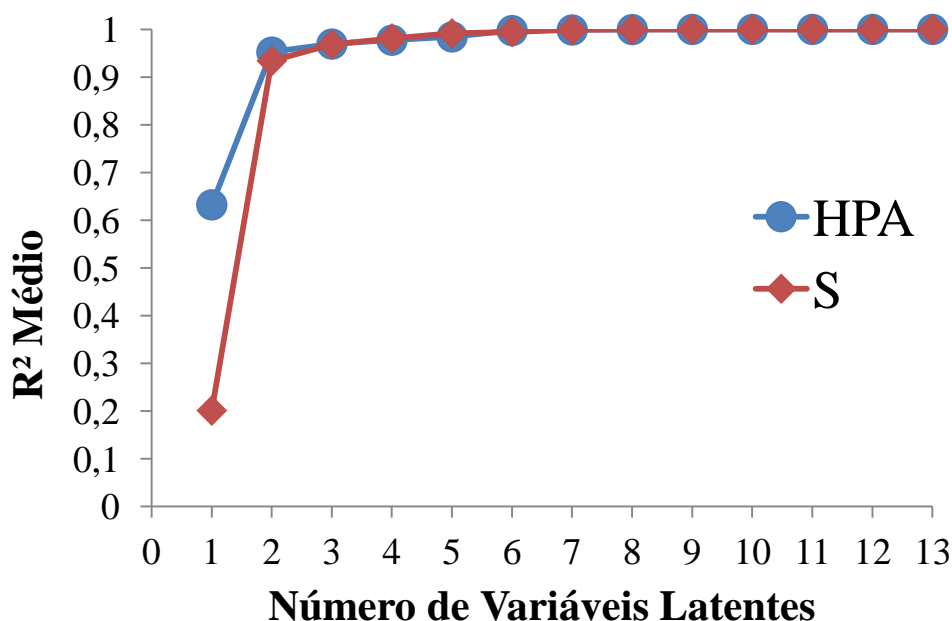


Figura 5.13: R^2 médio dos dados de calibração dos modelos baseados em PLS (duas saídas) para busca de HPA e Enxofre simultaneamente.

5.5 Modelos Baseados nos Elementos Espectrais (PSCM)

Com o uso de algoritmos de otimização torna-se possível a análise direta dos espectros de fluorescência. Neste caso, os modelos são baseados na intensidade de fluorescência dos pares de excitação/emissão. Três casos foram estudados com o uso de otimização ACO para determinação dos elementos espectrais, são eles: busca de pares para predição de enxofre, busca de pares para predição de HPA e busca de pares para predição simultânea de enxofre e HPA.

Para validação e comparação dos resultados, a metodologia de Validação Cruzada (*Cross Validation*) foi aplicada, assim como análise dos valores médios de R^2 e de RMSEP para os diversos tamanhos de modelos ajustados.

Um fator importante a ser considerado é a falta de amostras de testes suficientes para validação de modelos com grande número de elementos espectrais. Por se tratarem de apenas quinze amostras, modelos com mais de sete variáveis de entrada podem trazer resultados não reprodutivos a análises com uma maior base de dados, pois ficam muito condicionados na calibração. Assim, modelos com mais do que sete elementos espectrais possuem resultados com erros mínimos, mas só podem ser aplicadas a amostras físico-quimicamente similares as amostras aqui estudadas (baixa capacidade preditiva).

5.5.1 Predição Individual de Enxofre

A Figura 5.14 apresenta um resumo dos resultados das análises de PSCM para busca de elementos espectrais úteis na predição de enxofre.

Para base de comparação, a Amostra 015 foi retirada do cálculo das médias por apresentar valores de erro destoantes com as outras amostras.

O gráfico 5.14(A) apresenta o erro médio dos modelos considerando todas as amostras. É visível que modelos de um elemento espectral possuem erros tão grandes que mascaram os outros resultados. O gráfico 5.14(B) apresenta o erro médio dos modelos sem considerar a Amostra 015. A diminuição do erro médio total é visível, porem, modelos de um elemento espectral ainda mascaram os demais erros.

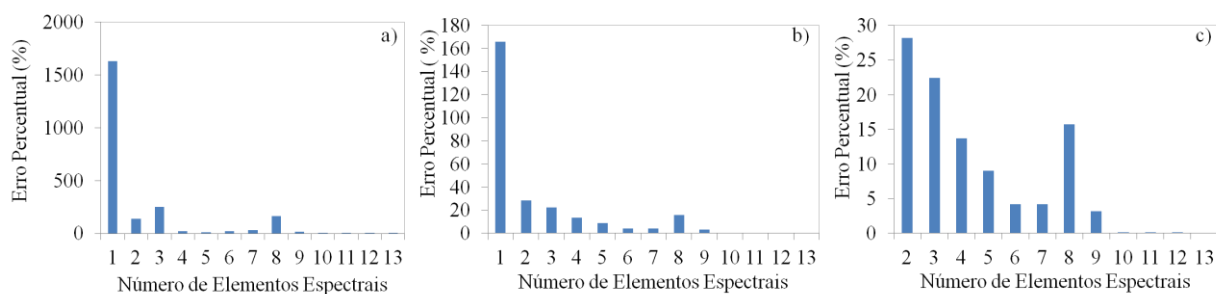


Figura 5.14: **A)** Erro médio dos modelos baseados em PSCM, para busca individual de enxofre, referente a todas as amostras. **B)** Erro médio dos modelos baseados em PSCM, para busca individual de enxofre, retirando a Amostra 015 das médias. **C)** Erro médio dos modelos baseados em PSCM, para busca individual de enxofre, retirando a Amostra 015 das médias e suprimindo os modelos de um elemento espectral.

A Figura 5.15 representa a avaliação das médias de R^2 e de RMSEP para os modelos de PSCM ajustados para busca individual de enxofre.

Pela análise da Figura 5.15 concluímos que modelos com dois ou mais elementos espectrais apresentam modelos bem ajustados aos dados avaliados.

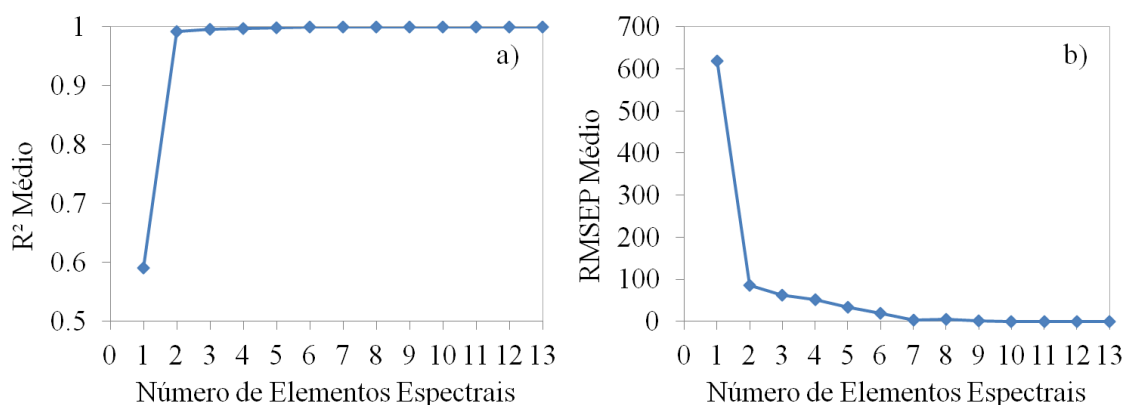


Figura 5.15: **A)** R^2 médio para modelos baseados em PSCM, para busca de elementos espectrais significativos na predição de enxofre. **B)** RMSEP médio dos modelos baseados em PSCM, para busca de elementos espectrais significativos na predição de enxofre.

Pela Figura 5.15 podemos avaliar que mesmo com o R^2 chegando ao valor ideal nos modelos com dois ou mais elementos espectrais, os valores médios de RMSEP só assumem valores aceitáveis em modelos com seis ou mais variáveis de entrada.

5.5.2 Predição Individual de HPA

A Figura 5.16 apresenta os erros médios para os modelos baseados em PSCM para predição individual de HPA.

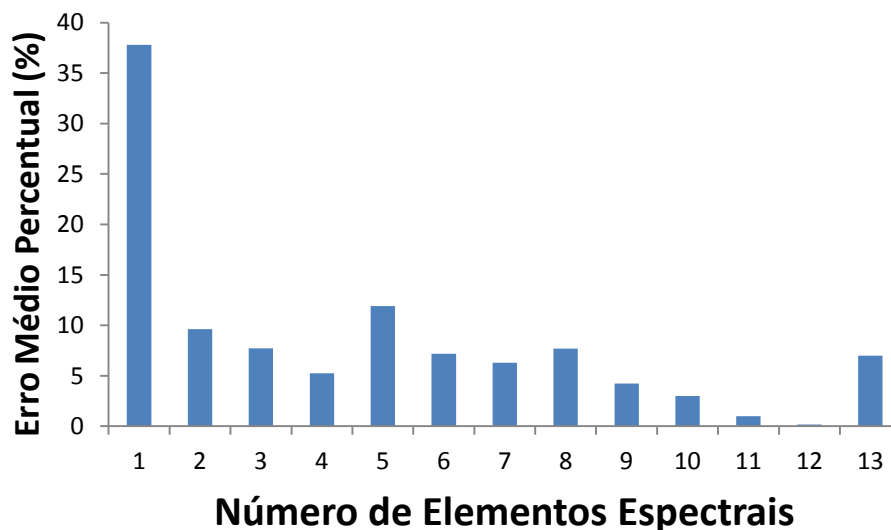


Figura 5.16: Erro médio dos modelos baseados em PSCM para predição individual de HPA.

Na predição por HPA, todas as amostras foram usadas para o cálculo do erro médio, assim sendo, nenhuma das amostras apresentou propensão a erros que mascarassem os demais resultados.

A Figura 5.17 representa a avaliação do R^2 médio e do RMSEP dos modelos.

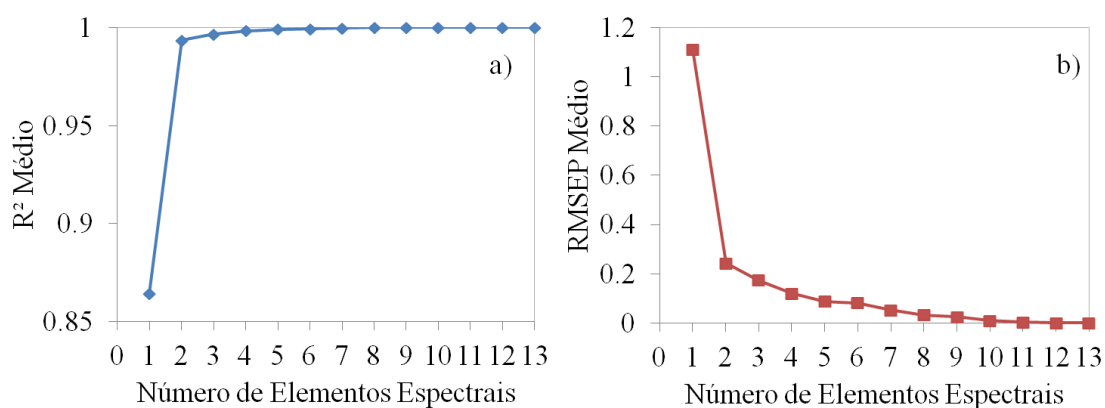


Figura 5.17: A) R^2 médio dos modelos baseados em PSCM, para busca individual de HPA. B) RMSEP médio dos modelos baseados em PSCM, para busca individual de HPA.

Para predição individual de HPA, valores de R^2 e RMSEP são aceitáveis para modelos de duas ou mais variáveis de entrada.

5.5.3 Predição Simultânea de Enxofre e HPA

Nesta análise foram ajustados modelos que fazem uso dos mesmos pares de emissão/excitação para busca de enxofre e HPA. Sendo assim, sensores com estes pares

específicos servem para medir ambas as concentrações, ao invés do uso de um sensor para cada variável de interesse.

A Figura 5.18 apresenta a avaliação do erro médio para modelos baseados em PSCM para busca simultânea de enxofre e HPA. À esquerda, está apresentado o erro considerando todas as amostras disponíveis. Como os valores de erro para predição da amostra 015 são destoantes com as demais, a direita está apresentado um gráfico onde os valores de erros dessa amostra não foram considerados para cálculo da média.

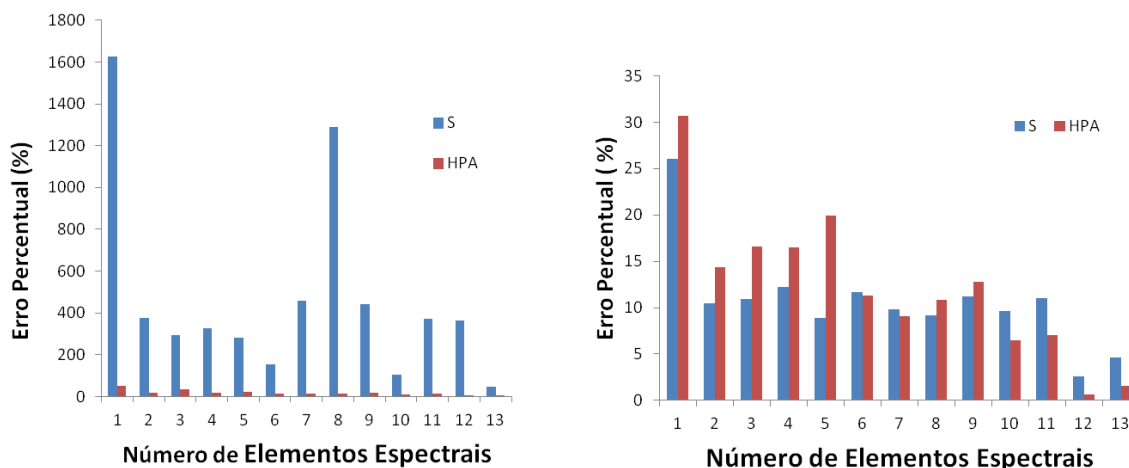


Figura 5.18: A esquerda: erro médio dos modelos baseados em PSCM para predição simultânea de enxofre e HPA, com todas as amostras disponíveis. A direita: erro médio dos modelos baseados em PSCM para predição simultânea de enxofre e HPA, retirando os erros referentes a Amostra 015.

A Figura 5.19 apresenta um comparativo entre os R^2 médios e os RMSEP médios dos modelos baseados em PSCM para predição simultânea de enxofre e HPA.

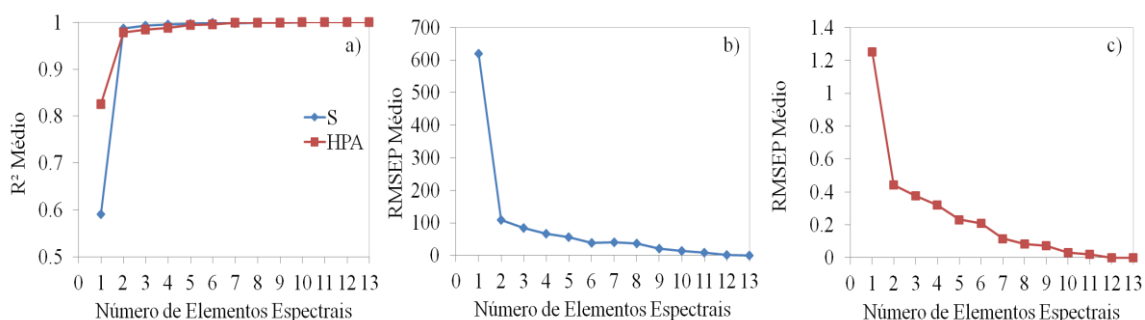


Figura 5.19: A) R^2 médio dos modelos baseados em PSCM para predição simultânea de enxofre e HPA. B) RMSEP médio da predição de enxofre dos modelos baseados em PSCM para predição simultânea de enxofre e HPA. C) RMSEP médio da predição de HPA dos modelos baseados em PSCM para predição simultânea de enxofre e HPA.

A partir da Figura 5.19 é possível avaliar que mesmo que os valores de R^2 se aproximem de um a partir de modelos ajustados com dois elementos espectrais, para a predição de enxofre os valores de RMSEP só se tornam aceitáveis a partir do uso de seis ou mais elementos.

Uma descrição detalhada de quais foram os pares de elementos espectrais que melhor se ajustaram a cada modelo está discriminada no Apêndice 3.

6 Conclusões e Trabalhos Futuros

Considerando a grande complexidade das frações que originam o óleo diesel, foi possível avaliar os resultados encontrados pelos diversos modelos como eficientes para serem aplicados em escalas industriais. Vale resaltar que algumas das correntes apresentaram resultados significativos, e outras, resultados menos expressivos, o que indica que a diferente composição geral das mesmas pode conter alguma substância que esteja mascarando e/ou prejudicando as análises dos espectros.

Tomando como base os melhores modelos baseados em PCR e PLS, chegamos a resultados que possuem erro médio de aproximadamente vinte por cento, tanto para predição de enxofre, quanto para de HPA. Na prática, modelos com erro médio desta magnitude não podem ser utilizados como o único parâmetro de qualidade do processo, porém, existe a possibilidade do uso dos mesmos como referencial para análise on-line dos dados, capaz de prever disfunções na corrente que devem ser confirmadas com o uso de outro método de análise. Esse conhecimento prévio da composição da corrente, mesmo que de certa forma impreciso, pode facilitar a tomada de decisões e servir como base para tomada de decisão para ações de controle dentro da planta. Modelos baseados em PCR e PLS, porém, possuem uma grande desvantagem ligada a necessidade da avaliação de todo o range de pares emissão/excitação, ou seja, para cada tomada de dados, um espectro completo de dezessete mil pontos deve ser construído, o que eleva o custo e o tempo da análise. Ainda assim, são testes consideravelmente mais baratos e velozes que os testes padrões usados atualmente.

Os modelos baseados diretamente em pares espectrais alcançaram erros médios consideravelmente menores que os modelos baseados em PCR e PLS. O uso de otimização heurística para determinação dos pares mais importantes torna possível o desenvolvimento de modelos com erros de predição menores que cinco por cento. Assim, a técnica se mostrou bastante efetiva na predição tanto de HPA quanto de enxofre dentro das diversas correntes. O estudo mostrou que os pares selecionados são capazes de prever satisfatoriamente as variáveis de interesse, e que a confecção de sensores baseados nos mesmos é viável. Entretanto, o número diminuto de amostras, e a enorme diferença de concentração de enxofre entre as mesmas podem mascarar resultados. Não é possível avaliar, com tão poucas amostras, a repetibilidade dos resultados aqui encontrados, nem o uso dos pares encontrados para predição de correntes que possuem menos do que 50 ppm de enxofre, uma vez que as amostras analisadas possuíam em média 1750 ppm.

Assim, existe a necessidade latente da ampliação do número de casos de estudo e de amostras com concentrações de enxofre e HPA que abranjam de forma representativa todo o intervalo de concentrações apresentadas nas correntes industriais desejadas, para só assim ser possível projetar analisadores em linha para predição das variáveis de interesse.

A metodologia aplicada, por sua vez, se mostrou satisfatória na obtenção de informações úteis a partir dos espectros de fluorescência, assim, para trabalhos futuros, a mesma pode ser reaplicada para um maior número de amostras.

7 Referências

- ALVES, C. "Uma nova sistemática para análise de enxofre em diesel baseada em fluorescência". Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Brasil, 2012.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Resolução ANP N°42, de 16/12/2009 - DOU 17/12/2009. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>, acesso em 13/11/2012.
- CAMPO, A.C.; EPAMINONDAS, L. Petróleo e Derivados – JR Editora Técnica Ltda. Rio de Janeiro, 1989
- CHEVRON PRODUCTS COMPANY. Diesel Fuels Technical Review , California: 2007.
- CLEMENTSCHITSH, F., K. JÜRGEN, P. FLORENTINA and B. KARL . "Sensor combination and chemometric modelling for improved process monitoring in recombinant E. coli fed-batch cultivations." Journal of Biotechnology, 2005.
- CORGOZINHO, C. N. C. "Utilização de técnicas espectrofluorimétricas e quimiométricas na análise de biodiesel e de suas misturas com óleo diesel". Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- DESPOLUIR. A Qualidade do Diesel no Brasil. Disponível em: <www.cntdespoluir.org.br> , acessado em 10/09/2012. 2008.
- FACCHIN, S. "Técnicas de Análise Multivariável aplicadas ao Desenvolvimento de Analisadores Virtuais". Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul. Porto Alegre, Brasil, 2005.
- GELADI, P., B. Sethson, J. Nyström, T. Lillhonga, T. Lestander and J. Burger . "Chemometrics in spectroscopy: Part 2. Examples." Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2004.
- HIGGINS, B.; SIEBERS, D; MUELLER, C. "Effects of 2-ethylhexyl nitrate on Diesel-Spray process". Sandia, National Laboratory, Canada, 1998
- JOLLIFFE, I. T. Principal component analysis. New York, Springer-Verlag, 1986.
- LEE, Y. Kwang, Mohamed A. El-Sharkawi. "Modern Heuristic Optimization Techniques". Ed. Piscataway, New Jersey, 2008.
- LI, B., Morris, J., Martin, E.B., "Model Selection For Partial Least Squares Regression", Chemometrics and intelligent Laboratory Systems ,2002.
- LIU, R. X., J. Kuang, Q. Gong and X. L. Hou (2003). "Principal component regression analysis with spss." Computer Methods and Programs in Biomedicine.

- PANTOJA, P. A. "Caracterização do petróleo por técnicas espectroscópicas e sua utilização na aplicação e desenvolvimento de métodos de inferência em processo de refino". Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010.
- RANZAN, C. "Aplicação da Técnica de Espectroscopia Fluorescente na Caracterização de Bioprocessos". Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- SCHEPER, T., B. Hitzmann, E. Stärk, R. Ulber, R. Faurie, P. Sosnitza and K. F. Reardon . "Bioanalytics: detailed insight into bioprocesses." Analytica Chimica Acta, 1999.
- SOARES, I. P. "Determination of sulfur in diesel using ATR/FTIR and multivariate calibration". Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais, 2010.
- SONG,C; HSU,C.S.; MOCHIDA,I. Chemistry of Diesel Fuels. Ed. Taylor & Francis, p.18-19, 2000.
- SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., & NIEMAN, T. A. Princípios de Análise Instrumental (5º ed.). (I. Caracelli et al., Trad.) Porto Alegre, Bookman, 2002.
- TARTAKOVSKY, B., L. A. Lishman and R. L. Legge . "Application of multi-wavelength fluorometry for monitoring wastewater treatment process dynamics." Water Research, 1996.
- WILLIAMS, P. T., "The relation between polycyclic aromatic compounds in a diesel fuel and exhaust particulates". University of Leeds, UK, 1986.
- WOLD, S.; SJOSTROM, M.; ERIKSSON, L. "PLS-regression: a basic tool of chemometrics". Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, v. 58, n. 2, p.

8 Apêndice 1: Erros dos Modelos PCR

8.1 Erros Dos Modelos para Predição de Enxofre

Model Size	Amostra	R ² calb	Test Measured	Test Prediction	Erro (%)
1	1	0,09434	421	893,328258	112,1919853
1	2	0,07893	2911	1293,075836	55,57966898
1	MIS1	0,12392	1640	1193,967698	27,19709156
1	MIS2	0,12382	1121	1146,044808	2,23414876
1	MIS3	0,10892	2224	1278,826636	42,49880232
1	MIS4	0,11341	539	1072,261301	98,93530631
1	MIS5	0,11978	854	1095,021133	28,22261509
1	MIS6	0,09374	2701	1288,660819	52,28949206
1	3	0,06961	2810	1334,049422	52,52493161
1	4	0,11119	620	1019,455423	64,42829396
1	5	0,11842	840	1024,826426	22,00314597
1	7	0,67647	92,3	3915,965456	4142,649465
1	8	0,11794	889	821,383744	7,605878068
1	13	0,07882	263	832,4693653	216,5282758
1	15	0,15393	6,6	1354,135944	20417,21127
2	1	0,2814	421	1600,159855	280,0854762
2	2	0,08339	2911	1248,867805	57,09832343
2	MIS1	0,19641	1640	811,4941743	50,51864791
2	MIS2	0,13926	1121	1076,215965	3,995007566
2	MIS3	0,10905	2224	1285,671042	42,19105027
2	MIS4	0,1291	539	1150,138275	113,3837245
2	MIS5	0,13361	854	949,6543483	11,20074336
2	MIS6	0,13543	2701	1199,605129	55,58662982
2	3	0,07063	2810	1314,489657	53,22100866
2	4	0,11999	620	883,9902614	42,57907442
2	5	0,12653	840	1128,021798	34,28830932
2	7	0,69847	92,3	3933,464078	4161,607886
2	8	0,1284	889	793,9060327	10,69673423
2	13	0,09116	263	838,7183957	218,904333
2	15	0,15393	6,6	1354,030637	20415,61571
3	1	0,29452	421	1545,759512	267,1637796
3	2	0,11869	2911	1299,644364	55,35402392
3	MIS1	0,26031	1640	871,5778044	46,85501193
3	MIS2	0,21299	1121	1194,943302	6,596191061
3	MIS3	0,16398	2224	1343,762138	39,57904055
3	MIS4	0,84022	539	1643,867429	204,9846808
3	MIS5	0,31367	854	1393,981201	63,2296488
3	MIS6	0,21765	2701	1234,658656	54,28883169
3	3	0,11816	2810	1367,357963	51,33957425
3	4	0,35755	620	1393,593082	124,7730777
3	5	0,29619	840	1483,03659	76,55197496

3	7	0,91155	92,3	4166,123793	4413,676916
3	8	0,70817	889	267,6550872	69,89256612
3	13	0,83673	263	671,2970253	155,2460172
3	15	0,27176	6,6	1355,175258	20432,95846
4	1	0,85341	421	157,692825	62,54327198
4	2	0,76785	2911	2173,356197	25,33987644
4	MIS1	0,85419	1640	1622,067281	1,093458505
4	MIS2	0,86729	1121	1467,314626	30,89336536
4	MIS3	0,81599	2224	2083,572244	6,314197661
4	MIS4	0,87002	539	1347,596948	150,0179867
4	MIS5	0,85838	854	1140,58686	33,55818035
4	MIS6	0,83019	2701	1967,301376	27,1639624
4	3	0,78694	2810	2248,045973	19,99836394
4	4	0,85162	620	936,7671733	51,09147957
4	5	0,87188	840	1339,096815	59,41628753
4	7	0,9763	92,3	3641,048344	3844,797773
4	8	0,85573	889	941,8886733	5,949232092
4	13	0,85095	263	285,9526813	8,727255243
4	15	0,96668	6,6	259,8622396	3837,306661
5	1	0,98442	421	106,3769949	74,73230524
5	2	0,96096	2911	2676,626273	8,051313175
5	MIS1	0,9707	1640	1587,545693	3,198433359
5	MIS2	0,9764	1121	1379,855966	23,09152239
5	MIS3	0,97492	2224	2350,322104	5,679950738
5	MIS4	0,97112	539	681,4742077	26,43306266
5	MIS5	0,97351	854	776,2545888	9,103678125
5	MIS6	0,97536	2701	2147,56429	20,49002999
5	3	0,96417	2810	2572,971579	8,43517514
5	4	0,9718	620	673,3493532	8,604734386
5	5	0,97806	840	1218,351854	45,04188736
5	7	0,97977	92,3	3707,170568	3916,436151
5	8	0,97289	889	929,172867	4,518882679
5	13	0,97134	263	394,3993341	49,96172398
5	15	0,98407	6,6	404,4590578	6028,167542
6	1	0,98579	421	147,9756503	64,85138947
6	2	0,97989	2911	2696,744128	7,360215442
6	MIS1	0,98542	1640	1638,210675	0,10910516
6	MIS2	0,99039	1121	1385,380587	23,58435208
6	MIS3	0,98782	2224	2333,365546	4,917515543
6	MIS4	0,9836	539	714,2925321	32,52180558
6	MIS5	0,98538	854	843,5398754	1,224838946
6	MIS6	0,98838	2701	2208,881309	18,21987009
6	3	0,98264	2810	2596,278018	7,605764501
6	4	0,98637	620	662,413981	6,840964683
6	5	0,9878	840	1123,634222	33,76597882
6	7	0,99155	92,3	3523,654939	3717,610984

6	8	0,98468	889	753,0154322	15,29635183
6	13	0,98773	263	522,7545006	98,7659698
6	15	0,98481	6,6	448,0303508	6688,338649
7	1	0,99093	421	277,272574	34,13953112
7	2	0,98483	2911	2730,679236	6,194461162
7	MIS1	0,98733	1640	1626,246098	0,838652586
7	MIS2	0,99122	1121	1373,516473	22,52600115
7	MIS3	0,98928	2224	2325,094458	4,545614105
7	MIS4	0,99283	539	580,5609221	7,710746207
7	MIS5	0,98738	854	824,6654546	3,434958472
7	MIS6	0,99018	2701	2226,374534	17,57221273
7	3	0,98485	2810	2579,707747	8,195453847
7	4	0,98733	620	705,3323425	13,76328105
7	5	0,98935	840	1050,307303	25,03658366
7	7	0,99221	92,3	3579,053104	3777,630665
7	8	0,99177	889	682,2311522	23,25858806
7	13	0,98846	263	492,2449335	87,16537396
7	15	0,99083	6,6	407,0173687	6066,929829
8	1	0,99266	421	252,8502084	39,94056808
8	2	0,99051	2911	2714,741963	6,741945612
8	MIS1	0,99195	1640	1642,317385	0,141303992
8	MIS2	0,99144	1121	1367,939585	22,02850895
8	MIS3	0,98933	2224	2322,785906	4,44181233
8	MIS4	0,99382	539	592,0483567	9,841995681
8	MIS5	0,99153	854	803,5660396	5,905615977
8	MIS6	0,99284	2701	2234,607772	17,2673909
8	3	0,99351	2810	2598,864222	7,513728741
8	4	0,99399	620	736,3912313	18,77277924
8	5	0,9924	840	1089,451588	29,69661765
8	7	0,99464	92,3	3585,746123	3784,882041
8	8	0,99642	889	679,5383384	23,56149175
8	13	0,99337	263	519,7381972	97,61908638
8	15	0,99385	6,6	357,1492652	5311,352503
9	1	0,99574	421	206,6629969	50,91140217
9	2	0,99336	2911	2726,598082	6,334658826
9	MIS1	0,99459	1640	1643,078706	0,187725988
9	MIS2	0,99518	1121	1332,289007	18,84826112
9	MIS3	0,99458	2224	2290,44714	2,987731135
9	MIS4	0,99466	539	607,9176784	12,7862112
9	MIS5	0,9947	854	791,5495376	7,31270051
9	MIS6	0,99407	2701	2245,065126	16,88022488
9	3	0,9936	2810	2599,640137	7,486116124
9	4	0,99479	620	722,1106295	16,46945637
9	5	0,99543	840	1098,586017	30,78404968
9	7	0,9947	92,3	3578,762066	3777,315348

9	8	0,99846	889	683,9398168	23,06638731
9	13	0,99831	263	544,0128196	106,8489809
9	15	0,99396	6,6	356,9199858	5307,878573
10	1	0,99785	421	161,8378561	61,55870401
10	2	0,99452	2911	2731,559733	6,164213908
10	MIS1	0,99497	1640	1648,936986	0,544938154
10	MIS2	0,99522	1121	1332,961726	18,90827172
10	MIS3	0,99469	2224	2287,560387	2,857931078
10	MIS4	0,99498	539	598,0919421	10,96325456
10	MIS5	0,99481	854	791,5376266	7,314095248
10	MIS6	0,99511	2701	2243,101437	16,95292718
10	3	0,99485	2810	2599,721627	7,483216123
10	4	0,99521	620	712,7958856	14,96707833
10	5	0,99658	840	1111,922087	32,37167702
10	7	0,99649	92,3	3554,219052	3750,724866
10	8	0,99894	889	680,7935974	23,42029276
10	13	0,99839	263	546,1681951	107,6685153
10	15	0,99511	6,6	353,0288106	5248,921372
11	1	0,99794	421	166,0981854	60,54674931
11	2	0,99708	2911	2733,070344	6,112320699
11	MIS1	0,99585	1640	1647,340522	0,447592822
11	MIS2	0,99823	1121	1317,79718	17,55550224
11	MIS3	0,99748	2224	2300,390149	3,434808879
11	MIS4	0,99705	539	597,4451403	10,84325423
11	MIS5	0,99629	854	774,5580791	9,302332661
11	MIS6	0,99518	2701	2239,142364	17,09950523
11	3	0,99731	2810	2590,715245	7,803727937
11	4	0,9984	620	733,4912371	18,30503824
11	5	0,99759	840	1120,429151	33,3844227
11	7	0,99809	92,3	3576,089889	3774,420248
11	8	0,99899	889	679,0246501	23,61927445
11	13	0,99842	263	544,8482479	107,1666342
11	15	0,99743	6,6	336,7415215	5002,144265
12	1	0,99822	421	175,7445322	58,25545553
12	2	0,99729	2911	2727,996939	6,286604629
12	MIS1	0,99782	1640	1642,170202	0,132329396
12	MIS2	0,99876	1121	1324,854201	18,18503129
12	MIS3	0,9975	2224	2301,001899	3,462315613
12	MIS4	0,99726	539	600,0697521	11,3301952
12	MIS5	0,99985	854	760,0252713	11,00406659
12	MIS6	0,99764	2701	2259,576159	16,34297821
12	3	0,99752	2810	2595,250912	7,642316292
12	4	0,99844	620	737,1556209	18,89606789
12	5	0,99775	840	1119,516756	33,27580423
12	7	0,99864	92,3	3552,287373	3748,63204
12	8	0,99899	889	679,3759947	23,57975312

12	13	0,99856	263	540,9425057	105,6815611
12	15	0,99754	6,6	338,8228522	5033,679578
13	1	1	421	157,9132253	62,49092036
13	2	1	2911	2719,014615	6,595169527
13	MIS1	1	1640	1658,571179	1,132388955
13	MIS2	1	1121	1349,02458	20,34117574
13	MIS3	1	2224	2296,19398	3,246132214
13	MIS4	1	539	657,3411879	21,95569348
13	MIS5	1	854	759,707674	11,04125597
13	MIS6	1	2701	2255,33896	16,49985338
13	3	1	2810	2580,064936	8,182742489
13	4	1	620	768,3657643	23,92996199
13	5	1	840	1117,626592	33,05078479
13	7	1	92,3	3596,779957	3796,836356
13	8	1	889	661,139197	25,63113644
13	13	1	263	557,9545948	112,150036
13	15	1	6,6	331,5184324	4923,006552

8.2 Erros dos Modelos para Predição de HPA

Model Size	Amostra	R ² calb	Test Measured	Test Prediction	Erro (%)
1	1	0,507041206	0,8	2,134409802	166,8012252
1	2	0,545685691	10	5,749542309	42,50457691
1	MIS1	0,548391545	5,2	4,520266995	13,07178856
1	MIS2	0,54802895	3,3	4,100753143	24,26524675
1	MIS3	0,539204333	6,9	5,302278398	23,15538553
1	MIS4	0,541623358	1,6	3,439778413	114,9861508
1	MIS5	0,543428823	2,6	3,687290345	41,81885943
1	MIS6	0,539556678	8,6	5,604063022	34,83647649
1	3	0,507315889	9	6,219878427	30,89023969
1	4	0,533591285	2,3	3,056796336	32,90418851
1	5	0,546888583	3,5	3,13110465	10,53986714
1	7	0,724022176	6,7	12,93812677	93,10636969
1	8	0,560222081	3,3	1,777223197	46,14475159
1	13	0,496487732	0,7	1,363765138	94,82359117
1	15	0,621531731	1,2	5,07488539	322,9071159
2	1	0,624525007	0,8	3,825216391	378,1520489
2	2	0,545858459	10	5,722930464	42,77069536
2	MIS1	0,594414912	5,2	3,568301162	31,3788238
2	MIS2	0,56033158	3,3	3,907872446	18,42037714
2	MIS3	0,542046558	6,9	5,402725568	21,69962945
2	MIS4	0,565414453	1,6	3,733555847	133,3472404
2	MIS5	0,550406174	2,6	3,368896767	29,57295259
2	MIS6	0,570604376	8,6	5,360663335	37,6667054

2	3	0,508161841	9	6,276489023	30,26123308
2	4	0,540225079	2,3	2,692854846	17,08064548
2	5	0,55539158	3,5	3,460178524	1,137756448
2	7	0,741704621	6,7	12,98820839	93,85385662
2	8	0,575476355	3,3	1,674198221	49,26672057
2	13	0,509252563	0,7	1,383100354	97,58576486
2	15	0,621966124	1,2	5,050514108	320,8761757
3	1	0,628159939	0,8	3,911652825	388,9566032
3	2	0,546066889	10	5,710994056	42,89005944
3	MIS1	0,59705756	5,2	3,606466422	30,64487651
3	MIS2	0,565451528	3,3	4,004709101	21,35482124
3	MIS3	0,54347105	6,9	5,432276283	21,27135822
3	MIS4	0,878303242	1,6	4,7369168	196,0573
3	MIS5	0,585074264	2,6	3,970068295	52,69493441
3	MIS6	0,574786977	8,6	5,385706459	37,37550629
3	3	0,508467479	9	6,289909466	30,11211704
3	4	0,587306254	2,3	3,394883261	47,60362006
3	5	0,580295699	3,5	3,883721267	10,96346477
3	7	0,92837575	6,7	13,68332775	104,2287724
3	8	0,823751923	3,3	0,604804027	81,67260523
3	13	0,929663738	0,7	1,000743306	42,96332949
3	15	0,634499146	1,2	5,051692247	320,974354
4	1	0,928254371	0,8	0,841528734	5,191091785
4	2	0,915644756	10	7,727835802	22,72164198
4	MIS1	0,938422276	5,2	5,383761303	3,533871207
4	MIS2	0,950842762	3,3	4,65167701	40,95990939
4	MIS3	0,924996954	6,9	7,219925817	4,636606043
4	MIS4	0,934678136	1,6	3,488659456	118,041216
4	MIS5	0,935886681	2,6	3,34302721	28,57796962
4	MIS6	0,928777063	8,6	7,14983252	16,86241256
4	3	0,907291693	9	8,442842488	6,190639021
4	4	0,931925435	2,3	2,214250557	3,728236642
4	5	0,937080784	3,5	3,530866533	0,88190094
4	7	0,963233042	6,7	12,45362313	85,87497204
4	8	0,940021178	3,3	2,46332904	25,35366547
4	13	0,932092754	0,7	1,485166036	112,1665765
4	15	0,96957608	1,2	2,651331203	120,9442669
5	1	0,96863055	0,8	0,7555403	5,557462513
5	2	0,968295452	10	8,531769784	14,68230216
5	MIS1	0,971514989	5,2	5,326293791	2,42872675
5	MIS2	0,980902645	3,3	4,509596584	36,65444195
5	MIS3	0,977417901	6,9	7,703843921	11,64991189
5	MIS4	0,966494155	1,6	2,343793823	46,48711396
5	MIS5	0,969574552	2,6	2,735310088	5,204234155
5	MIS6	0,971317143	8,6	7,458920502	13,26836626
5	3	0,967693791	9	9,043321112	0,481345688

40 Uso de Ferramentas Matemáticas para Análise de Modelos para Predição de Enxofre e HPA em amostras de Diesel

5	4	0,974873009	2,3	1,726955226	24,91499016
5	5	0,971603208	3,5	3,316479807	5,243434072
5	7	0,96572931	6,7	12,27451071	83,2016524
5	8	0,97422339	3,3	2,441994279	26,00017335
5	13	0,971650982	0,7	1,674230326	139,1757608
5	15	0,969651037	1,2	2,621369086	118,4474238
6	1	0,975895576	0,8	0,467340921	41,58238483
6	2	0,968569081	10	8,524368788	14,75631212
6	MIS1	0,971555567	5,2	5,317983995	2,268922986
6	MIS2	0,98099911	3,3	4,508176773	36,61141736
6	MIS3	0,977861454	6,9	7,713777555	11,7938776
6	MIS4	0,966614827	1,6	2,33390738	45,86921125
6	MIS5	0,969720553	2,6	2,712304562	4,319406249
6	MIS6	0,972196	8,6	7,408469617	13,85500446
6	3	0,967721302	9	9,040473851	0,449709456
6	4	0,974924259	2,3	1,728962	24,82773913
6	5	0,977608652	3,5	3,084841898	11,86166006
6	7	0,982969314	6,7	11,56600247	72,62690251
6	8	0,97442306	3,3	2,513176274	23,84314321
6	13	0,97186602	0,7	1,718933052	145,5618646
6	15	0,978300331	1,2	3,09188625	157,6571875
7	1	0,987331496	0,8	1,049991357	31,24891962
7	2	0,980637017	10	8,686554364	13,13445636
7	MIS1	0,98232423	5,2	5,229161326	0,560794726
7	MIS2	0,987808837	3,3	4,402994254	33,42406831
7	MIS3	0,986674001	6,9	7,649743501	10,86584784
7	MIS4	0,993661606	1,6	1,632563674	2,035229614
7	MIS5	0,981112043	2,6	2,573462249	1,020682721
7	MIS6	0,981377124	8,6	7,533656099	12,39934768
7	3	0,979045161	9	8,92174788	0,869468003
7	4	0,980247874	2,3	2,042513153	11,19508031
7	5	0,980889725	3,5	3,416635804	2,381834184
7	7	0,985247804	6,7	11,89425539	77,52619978
7	8	0,987560252	3,3	2,2139284	32,91126061
7	13	0,982364513	0,7	1,367013112	95,28758745
7	15	0,984251452	1,2	2,963253302	146,9377751
8	1	0,987742828	0,8	1,014042113	26,75526407
8	2	0,989835688	10	8,62447277	13,7552723
8	MIS1	0,986386524	5,2	5,276204986	1,465480505
8	MIS2	0,987888122	3,3	4,413442353	33,74067736
8	MIS3	0,987550352	6,9	7,68262367	11,34237203
8	MIS4	0,993690133	1,6	1,638528078	2,408004892
8	MIS5	0,98494336	2,6	2,510916462	3,426289941
8	MIS6	0,98327436	8,6	7,55568494	12,14319837
8	3	0,990760353	9	8,992290658	0,085659353

8	4	0,987826298	2,3	2,145076327	6,735811857
8	5	0,987198904	3,5	3,591964944	2,627569834
8	7	0,991793388	6,7	11,9293311	78,04971785
8	8	0,991756973	3,3	2,205987745	33,15188651
8	13	0,985379169	0,7	1,432589666	104,6556666
8	15	0,992209841	1,2	2,707441015	125,6200845
9	1	0,989762108	0,8	0,901168018	12,64600222
9	2	0,993155627	10	8,663574389	13,36425611
9	MIS1	0,993160556	5,2	5,280019158	1,53882996
9	MIS2	0,993632151	3,3	4,276774317	29,59922174
9	MIS3	0,992456432	6,9	7,583936296	9,912120234
9	MIS4	0,993690755	1,6	1,637200779	2,32504866
9	MIS5	0,992972398	2,6	2,451993859	5,6925439
9	MIS6	0,993601818	8,6	7,651862074	11,0248596
9	3	0,993716501	9	8,97831549	0,240938996
9	4	0,992724963	2,3	2,036285358	11,46585402
9	5	0,996028729	3,5	3,640541671	4,015476321
9	7	0,994822814	6,7	11,76941895	75,66296942
9	8	0,997570943	3,3	2,229048097	32,45308797
9	13	0,994174574	0,7	1,531065833	118,7236905
9	15	0,994357891	1,2	2,710519616	125,8766347
10	1	0,997503174	0,8	0,642407307	19,69908667
10	2	0,995254293	10	8,683971093	13,16028907
10	MIS1	0,994794086	5,2	5,242178141	0,811118092
10	MIS2	0,996050965	3,3	4,260989709	29,12090026
10	MIS3	0,995641425	6,9	7,533285067	9,17804445
10	MIS4	0,99406654	1,6	1,669774537	4,360908579
10	MIS5	0,994996438	2,6	2,452153196	5,686415527
10	MIS6	0,994312134	8,6	7,646716923	11,08468695
10	3	0,994476059	9	8,978516912	0,238700976
10	4	0,993320548	2,3	2,070557532	9,975759496
10	5	0,996088094	3,5	3,631109117	3,745974778
10	7	0,995652758	6,7	11,71612181	74,8674897
10	8	0,99879831	3,3	2,244708292	31,97853662
10	13	0,998256973	0,7	1,578109051	125,4441502
10	15	0,995064369	1,2	2,700860843	125,071737
11	1	0,997629994	0,8	0,626873197	21,64085037
11	2	0,997065421	10	8,687863676	13,12136324
11	MIS1	0,995481915	5,2	5,237768955	0,726326051
11	MIS2	0,998146195	3,3	4,221820528	27,93395539
11	MIS3	0,996809943	6,9	7,559490061	9,557826975
11	MIS4	0,995406276	1,6	1,668180671	4,261291927
11	MIS5	0,996362363	2,6	2,401791386	7,623408248
11	MIS6	0,994384002	8,6	7,634300754	11,229061
11	3	0,996115258	9	8,955230809	0,49743545
11	4	0,996865082	2,3	2,138111323	7,038638141

42 Uso de Ferramentas Matemáticas para Análise de Modelos para Predição de Enxofre e HPA em amostras de Diesel

11	5	0,996640887	3,5	3,650708174	4,305947819
11	7	0,996795419	6,7	11,77520816	75,74937555
11	8	0,998808596	3,3	2,242141306	32,05632407
11	13	0,998261575	0,7	1,579750689	125,6786698
11	15	0,996524421	1,2	2,660115511	121,6762926
12	1	0,997816483	0,8	0,603043329	24,61958388
12	2	0,997495079	10	8,666004059	13,33995941
12	MIS1	0,997231624	5,2	5,222551649	0,433685555
12	MIS2	0,999388783	3,3	4,25535722	28,95021878
12	MIS3	0,997301936	6,9	7,5690589	9,69650579
12	MIS4	0,996682634	1,6	1,687947293	5,496705812
12	MIS5	0,999001417	2,6	2,363254524	9,10559523
12	MIS6	0,997399663	8,6	7,705991219	10,39545095
12	3	0,997022941	9	8,985091247	0,165652816
12	4	0,998115499	2,3	2,204184215	4,165903686
12	5	0,997618231	3,5	3,643657924	4,104512112
12	7	0,998012184	6,7	11,66195073	74,05896607
12	8	0,999122171	3,3	2,23077672	32,40070544
12	13	0,998409712	0,7	1,591867131	127,4095902
12	15	0,997430193	1,2	2,678955228	123,246269
13	1	1	0,8	0,543474265	32,06571684
13	2	1	10	8,639563174	13,60436826
13	MIS1	1	5,2	5,280264347	1,543545142
13	MIS2	1	3,3	4,307822852	30,54008644
13	MIS3	1	6,9	7,55327309	9,467725947
13	MIS4	1	1,6	1,881045873	17,56536704
13	MIS5	1	2,6	2,360686411	9,20436879
13	MIS6	1	8,6	7,69191313	10,55914965
13	3	1	9	8,932456395	0,750484504
13	4	1	2,3	2,310232874	0,44490755
13	5	1	3,5	3,637608262	3,93166464
13	7	1	6,7	11,83348638	76,61919964
13	8	1	3,3	2,177911648	34,00267734
13	13	1	0,7	1,646205291	135,1721844
13	15	1	1,2	2,655394244	121,2828537

9 Apêndice 2: Erros dos Modelos Baseados em PLS

9.1 Erros para Predição de Enxofre

Model Size	Amostra	R ² calb	Test Measured	Test Prediction	Erro (%)
1	1	0,249500909	421	646,5328628	53,57075126
1	2	0,212113422	2911	1544,659717	46,93714474
1	MIS1	0,253786357	1640	1225,932964	25,24798998
1	MIS2	0,254925013	1121	1147,055746	2,324330618
1	MIS3	0,234177161	2224	1439,442521	35,27686505
1	MIS4	0,253455034	539	1006,206589	86,68025765
1	MIS5	0,252724792	854	1026,10713	20,15305976
1	MIS6	0,235582459	2701	1474,316468	45,41590271
1	3	0,216738229	2810	1643,605944	41,50868528
1	4	0,249932538	620	894,9298702	44,34352746
1	5	0,255938465	840	972,2058364	15,73879005
1	7	0,752461586	92,3	4033,433824	4269,917469
1	8	0,264182512	889	630,153418	29,1166009
1	13	0,257243396	263	463,5321183	76,24795371
1	15	0,254120562	6,6	1305,084981	19674,01486
2	1	0,925244707	421	544,1433627	29,25020492
2	2	0,922941758	2911	2471,462867	15,09918011
2	MIS1	0,932663725	1640	1416,231651	13,64441153
2	MIS2	0,949154053	1121	1392,534015	24,22248131
2	MIS3	0,944221552	2224	2267,271548	1,945663146
2	MIS4	0,936108087	539	1178,345081	118,6168982
2	MIS5	0,944247669	854	939,3215924	9,990818785
2	MIS6	0,925522441	2701	1994,00668	26,17524325
2	3	0,933830776	2810	2467,788055	12,17836102
2	4	0,944917542	620	805,2019337	29,87127963
2	5	0,952649136	840	1352,559503	61,0189885
2	7	0,971576837	92,3	3784,991337	4000,749011
2	8	0,9439735	889	775,2054514	12,80028669
2	13	0,94450126	263	483,3947	83,80026615
2	15	0,954861065	6,6	392,8047129	5851,58656
3	1	0,981927778	421	25,66736629	93,90323841
3	2	0,972233261	2911	2721,109186	6,523215864
3	MIS1	0,97483893	1640	1715,980177	4,632937615
3	MIS2	0,978503656	1121	1436,11858	28,11048883
3	MIS3	0,986186378	2224	2321,65616	4,391014388
3	MIS4	0,970973233	539	804,8536662	49,32350022
3	MIS5	0,97891535	854	910,606586	6,628405859
3	MIS6	0,972688668	2701	2191,61224	18,85922843

44 Uso de Ferramentas Matemáticas para Análise de Modelos para Predição de Enxofre e HPA em amostras de Diesel

3	3	0,979713785	2810	2610,94261	7,083892878
3	4	0,982270493	620	752,1155315	21,30895669
3	5	0,982057227	840	1115,937098	32,84965448
3	7	0,984245987	92,3	3674,79554	3881,360282
3	8	0,97705507	889	881,5980657	0,832613534
3	13	0,975638841	263	432,0458576	64,27599148
3	15	0,983321899	6,6	298,5931343	4424,138399
4	1	0,992663181	421	154,2438333	63,36250991
4	2	0,987748345	2911	2714,399602	6,753706574
4	MIS1	0,99022377	1640	1610,324254	1,809496692
4	MIS2	0,992205896	1121	1354,29646	20,81145941
4	MIS3	0,992054813	2224	2342,787803	5,341178198
4	MIS4	0,991033155	539	592,3637051	9,900501875
4	MIS5	0,990969227	854	743,7697566	12,90752265
4	MIS6	0,99071074	2701	2207,419669	18,27398485
4	3	0,988701219	2810	2582,897267	8,081947802
4	4	0,990898229	620	648,0865272	4,530085032
4	5	0,990774719	840	1155,179578	37,52137832
4	7	0,991025279	92,3	3528,404003	3722,756233
4	8	0,990108137	889	847,4223234	4,676904008
4	13	0,990885161	263	441,3110665	67,79888459
4	15	0,99630137	6,6	402,9573794	6005,414839
5	1	0,996215653	421	163,4193885	61,18304311
5	2	0,992193182	2911	2737,907144	5,946164764
5	MIS1	0,994321798	1640	1635,56246	0,270581686
5	MIS2	0,995255055	1121	1365,917679	21,84814268
5	MIS3	0,994845325	2224	2305,393772	3,659791926
5	MIS4	0,995090866	539	671,3140323	24,54805794
5	MIS5	0,994941029	854	815,8672462	4,465193654
5	MIS6	0,993909349	2701	2219,079538	17,84229774
5	3	0,99260568	2810	2605,137135	7,290493428
5	4	0,994865048	620	755,534869	21,86046274
5	5	0,994575673	840	1144,636603	36,26626229
5	7	0,998296034	92,3	3583,303381	3782,235516
5	8	0,995201097	889	674,0871905	24,17466924
5	13	0,997569242	263	626,3138028	138,1421304
5	15	0,999110005	6,6	354,7018084	5274,269824
6	1	0,999419031	421	197,2194557	53,1545236
6	2	0,997804181	2911	2724,777103	6,397213909
6	MIS1	0,998198098	1640	1656,925289	1,03202981
6	MIS2	0,998447445	1121	1351,672588	20,57739414
6	MIS3	0,998154991	2224	2298,463743	3,348189873
6	MIS4	0,998610325	539	641,4528907	19,00795747
6	MIS5	0,998601411	854	789,6407906	7,536207193
6	MIS6	0,998189221	2701	2257,145044	16,43298616

6	3	0,997814171	2810	2587,133977	7,931175213
6	4	0,998351511	620	737,6129172	18,96982536
6	5	0,99890076	840	1090,185607	29,78400086
6	7	0,999671306	92,3	3566,46306	3763,990315
6	8	0,999287584	889	651,355785	26,73163274
6	13	0,998868855	263	538,0099814	104,5665328
6	15	0,999675421	6,6	333,8398219	4958,17912
7	1	0,999878806	421	161,2575689	61,69653946
7	2	0,999696207	2911	2724,39646	6,410289951
7	MIS1	0,999794162	1640	1654,300541	0,871984211
7	MIS2	0,999913158	1121	1339,809365	19,51912269
7	MIS3	0,99980994	2224	2292,929838	3,099363216
7	MIS4	0,999739571	539	631,241274	17,1134089
7	MIS5	0,999904346	854	757,6618171	11,28081767
7	MIS6	0,999798115	2701	2258,015643	16,40075369
7	3	0,999746759	2810	2582,866582	8,083039771
7	4	0,99984333	620	765,9270302	23,53661777
7	5	0,99986575	840	1117,773126	33,06822928
7	7	0,999962308	92,3	3597,877605	3798,025574
7	8	0,999913767	889	666,8939179	24,98381126
7	13	0,999880867	263	552,3369828	110,0140619
7	15	0,999961403	6,6	323,2432701	4797,625305
8	1	0,999989695	421	154,1667023	63,3808308
8	2	0,999957415	2911	2718,423767	6,615466606
8	MIS1	0,999973809	1640	1658,853606	1,149610113
8	MIS2	0,999987957	1121	1347,051463	20,16516174
8	MIS3	0,999969406	2224	2296,315112	3,251578792
8	MIS4	0,999988858	539	656,9717429	21,88715081
8	MIS5	0,999992076	854	760,3668354	10,9640708
8	MIS6	0,999975381	2701	2255,433857	16,49633999
8	3	0,999967023	2810	2582,809124	8,085084564
8	4	0,999993219	620	765,153161	23,41180016
8	5	0,999992105	840	1121,469165	33,50823391
8	7	0,999997835	92,3	3593,898646	3793,714676
8	8	0,999985395	889	663,1046244	25,4100535
8	13	0,999989205	263	560,6008169	113,1562042
8	15	0,999996048	6,6	332,1904884	4933,189219
9	1	0,999999777	421	158,3587606	62,3850925
9	2	0,999997521	2911	2719,437577	6,580639759
9	MIS1	0,999998238	1640	1658,095381	1,103376915
9	MIS2	0,999999487	1121	1348,823682	20,32325437
9	MIS3	0,99999867	2224	2296,653834	3,266809075
9	MIS4	0,999999589	539	656,7809645	21,85175594
9	MIS5	0,999999905	854	759,6706095	11,04559607
9	MIS6	0,999998083	2701	2255,649652	16,48835053
9	3	0,999997709	2810	2580,013819	8,184561596

46 Uso de Ferramentas Matemáticas para Análise de Modelos para Predição de Enxofre e HPA em amostras de Diesel

9	4	0,999999494	620	768,776871	23,99626952
9	5	0,99999956	840	1117,133703	32,99210748
9	7	0,999999944	92,3	3596,994032	3797,06829
9	8	0,999999716	889	661,127801	25,63241833
9	13	0,999999681	263	557,6109621	112,0193772
9	15	0,999999926	6,6	331,6049121	4924,31685
10	1	0,999999995	421	157,9318976	62,48648512
10	2	0,999999996	2911	2718,946963	6,597493549
10	MIS1	0,999999969	1640	1658,552099	1,131225543
10	MIS2	0,999999996	1121	1349,018728	20,34065374
10	MIS3	0,999999999	2224	2296,198257	3,246324527
10	MIS4	0,999999993	539	657,3406428	21,95559235
10	MIS5	0,999999997	854	759,698715	11,04230503
10	MIS6	0,999999956	2701	2255,365799	16,49885973
10	3	0,999999999	2810	2580,075463	8,18236786
10	4	0,999999994	620	768,4074393	23,93668376
10	5	0,999999992	840	1117,658181	33,05454532
10	7	0,999999998	92,3	3596,740903	3796,794045
10	8	0,999999997	889	661,1293599	25,63224299
10	13	0,999999999	263	557,9200957	112,1369185
10	15	0,999999999	6,6	331,514521	4922,947288
11	1	1	421	157,9218648	62,48886822
11	2	1	2911	2719,010572	6,5953084
11	MIS1	1	1640	1658,567571	1,132168954
11	MIS2	1	1121	1349,027888	20,34147082
11	MIS3	1	2224	2296,195185	3,246186374
11	MIS4	1	539	657,3448972	21,95638167
11	MIS5	1	854	759,7083545	11,04117628
11	MIS6	1	2701	2255,347323	16,49954375
11	3	1	2810	2580,067697	8,182644223
11	4	1	620	768,3677991	23,93029018
11	5	1	840	1117,620925	33,05011006
11	7	1	92,3	3596,775029	3796,831017
11	8	1	889	661,1395948	25,6310917
11	13	1	263	557,9533058	112,1495459
11	15	1	6,6	331,5192416	4923,018812
12	1	1	421	157,9131404	62,49094052
12	2	1	2911	2719,0142	6,595183781
12	MIS1	1	1640	1658,571414	1,132403317
12	MIS2	1	1121	1349,024641	20,34118122
12	MIS3	1	2224	2296,193788	3,246123551
12	MIS4	1	539	657,340761	21,95561429
12	MIS5	1	854	759,7077363	11,04124868
12	MIS6	1	2701	2255,33909	16,49984857
12	3	1	2810	2580,065119	8,182735981

12	4	1	620	768,3659532	23,92999246
12	5	1	840	1117,626688	33,05079617
12	7	1	92,3	3596,780024	3796,836429
12	8	1	889	661,139321	25,63112249
12	13	1	263	557,9547294	112,1500872
12	15	1	6,6	331,5184639	4923,007029
13	1	1	421	157,9132253	62,49092036
13	2	1	2911	2719,014615	6,595169527
13	MIS1	1	1640	1658,571179	1,132388955
13	MIS2	1	1121	1349,02458	20,34117574
13	MIS3	1	2224	2296,19398	3,246132214
13	MIS4	1	539	657,3411879	21,95569348
13	MIS5	1	854	759,707674	11,04125597
13	MIS6	1	2701	2255,33896	16,49985338
13	3	1	2810	2580,064936	8,182742489
13	4	1	620	768,3657643	23,92996199
13	5	1	840	1117,626592	33,05078479
13	7	1	92,3	3596,779957	3796,836356
13	8	1	889	661,139197	25,63113644
13	13	1	263	557,9545948	112,150036
13	15	1	6,6	331,5184324	4923,006552

9.2 Erros para Predição de HPA

Model Size	Amostra	R ² calb	Test Measured	Test Prediction	Erro (%)
1	1	0,57503879	0,8	1,954499057	144,3123821
1	2	0,598072954	10	5,993647246	40,06352754
1	MIS1	0,605503422	5,2	4,549008718	12,51906312
1	MIS2	0,606383703	3,3	4,107040502	24,4557728
1	MIS3	0,593995365	6,9	5,510247755	20,14133688
1	MIS4	0,60173073	1,6	3,377899892	111,1187432
1	MIS5	0,600928627	2,6	3,589455307	38,05597334
1	MIS6	0,597731133	8,6	5,788175444	32,69563437
1	3	0,566298396	9	6,523003224	27,5221864
1	4	0,593351752	2,3	2,896108835	25,91777543
1	5	0,605123547	3,5	3,106946965	11,2300867
1	7	0,78604671	6,7	13,24967408	97,7563295
1	8	0,621315714	3,3	1,664005209	49,57559974
1	13	0,571800937	0,7	1,139336632	62,76237605
1	15	0,658016523	1,2	4,960191765	313,3493138
2	1	0,94721104	0,8	1,741910626	117,7388282
2	2	0,962903336	10	8,23225792	17,6774208
2	MIS1	0,958804343	5,2	4,831785831	7,081041716
2	MIS2	0,972275822	3,3	4,442014325	34,6064947
2	MIS3	0,968867159	6,9	7,595869413	10,08506395

48 Uso de Ferramentas Matemáticas para Análise de Modelos para Predição de Enxofre e HPA em amostras de Diesel

2	MIS4	0,952829844	1,6	3,344980817	109,0613011
2	MIS5	0,964521645	2,6	2,901051978	11,57892225
2	MIS6	0,952366484	8,6	7,070101693	17,78951519
2	3	0,961278675	9	8,894645662	1,170603751
2	4	0,966502207	2,3	1,927143952	16,21113251
2	5	0,966062149	3,5	3,663147263	4,661350376
2	7	0,964394122	6,7	12,69562012	89,48686745
2	8	0,963404524	3,3	2,090528004	36,65066654
2	13	0,962278299	0,7	1,425641364	103,6630521
2	15	0,973453149	1,2	2,708861495	125,7384579
3	1	0,977270714	0,8	0,495583794	38,05202572
3	2	0,984474481	10	8,745426249	12,54573751
3	MIS1	0,978033719	5,2	5,49706595	5,712806736
3	MIS2	0,983673008	3,3	4,573340485	38,58607531
3	MIS3	0,982700791	6,9	7,55284148	9,461470723
3	MIS4	0,971632775	1,6	2,597882685	62,36766783
3	MIS5	0,97864165	2,6	2,888949281	11,1134339
3	MIS6	0,975818327	8,6	7,512494741	12,64540999
3	3	0,980440668	9	8,923704468	0,847728137
3	4	0,981278481	2,3	2,036761664	11,44514503
3	5	0,979047892	3,5	3,234902643	7,574210189
3	7	0,975786023	6,7	12,34046979	84,18611632
3	8	0,97967214	3,3	2,393241558	27,47752856
3	13	0,976774657	0,7	1,529736386	118,5337695
3	15	0,981062022	1,2	2,687489442	123,9574535
4	1	0,988820644	0,8	0,67823929	15,22008876
4	2	0,988479642	10	8,665302563	13,34697437
4	MIS1	0,989086353	5,2	5,234585833	0,665112175
4	MIS2	0,991702792	3,3	4,372934102	32,51315461
4	MIS3	0,990370443	6,9	7,700395472	11,59993438
4	MIS4	0,986999171	1,6	1,685443283	5,340205191
4	MIS5	0,988567323	2,6	2,352687972	9,512001067
4	MIS6	0,987736473	8,6	7,578160962	11,88184928
4	3	0,986880859	9	9,081925078	0,910278648
4	4	0,988333703	2,3	1,782241276	22,51124886
4	5	0,988483283	3,5	3,374518694	3,58518017
4	7	0,988360715	6,7	11,51409393	71,8521482
4	8	0,989417444	3,3	2,500403735	24,23018986
4	13	0,988292552	0,7	1,749299119	149,8998741
4	15	0,989842658	1,2	2,677104473	123,0920395
5	1	0,997030283	0,8	0,655510942	18,06113229
5	2	0,998280767	10	8,665596005	13,34403995
5	MIS1	0,99762983	5,2	5,260587289	1,16514018
5	MIS2	0,997481904	3,3	4,343969283	31,63543283
5	MIS3	0,997458196	6,9	7,597439668	10,10782127

5	MIS4	0,993702975	1,6	1,817991758	13,62448488
5	MIS5	0,99627937	2,6	2,511224642	3,414436863
5	MIS6	0,995286687	8,6	7,653075783	11,01074671
5	3	0,998036118	9	8,939695413	0,670050962
5	4	0,995540689	2,3	2,319496272	0,847663986
5	5	0,996261794	3,5	3,618766744	3,393335534
5	7	0,997633601	6,7	11,64312271	73,77795083
5	8	0,995483633	3,3	2,086889839	36,76091398
5	13	0,998604776	0,7	1,371462647	95,92323529
5	15	0,998039319	1,2	2,834992061	136,2493384
6	1	0,998636261	0,8	0,581353849	27,33076889
6	2	0,998802156	10	8,674575477	13,25424523
6	MIS1	0,998781971	5,2	5,245359254	0,872293352
6	MIS2	0,999220609	3,3	4,278965097	29,665609
6	MIS3	0,998777217	6,9	7,554204774	9,481228606
6	MIS4	0,999092378	1,6	1,753911031	9,619439407
6	MIS5	0,999041741	2,6	2,362894689	9,119435053
6	MIS6	0,998541647	8,6	7,674717949	10,75909362
6	3	0,998664439	9	8,92046631	0,883707662
6	4	0,999396351	2,3	2,296920483	0,133892029
6	5	0,998920356	3,5	3,596003876	2,74296788
6	7	0,999607583	6,7	11,82423936	76,48118441
6	8	0,999353512	3,3	2,184120103	33,81454234
6	13	0,999267232	0,7	1,609832449	129,9760641
6	15	0,999759289	1,2	2,642350678	120,1958898
7	1	0,999804738	0,8	0,618004493	22,74943835
7	2	0,999835792	10	8,64485563	13,5514437
7	MIS1	0,999864569	5,2	5,27782654	1,496664226
7	MIS2	0,99995381	3,3	4,29342501	30,10378819
7	MIS3	0,999840999	6,9	7,546497699	9,369531874
7	MIS4	0,999942398	1,6	1,87279836	17,0498975
7	MIS5	0,999943177	2,6	2,367920325	8,926141354
7	MIS6	0,999801435	8,6	7,709910757	10,34987492
7	3	0,999839063	9	8,948425186	0,573053487
7	4	0,999936935	2,3	2,286826187	0,572774499
7	5	0,99982478	3,5	3,676876357	5,053610199
7	7	0,999927874	6,7	11,83276975	76,60850375
7	8	0,999943781	3,3	2,184858473	33,79216748
7	13	0,999910979	0,7	1,629524305	132,7891864
7	15	0,999953013	1,2	2,626563925	118,8803271
8	1	0,999983046	0,8	0,529962016	33,754748
8	2	0,999960763	10	8,637806863	13,62193137
8	MIS1	0,999984433	5,2	5,273310655	1,409820295
8	MIS2	0,999987693	3,3	4,300601782	30,32126612
8	MIS3	0,99995562	6,9	7,553302842	9,468157136
8	MIS4	0,999992876	1,6	1,878636407	17,41477542

50 Uso de Ferramentas Matemáticas para Análise de Modelos para Predição de Enxofre e HPA em amostras de Diesel

8	MIS5	0,999989416	2,6	2,357818988	9,314654322
8	MIS6	0,999951362	8,6	7,688800257	10,59534585
8	3	0,999984805	9	8,932885482	0,745716872
8	4	0,999987362	2,3	2,298013314	0,086377658
8	5	0,999989393	3,5	3,624542526	3,558357887
8	7	0,999996778	6,7	11,81975069	76,41418933
8	8	0,999993682	3,3	2,19117247	33,60083424
8	13	0,99997607	0,7	1,656994269	136,7134669
8	15	0,999995751	1,2	2,65797095	121,4975791
9	1	0,99999981	0,8	0,544221304	31,97233705
9	2	0,999997266	10	8,640953839	13,59046161
9	MIS1	0,999998125	5,2	5,278558364	1,510737762
9	MIS2	0,99999635	3,3	4,306937796	30,51326654
9	MIS3	0,999998702	6,9	7,553792779	9,475257671
9	MIS4	0,999999908	1,6	1,8804312	17,52695002
9	MIS5	0,999999715	2,6	2,360732686	9,202588986
9	MIS6	0,999998074	8,6	7,692832112	10,54846381
9	3	0,999997496	9	8,932727834	0,747468512
9	4	0,999999119	2,3	2,31110112	0,482657399
9	5	0,999999451	3,5	3,638449089	3,955688268
9	7	0,999999859	6,7	11,83401582	76,62710178
9	8	0,999999508	3,3	2,177485568	34,01558885
9	13	0,999999129	0,7	1,64522999	135,0328557
9	15	0,999999854	1,2	2,655551611	121,2959676
10	1	0,999999998	0,8	0,543377488	32,07781396
10	2	0,999999953	10	8,639333864	13,60666136
10	MIS1	0,999999956	5,2	5,280297795	1,54418836
10	MIS2	0,999999993	3,3	4,307811829	30,53975238
10	MIS3	0,999999998	6,9	7,553477723	9,470691642
10	MIS4	0,999999997	1,6	1,881061045	17,56631533
10	MIS5	0,999999991	2,6	2,360603513	9,207557181
10	MIS6	0,999999908	8,6	7,692123011	10,55670918
10	3	0,999999954	9	8,932640579	0,748438011
10	4	0,999999998	2,3	2,310381887	0,451386393
10	5	0,999999985	3,5	3,637658759	3,933107397
10	7	0,999999997	6,7	11,83335618	76,61725647
10	8	0,999999984	3,3	2,17790949	34,00274271
10	13	0,999999988	0,7	1,646305382	135,1864832
10	15	0,999999997	1,2	2,655380383	121,2816986
11	1	1	0,8	0,54346908	32,06636497
11	2	0,999999999	10	8,639547918	13,60452082
11	MIS1	0,999999999	5,2	5,280271077	1,543674562
11	MIS2	1	3,3	4,307817586	30,53992684
11	MIS3	1	6,9	7,553253583	9,467443237
11	MIS4	1	1,6	1,881049941	17,56562131

11	MIS5	1	2,6	2,36068403	9,204460382
11	MIS6	1	8,6	7,691933951	10,55890754
11	3	1	9	8,932473181	0,750297987
11	4	1	2,3	2,310224924	0,444561904
11	5	1	3,5	3,637598296	3,931379891
11	7	1	6,7	11,83346405	76,61886639
11	8	1	3,3	2,177906012	34,00284812
11	13	1	0,7	1,646214415	135,1734879
11	15	1	1,2	2,655404338	121,2836949
12	1	1	0,8	0,543474419	32,06569768
12	2	1	10	8,639561815	13,60438185
12	MIS1	1	5,2	5,280263914	1,543536806
12	MIS2	1	3,3	4,307825263	30,54015947
12	MIS3	1	6,9	7,553273705	9,467734861
12	MIS4	1	1,6	1,881046053	17,5653783
12	MIS5	1	2,6	2,360687013	9,204345646
12	MIS6	1	8,6	7,691913531	10,55914499
12	3	1	9	8,93245718	0,75047578
12	4	1	2,3	2,31023496	0,444998244
12	5	1	3,5	3,637607107	3,931631638
12	7	1	6,7	11,83348534	76,61918424
12	8	1	3,3	2,177911991	34,00266693
12	13	1	0,7	1,646205131	135,1721616
12	15	1	1,2	2,655394349	121,2828624
13	1	1	0,8	0,543474265	32,06571684
13	2	1	10	8,639563174	13,60436826
13	MIS1	1	5,2	5,280264347	1,543545142
13	MIS2	1	3,3	4,307822852	30,54008644
13	MIS3	1	6,9	7,55327309	9,467725947
13	MIS4	1	1,6	1,881045873	17,56536704
13	MIS5	1	2,6	2,360686411	9,20436879
13	MIS6	1	8,6	7,69191313	10,55914965
13	3	1	9	8,932456395	0,750484504
13	4	1	2,3	2,310232874	0,44490755
13	5	1	3,5	3,637608262	3,93166464
13	7	1	6,7	11,83348638	76,61919964
13	8	1	3,3	2,177911648	34,00267734
13	13	1	0,7	1,646205291	135,1721844
13	15	1	1,2	2,655394244	121,2828537

9.3 Erros para Predição Simultânea de Enxofre e HPA

Enxofre					
Model Size	Amostra	R ² calb	Test Measured	Test Prediction	Erro (%)
1	1	0,1561302	-0,766934384	-0,407303445	46,89200873

52 Uso de Ferramentas Matemáticas para Análise de Modelos para Predição de Enxofre e HPA em amostras de Diesel

1	2	0,121978481	1,69886968	0,182690829	89,24633061
1	MIS1	0,180508692	0,440220297	0,010562455	97,60064342
1	MIS2	0,181464223	-0,073736454	-0,052681209	28,55472961
1	MIS3	0,15946043	1,018545426	0,148872405	85,38382271
1	MIS4	0,172256743	-0,650081018	-0,158504823	75,61768165
1	MIS5	0,177104393	-0,33814195	-0,136163389	59,73188499
1	MIS6	0,145180909	1,490910301	0,163443728	89,03731982
1	3	0,11521207	1,598851122	0,243425966	84,77494481
1	4	0,168750418	-0,569868115	-0,238151651	58,20933918
1	5	0,176335575	-0,352005909	-0,199495397	43,32612272
1	7	0,747404309	-1,092440326	2,806611308	356,9120932
1	8	0,179158936	-0,303482054	-0,457412731	50,72150918
1	13	0,14331922	-0,923399059	-0,509799334	44,79100571
1	15	0,196929175	-1,177307558	0,136595098	111,6023291
2	1	0,91031346	-0,766934384	-0,581578733	24,16838449
2	2	0,915097855	1,69886968	1,259638147	25,8543394
2	MIS1	0,922534045	0,440220297	0,188022126	57,28908286
2	MIS2	0,939719831	-0,073736454	0,165491108	324,435946
2	MIS3	0,936350654	1,018545426	1,072624802	5,309471181
2	MIS4	0,924006135	-0,650081018	-0,05926799	90,88298413
2	MIS5	0,938546115	-0,33814195	-0,315826438	6,599451
2	MIS6	0,911831215	1,490910301	0,770874951	48,29501478
2	3	0,927632464	1,598851122	1,276150816	20,18326164
2	4	0,93994645	-0,569868115	-0,477670295	16,17879952
2	5	0,947339599	-0,352005909	0,132972395	137,7756146
2	7	0,968738959	-1,092440326	2,585920201	336,7104308
2	8	0,934407282	-0,303482054	-0,35807315	17,98824552
2	13	0,928835651	-0,923399059	-0,580056561	37,18246133
2	15	0,967966471	-1,177307558	-0,854082448	27,45460246
3	1	0,976145059	-0,766934384	-1,156966685	50,85601974
3	2	0,953202162	1,69886968	1,470943662	13,41633327
3	MIS1	0,966501044	0,440220297	0,499657229	13,50163388
3	MIS2	0,970390047	-0,073736454	0,223761813	403,4615859
3	MIS3	0,97500809	1,018545426	1,09277998	7,288290949
3	MIS4	0,965383596	-0,650081018	-0,396461498	39,01352502
3	MIS5	0,966962213	-0,33814195	-0,34281572	1,382191682
3	MIS6	0,963544189	1,490910301	0,976815636	34,48193124
3	3	0,954452329	1,598851122	1,357668115	15,08476952
3	4	0,961824547	-0,569868115	-0,531677748	6,701615027
3	5	0,97120613	-0,352005909	-0,076405741	78,29418791
3	7	0,98202594	-1,092440326	2,469737878	326,0753123
3	8	0,97220608	-0,303482054	-0,251685607	17,06738363
3	13	0,968927542	-0,923399059	-0,654428145	29,12835047
3	15	0,977859764	-1,177307558	-0,90856974	22,82647521
4	1	0,980049384	-0,766934384	-1,168573261	52,36939251

4	2	0,983503143	1,69886968	1,534553461	9,672090854
4	MIS1	0,972826324	0,440220297	0,511616113	16,21820196
4	MIS2	0,976236512	-0,073736454	0,247043047	435,0351599
4	MIS3	0,983044617	1,018545426	1,081459412	6,176846348
4	MIS4	0,972519206	-0,650081018	-0,600243605	7,666338785
4	MIS5	0,982377413	-0,33814195	-0,268744403	20,52319945
4	MIS6	0,967888127	1,490910301	0,975878459	34,54479062
4	3	0,986234256	1,598851122	1,367918454	14,44366299
4	4	0,983044243	-0,569868115	-0,377836422	33,69756756
4	5	0,980071461	-0,352005909	-0,060788049	82,73095787
4	7	0,991550349	-1,092440326	2,26897362	307,6977173
4	8	0,980886168	-0,303482054	-0,20201022	33,43585958
4	13	0,990822915	-0,923399059	-0,720923717	21,92717661
4	15	0,987127933	-1,177307558	-0,831468501	29,37542147
5	1	0,992968569	-0,766934384	-1,048796116	36,75174025
5	2	0,988221604	1,69886968	1,514128638	10,87435044
5	MIS1	0,990426198	0,440220297	0,40555994	7,873411723
5	MIS2	0,991997611	-0,073736454	0,158686886	315,2081875
5	MIS3	0,991030832	1,018545426	1,132097825	11,14848643
5	MIS4	0,992270524	-0,650081018	-0,589584122	9,306054911
5	MIS5	0,991267287	-0,33814195	-0,446787706	32,13022111
5	MIS6	0,991106695	1,490910301	1,000490736	32,89396849
5	3	0,990051158	1,598851122	1,341192331	16,11524596
5	4	0,990751543	-0,569868115	-0,502983806	11,73680492
5	5	0,99166028	-0,352005909	-0,016679385	95,26161794
5	7	0,993288971	-1,092440326	2,254068847	306,3333616
5	8	0,991595538	-0,303482054	-0,402990429	32,78888286
5	13	0,990824318	-0,923399059	-0,717474074	22,30075747
5	15	0,996906887	-1,177307558	-0,782967082	33,49511126
6	1	0,993556692	-0,766934384	-1,060210226	38,24001754
6	2	0,993780096	1,69886968	1,526747633	10,13156271
6	MIS1	0,993410454	0,440220297	0,404617004	8,087608134
6	MIS2	0,993150636	-0,073736454	0,142609913	293,4048974
6	MIS3	0,991329626	1,018545426	1,126806837	10,62902138
6	MIS4	0,994363057	-0,650081018	-0,613739625	5,590286771
6	MIS5	0,993570614	-0,33814195	-0,461224896	36,39978598
6	MIS6	0,991402115	1,490910301	1,004649741	32,61501108
6	3	0,994522542	1,598851122	1,376163832	13,92795656
6	4	0,995759841	-0,569868115	-0,404665722	28,98958343
6	5	0,995983444	-0,352005909	0,000398577	100,1132303
6	7	0,998832629	-1,092440326	2,347662459	314,9007505
6	8	0,995649186	-0,303482054	-0,461087954	51,93252731
6	13	0,996663426	-0,923399059	-0,734293038	20,47933878
6	15	0,997391623	-1,177307558	-0,780174678	33,73229678
7	1	0,999460016	-0,766934384	-1,000694889	30,47985726
7	2	0,998469461	1,69886968	1,521102779	10,46383385

54 Uso de Ferramentas Matemáticas para Análise de Modelos para Predição de Enxofre e HPA em amostras de Diesel

7	MIS1	0,998438717	0,440220297	0,446855095	1,507154127
7	MIS2	0,998712908	-0,073736454	0,144460227	295,9142581
7	MIS3	0,998467364	1,018545426	1,088345964	6,852962647
7	MIS4	0,998735042	-0,650081018	-0,569265757	12,43156768
7	MIS5	0,998846718	-0,33814195	-0,4161888	23,08109059
7	MIS6	0,998746043	1,490910301	1,056650433	29,12716262
7	3	0,9980498	1,598851122	1,371897193	14,19481312
7	4	0,998969211	-0,569868115	-0,42049096	26,21258335
7	5	0,998509638	-0,352005909	-0,095403605	72,89715809
7	7	0,999363065	-1,092440326	2,374371362	317,3456349
7	8	0,999299389	-0,303482054	-0,533368686	75,74966289
7	13	0,998689002	-0,923399059	-0,656870776	28,86382445
7	15	0,99939748	-1,177307558	-0,866072663	26,43615875
8	1	0,999472472	-0,766934384	-1,00576038	31,14034283
8	2	0,999756009	1,69886968	1,50797078	11,23681834
8	MIS1	0,999551142	0,440220297	0,454099762	3,152845509
8	MIS2	0,999644843	-0,073736454	0,147538548	300,08902
8	MIS3	0,999570001	1,018545426	1,088558948	6,873873219
8	MIS4	0,999889413	-0,650081018	-0,528879118	18,64412237
8	MIS5	0,999621397	-0,33814195	-0,425206188	25,74783684
8	MIS6	0,999475766	1,490910301	1,053241296	29,35582409
8	3	0,999522126	1,598851122	1,377855048	13,82217962
8	4	0,999832611	-0,569868115	-0,428555024	24,79750797
8	5	0,999746598	-0,352005909	-0,084127902	76,10042888
8	7	0,999983414	-1,092440326	2,373174605	317,236086
8	8	0,999623596	-0,303482054	-0,527085544	73,67931239
8	13	0,999749583	-0,923399059	-0,624862226	32,33020762
8	15	0,999726891	-1,177307558	-0,865392324	26,49394641
9	1	0,999957865	-0,766934384	-1,036282669	35,12012121
9	2	0,999983371	1,69886968	1,50900618	11,17587192
9	MIS1	0,999855255	0,440220297	0,457506975	3,926824443
9	MIS2	0,999947005	-0,073736454	0,145538917	297,3771578
9	MIS3	0,999874994	1,018545426	1,087660789	6,785692671
9	MIS4	0,999968425	-0,650081018	-0,532547764	18,07978555
9	MIS5	0,999946637	-0,33814195	-0,431106094	27,49263856
9	MIS6	0,999943083	1,490910301	1,04993715	29,57744348
9	3	0,999815274	1,598851122	1,376936152	13,87965186
9	4	0,999933317	-0,569868115	-0,430684765	24,4237827
9	5	0,999966734	-0,352005909	-0,082598417	76,53493454
9	7	0,999992637	-1,092440326	2,370624812	317,0026825
9	8	0,999936805	-0,303482054	-0,524051876	72,67969211
9	13	0,999863189	-0,923399059	-0,63077754	31,68960551
9	15	0,999990684	-1,177307558	-0,854784168	27,39499869
10	1	0,99999608	-0,766934384	-1,029166792	34,19228741
10	2	0,999988935	1,69886968	1,509511665	11,14611776

10	MIS1	0,999997788	0,440220297	0,458089135	4,059067441
10	MIS2	0,999995237	-0,073736454	0,151258463	305,1338983
10	MIS3	0,999992845	1,018545426	1,089728703	6,988718933
10	MIS4	0,999999078	-0,650081018	-0,533239944	17,97330965
10	MIS5	0,999998043	-0,33814195	-0,431595987	27,63751639
10	MIS6	0,999996718	1,490910301	1,050021831	29,57176365
10	3	0,999994551	1,598851122	1,371760018	14,20339273
10	4	0,999995775	-0,569868115	-0,421717412	25,99736653
10	5	0,999994224	-0,352005909	-0,076957454	78,13745387
10	7	0,99999262	-1,092440326	2,377268252	317,610811
10	8	0,999997092	-0,303482054	-0,529379811	74,43529362
10	13	0,999998805	-0,923399059	-0,630971381	31,66861341
10	15	0,999991973	-1,177307558	-0,854491397	27,41986652
11	1	0,99999992	-0,766934384	-1,02739961	33,96186579
11	2	0,999999862	1,69886968	1,508610921	11,19913794
11	MIS1	0,999998523	0,440220297	0,458351537	4,11867429
11	MIS2	0,999998603	-0,073736454	0,151722911	305,7637742
11	MIS3	0,99999606	1,018545426	1,090472164	7,061711354
11	MIS4	0,999999078	-0,650081018	-0,53325327	17,97125974
11	MIS5	0,999999737	-0,33814195	-0,431572413	27,63054472
11	MIS6	0,999999373	1,490910301	1,049853907	29,5830268
11	3	0,999997483	1,598851122	1,37177948	14,20217547
11	4	0,999996665	-0,569868115	-0,422515624	25,85729703
11	5	0,999998821	-0,352005909	-0,07678249	78,18715865
11	7	0,999999485	-1,092440326	2,377635486	317,6444269
11	8	0,999998496	-0,303482054	-0,529199905	74,37601289
11	13	0,999999674	-0,923399059	-0,631294841	31,63358413
11	15	0,999999922	-1,177307558	-0,855586171	27,32687689
12	1	0,999999925	-0,766934384	-1,027384687	33,95992005
12	2	0,999999865	1,69886968	1,508616204	11,19882699
12	MIS1	1	0,440220297	0,458610516	4,177503729
12	MIS2	0,999999921	-0,073736454	0,152148816	306,3413783
12	MIS3	0,999999763	1,018545426	1,090232574	7,038188517
12	MIS4	0,999999988	-0,650081018	-0,532966747	18,0153347
12	MIS5	0,99999995	-0,33814195	-0,431576981	27,63189575
12	MIS6	1	1,490910301	1,049584707	29,60108289
12	3	0,99999999	1,598851122	1,371147606	14,24169598
12	4	0,999999963	-0,569868115	-0,423000185	25,77226661
12	5	0,999999976	-0,352005909	-0,077041456	78,11359004
12	7	1	-1,092440326	2,377987477	317,6766476
12	8	1	-0,303482054	-0,529132148	74,3536864
12	13	0,999999989	-0,923399059	-0,63133406	31,62933684
12	15	0,999999971	-1,177307558	-0,85556614	27,32857834
13	1	1	-0,766934384	-1,02746468	33,97035027
13	2	1	1,69886968	1,508749864	11,1909594
13	MIS1	1	0,440220297	0,458611015	4,177617056

13	MIS2	1	-0,073736454	0,152072356	306,2376848
13	MIS3	1	1,018545426	1,09003788	7,019073681
13	MIS4	1	-0,650081018	-0,532889781	18,02717422
13	MIS5	1	-0,33814195	-0,431518015	27,61445733
13	MIS6	1	1,490910301	1,049579858	29,60140812
13	3	1	1,598851122	1,371150393	14,24152167
13	4	1	-0,569868115	-0,422944057	25,78211593
13	5	1	-0,352005909	-0,077077082	78,10346937
13	7	1	-1,092440326	2,377985746	317,6764891
13	8	1	-0,303482054	-0,529128678	74,3525429
13	13	1	-0,923399059	-0,63131061	31,63187641
13	15	1	-1,177307558	-0,855546437	27,33025187

HPA					
Model Size	Amostra	R ² calb	Test Measured	Test Prediction	Erro (%)
1	1	0,600551631	-1,140500912	-0,798540984	29,98331038
1	2	0,617489174	1,790395286	0,545371744	69,53903152
1	MIS1	0,626174205	0,261232052	0,059959175	77,04754267
1	MIS2	0,627734927	-0,344061728	-0,082735591	75,95327111
1	MIS3	0,613224109	0,802810698	0,384311029	52,12930892
1	MIS4	0,624542702	-0,885640373	-0,321344723	63,71611635
1	MIS5	0,622511405	-0,567064699	-0,257645304	54,56509563
1	MIS6	0,618433783	1,344389343	0,471671482	64,91555928
1	3	0,586587789	1,471819613	0,716666115	51,30747624
1	4	0,615355915	-0,662637401	-0,482776575	27,1431746
1	5	0,626770686	-0,280346593	-0,404231081	44,18976053
1	7	0,78964394	0,739095563	2,827251069	282,5284863
1	8	0,644802291	-0,344061728	-0,883393	156,7542184
1	13	0,600383143	-1,172358479	-1,069237358	8,796040011
1	15	0,6730028	-1,013070642	0,170902422	116,8697438
2	1	0,94120944	-1,140500912	-0,912274574	20,01106143
2	2	0,947046016	1,790395286	1,228605672	31,37796547
2	MIS1	0,9501518	0,261232052	0,177789048	31,94210035
2	MIS2	0,964584619	-0,344061728	0,06204957	118,0344295
2	MIS3	0,958349116	0,802810698	1,00997854	25,80531665
2	MIS4	0,94867833	-0,885640373	-0,257120858	70,96780295
2	MIS5	0,952441419	-0,567064699	-0,374959115	33,87718974
2	MIS6	0,943209205	1,344389343	0,874530978	34,94957527
2	3	0,946701086	1,471819613	1,416873794	3,733189742
2	4	0,950601602	-0,662637401	-0,639986941	3,418228425
2	5	0,95355446	-0,280346593	-0,187405546	33,1521942
2	7	0,963316294	0,739095563	2,62650363	255,3672571
2	8	0,962475803	-0,344061728	-0,819031271	138,0477701

2	13	0,961149136	-1,172358479	-1,115822358	4,822426108
2	15	0,943595491	-1,013070642	-0,42495104	58,05316807
3	1	0,962130094	-1,140500912	-1,227240376	7,605383126
3	2	0,970334075	1,790395286	1,39118657	22,29723902
3	MIS1	0,966363587	0,261232052	0,367943294	40,84921468
3	MIS2	0,972996376	-0,344061728	0,092433879	126,8654928
3	MIS3	0,9732908	0,802810698	1,022712092	27,39143791
3	MIS4	0,954746674	-0,885640373	-0,384391748	56,59730973
3	MIS5	0,969272695	-0,567064699	-0,395563774	30,2436257
3	MIS6	0,961433276	1,344389343	0,999105343	25,68333366
3	3	0,976019966	1,471819613	1,5036715	2,164116222
3	4	0,975825831	-0,662637401	-0,697716804	5,293906274
3	5	0,970370237	-0,280346593	-0,36346286	29,64768219
3	7	0,972499379	0,739095563	2,527318688	241,9474847
3	8	0,970680692	-0,344061728	-0,769515001	123,6560882
3	13	0,966090033	-1,172358479	-1,141367103	2,643506817
3	15	0,977391766	-1,013070642	-0,527196969	47,96049289
4	1	0,97548775	-1,140500912	-1,206394101	5,777565618
4	2	0,974061289	1,790395286	1,369229875	23,5235992
4	MIS1	0,976666276	0,261232052	0,352606532	34,97828028
4	MIS2	0,982809634	-0,344061728	0,062402167	118,1369102
4	MIS3	0,983134362	0,802810698	1,035443891	28,97734091
4	MIS4	0,979432489	-0,885640373	-0,757960841	14,41663407
4	MIS5	0,974111892	-0,567064699	-0,436731789	22,9837812
4	MIS6	0,975957548	1,344389343	1,000851529	25,55344673
4	3	0,97732998	1,471819613	1,501552167	2,020122156
4	4	0,979371999	-0,662637401	-0,760324218	14,74212235
4	5	0,978525091	-0,280346593	-0,378467874	34,99999053
4	7	0,977193866	0,739095563	2,382579546	222,3642063
4	8	0,982790431	-0,344061728	-0,710900325	106,6199952
4	13	0,966988246	-1,172358479	-1,154544392	1,519508538
4	15	0,97742069	-1,013070642	-0,522823917	48,39215597
5	1	0,979668785	-1,140500912	-1,14022876	0,0238625
5	2	0,980251146	1,790395286	1,346206049	24,8095625
5	MIS1	0,981300007	0,261232052	0,297923299	14,04546121
5	MIS2	0,986454487	-0,344061728	0,020096579	105,8409808
5	MIS3	0,984187204	0,802810698	1,054127938	31,3046701
5	MIS4	0,979486868	-0,885640373	-0,758512095	14,3543906
5	MIS5	0,98075657	-0,567064699	-0,589422497	3,942724231
5	MIS6	0,979832638	1,344389343	1,011097156	24,79134404
5	3	0,996522424	1,471819613	1,440520021	2,126591576
5	4	0,982834644	-0,662637401	-0,843830134	27,3441753
5	5	0,982650363	-0,280346593	-0,352105193	25,59638728
5	7	0,997233102	0,739095563	2,330617315	215,3336905
5	8	0,983927507	-0,344061728	-0,645478013	87,60529336
5	13	0,98423155	-1,172358479	-0,780320987	33,44006965

5	15	0,98576081	-1,013070642	-0,477348027	52,88107194
6	1	0,998245666	-1,140500912	-1,202519949	5,437877046
6	2	0,997080999	1,790395286	1,367816583	23,60253665
6	MIS1	0,997675579	0,261232052	0,295703723	13,19580428
6	MIS2	0,998880497	-0,344061728	-0,032452477	90,56783301
6	MIS3	0,998244445	0,802810698	1,017248821	26,71092002
6	MIS4	0,998768207	-0,885640373	-0,830779963	6,194434197
6	MIS5	0,99848003	-0,567064699	-0,629148691	10,9483083
6	MIS6	0,997746575	1,344389343	1,044098265	22,3366155
6	3	0,996617838	1,471819613	1,445722516	1,773117886
6	4	0,996915832	-0,662637401	-0,679714247	2,577102531
6	5	0,996800276	-0,280346593	-0,321154455	14,55621846
6	7	0,997296718	0,739095563	2,320321615	213,940677
6	8	0,997396688	-0,344061728	-0,751272972	118,354124
6	13	0,995386569	-1,172358479	-0,80306573	31,49998536
6	15	0,998193342	-1,013070642	-0,491705963	51,46380302
7	1	0,99899149	-1,140500912	-1,18197851	3,636787792
7	2	0,99857221	1,790395286	1,370949467	23,42755384
7	MIS1	0,998319482	0,261232052	0,280515288	7,381649861
7	MIS2	0,998959353	-0,344061728	-0,032671833	90,50407803
7	MIS3	0,998565086	0,802810698	1,008965055	25,67907451
7	MIS4	0,998848594	-0,885640373	-0,83672367	5,523314432
7	MIS5	0,998657942	-0,567064699	-0,6373523	12,39498787
7	MIS6	0,998345748	1,344389343	1,059233347	21,21081947
7	3	0,99812111	1,471819613	1,448559123	1,580389979
7	4	0,999205549	-0,662637401	-0,666407439	0,568944315
7	5	0,998741428	-0,280346593	-0,237028377	15,45166499
7	7	0,999835018	0,739095563	2,380319467	222,0584165
7	8	0,998937525	-0,344061728	-0,70435901	104,7187912
7	13	0,999033341	-1,172358479	-0,904706006	22,83025869
7	15	0,999394924	-1,013070642	-0,559204829	44,80100345
8	1	0,999963251	-1,140500912	-1,22542468	7,446181522
8	2	0,999870918	1,790395286	1,357964147	24,15283056
8	MIS1	0,999588179	0,261232052	0,288289739	10,35772085
8	MIS2	0,999741391	-0,344061728	-0,029864142	91,32012092
8	MIS3	0,999586565	0,802810698	1,009173372	25,70502296
8	MIS4	0,999493425	-0,885640373	-0,806973833	8,882447411
8	MIS5	0,999710044	-0,567064699	-0,647776588	14,23327694
8	MIS6	0,999836859	1,344389343	1,05426761	21,58018691
8	3	0,999539987	1,471819613	1,454515379	1,175703429
8	4	0,999519387	-0,662637401	-0,671247414	1,299355038
8	5	0,999787457	-0,280346593	-0,226641221	19,15677692
8	7	0,999838325	0,739095563	2,380409192	222,0705564
8	8	0,999822189	-0,344061728	-0,693990525	101,7052376
8	13	0,999615882	-1,172358479	-0,881495885	24,81003884

8	15	0,999781385	-1,013070642	-0,559952991	44,72715248
9	1	0,999964043	-1,140500912	-1,224227825	7,341240355
9	2	0,999960239	1,790395286	1,358602858	24,11715623
9	MIS1	0,999842793	0,261232052	0,285156956	9,158487099
9	MIS2	0,999956346	-0,344061728	-0,028184882	91,80819021
9	MIS3	0,999872522	0,802810698	1,010057141	25,81510726
9	MIS4	0,999986603	-0,885640373	-0,7979403	9,90244755
9	MIS5	0,999940665	-0,567064699	-0,642848359	13,36419981
9	MIS6	0,999871364	1,344389343	1,055182482	21,51213583
9	3	0,999801695	1,471819613	1,455399565	1,11562907
9	4	0,999969562	-0,662637401	-0,6667648	0,622874315
9	5	0,999889823	-0,280346593	-0,225596413	19,52946165
9	7	0,999994078	0,739095563	2,369648995	220,6146963
9	8	0,999932009	-0,344061728	-0,695785054	102,2268093
9	13	0,999931345	-1,172358479	-0,871851589	25,63267939
9	15	0,999980857	-1,013070642	-0,550587391	45,65162904
10	1	0,999986537	-1,140500912	-1,218926595	6,876424423
10	2	0,999996958	1,790395286	1,35732488	24,18853591
10	MIS1	0,99998958	0,261232052	0,285750614	9,385740097
10	MIS2	0,999996342	-0,344061728	-0,022999142	93,31540235
10	MIS3	0,999990691	0,802810698	1,012161387	26,07721719
10	MIS4	0,999988605	-0,885640373	-0,798114646	9,882761626
10	MIS5	0,999993019	-0,567064699	-0,643338781	13,45068418
10	MIS6	0,999993962	1,344389343	1,055312938	21,50243205
10	3	0,9999894	1,471819613	1,45000576	1,482100984
10	4	0,99998858	-0,662637401	-0,661838798	0,120518944
10	5	0,999996917	-0,280346593	-0,236749752	15,55105074
10	7	0,999998735	0,739095563	2,375368958	221,3886102
10	8	0,999995764	-0,344061728	-0,701258574	103,8176634
10	13	0,999991079	-1,172358479	-0,871977458	25,621943
10	15	0,99999953	-1,013070642	-0,549455967	45,76331169
11	1	0,999999497	-1,140500912	-1,222079224	7,152849379
11	2	0,999999256	1,790395286	1,356918372	24,21124079
11	MIS1	0,999999904	0,261232052	0,286739169	9,764160219
11	MIS2	0,999999102	-0,344061728	-0,023417885	93,19369671
11	MIS3	0,999997841	0,802810698	1,01103471	25,93687568
11	MIS4	0,999999925	-0,885640373	-0,796190998	10,09996586
11	MIS5	0,99999981	-0,567064699	-0,643385592	13,45893906
11	MIS6	0,999999986	1,344389343	1,055055206	21,52160302
11	3	0,99999958	1,471819613	1,450042692	1,479591684
11	4	0,999999337	-0,662637401	-0,659075922	0,537470253
11	5	0,999999208	-0,280346593	-0,236626032	15,59518192
11	7	0,999999964	0,739095563	2,374484988	221,2690086
11	8	0,999999938	-0,344061728	-0,701568392	103,9077107
11	13	0,999999848	-1,172358479	-0,870971987	25,70770779
11	15	0,999999581	-1,013070642	-0,549367081	45,77208559

12	1	1	-1,140500912	-1,222224067	7,165549329
12	2	0,999999998	1,790395286	1,357008494	24,20620721
12	MIS1	0,999999971	0,261232052	0,286794773	9,785445475
12	MIS2	0,999999854	-0,344061728	-0,023097621	93,28678005
12	MIS3	0,999999964	0,802810698	1,010850352	25,91391155
12	MIS4	0,999999958	-0,885640373	-0,79624556	10,09380509
12	MIS5	0,999999991	-0,567064699	-0,643382488	13,45839168
12	MIS6	1	1,344389343	1,055096238	21,51855093
12	3	0,999999972	1,471819613	1,450297229	1,46229767
12	4	0,999999857	-0,662637401	-0,659267501	0,50855877
12	5	0,999999878	-0,280346593	-0,236428328	15,66570318
12	7	0,999999988	0,739095563	2,374564087	221,2797107
12	8	0,999999985	-0,344061728	-0,701556503	103,904255
12	13	0,999999985	-1,172358479	-0,870946656	25,70986848
12	15	0,999999995	-1,013070642	-0,549426111	45,76625872
13	1	1	-1,140500912	-1,222223771	7,165523316
13	2	1	1,790395286	1,356993208	24,20706096
13	MIS1	1	0,261232052	0,286802321	9,788335049
13	MIS2	1	-0,344061728	-0,022993883	93,31693079
13	MIS3	1	0,802810698	1,010927613	25,92353533
13	MIS4	1	-0,885640373	-0,796105995	10,10956376
13	MIS5	1	-0,567064699	-0,643304187	13,44458363
13	MIS6	1	1,344389343	1,055094957	21,51864622
13	3	1	1,471819613	1,450301863	1,461982799
13	4	1	-0,662637401	-0,659377457	0,49196508
13	5	1	-0,280346593	-0,236507948	15,63730254
13	7	1	0,739095563	2,374499444	221,2709645
13	8	1	-0,344061728	-0,70153178	103,8970696
13	13	1	-1,172358479	-0,870920491	25,71210029
13	15	1	-1,013070642	-0,549417441	45,76711459

10 Apêndice 3: Erros dos Modelos Baseados em PSCM

10.1 Erros Para Predição de Enxofre

Model Size	Cross V sample	R ² calb	RMSEP Calb	Test Measured	Test Prediction	Erro (%)	Spectral Components
1	1	0,57268	645,08512	421	521,9193693	23,97134664	
1	2	0,51260	622,27694	2911	2181,404883	25,06338432	
1	MIS1	0,59969	634,15563	1640	1171,705312	28,55455415	
1	MIS2	0,59312	643,99845	1121	945,4762633	15,65778205	
1	MIS3	0,56362	640,04320	2224	1885,457974	15,2222134	
1	MIS4	0,57811	645,20998	539	625,4780858	16,04417177	
1	MIS5	0,58875	644,74394	854	725,0763698	15,09644382	Ex510/Em582
1	MIS6	0,51238	642,37872	2701	2420,420034	10,38800319	
1	3	0,52719	622,74690	2810	2100,030448	25,26582036	

1	4	0,58087	645,57957	620	617,9448743	0,331471887	
1	5	0,59026	643,31887	840	626,8430187	25,37583111	
1	7	0,78201	449,42553	92,3	1921,516989	1981,816889	
1	8	0,60537	632,12235	889	361,2914029	59,35979719	
1	13	0,56524	643,74487	263	58,43114126	77,78283602	
1	15	0,69782	524,83863	6,6	1465,143557	22099,1448	
2	1	0,99485	70,84975	421	195,6498508	53,52735134	
2	2	0,99101	84,52271	2911	2782,033724	4,430308341	
2	MIS1	0,99204	89,43362	1640	1659,599591	1,195097023	
2	MIS2	0,99263	86,68747	1121	1208,877794	7,839232308	
2	MIS3	0,99156	88,99250	2224	2265,284274	1,856307278	
2	MIS4	0,99194	89,18180	539	505,4725603	6,220304214	
2	MIS5	0,99264	86,25058	854	948,8052506	11,1013174	Ex456/Em536 Ex474/Em492
2	MIS6	0,99121	86,24387	2701	2598,834519	3,78250577	
2	3	0,99028	89,29701	2810	2840,952589	1,101515639	
2	4	0,99343	80,82708	620	773,1073224	24,69472941	
2	5	0,99318	82,97092	840	972,8530493	15,8158392	
2	7	0,99220	85,03628	92,3	317,030537	243,4783716	
2	8	0,99224	88,65635	889	838,110418	5,724362425	
2	13	0,99167	89,11049	263	225,2797935	14,34228384	
2	15	0,99191	85,90120	6,6	-104,3512134	1681,07899	
3	1	0,99688	55,07946	421	274,7432443	34,74032202	
3	2	0,99475	64,60114	2911	2963,618074	1,807560094	
3	MIS1	0,99574	65,38953	1640	1616,17851	1,452529882	
3	MIS2	0,99580	65,42430	1121	1143,515264	2,008498135	
3	MIS3	0,99648	57,44897	2224	2096,577923	5,729409937	
3	MIS4	0,99581	64,27131	539	482,3185049	10,51604733	
3	MIS5	0,99579	65,26367	854	882,9226387	3,38672584	Ex348/Em528 Ex462/Em580
3	MIS6	0,99494	65,44006	2701	2724,965857	0,887295689	Ex480/Em494
3	3	0,99475	65,60143	2810	2796,592455	0,477136829	
3	4	0,99593	63,61736	620	686,3277987	10,69803205	
3	5	0,99740	51,20640	840	1004,368596	19,56769005	
3	7	0,99550	64,53975	92,3	-97,72215994	205,8744961	
3	8	0,99588	64,56630	889	839,8942956	5,523701278	
3	13	0,99553	65,24998	263	293,9282725	11,75979942	
3	15	0,99591	61,09276	6,6	233,1587474	3432,708294	
4	1	0,99827	41,06697	421	270,637898	35,71546366	
4	2	0,99651	52,67836	2911	2860,128967	1,747544923	
4	MIS1	0,99770	48,07043	1640	1526,873019	6,897986643	
4	MIS2	0,99717	53,72105	1121	1132,202636	0,999343095	
4	MIS3	0,99709	52,30435	2224	2275,122469	2,298672149	
4	MIS4	0,99744	50,27435	539	460,4473823	14,57376951	
4	MIS5	0,99715	53,71421	854	865,5235195	1,349358261	Ex426/Em518 Ex456/Em536
4	MIS6	0,99664	53,36247	2701	2670,838835	1,116666598	Ex474/Em492 Ex348/Em410
4	3	0,99655	53,21856	2810	2844,826732	1,239385483	
4	4	0,99715	53,19957	620	658,593209	6,22471113	
4	5	0,99794	45,57789	840	968,0653316	15,24587281	

62 Uso de Ferramentas Matemáticas para Análise de Modelos para Predição de Enxofre e HPA em amostras de Diesel

4	7	0,99689	53,65519	92,3	125,0775554	35,51197769	
4	8	0,99719	53,35415	889	917,160865	3,16770135	
4	13	0,99790	44,73768	263	434,7624498	65,30891628	
4	15	0,99683	53,77142	6,6	12,83213597	94,42630265	
5	1	0,99892	32,44095	421	362,4070855	13,91755688	
5	2	0,99860	33,33009	2911	2970,88433	2,057173836	
5	MIS1	0,99878	35,01037	1640	1648,873712	0,541080024	
5	MIS2	0,99883	34,48792	1121	1094,862787	2,331597977	
5	MIS3	0,99869	35,07607	2224	2223,629026	0,016680481	
5	MIS4	0,99876	34,99964	539	528,9088433	1,872199762	
5	MIS5	0,99886	34,00905	854	818,9682831	4,10207458	Ex294/Em428 Ex290/Em386
5	MIS6	0,99881	31,70422	2701	2636,746082	2,378893668	Ex464/Em586 Ex462/Em580
5	3	0,99852	34,85537	2810	2831,906934	0,779606184	Ex480/Em494
5	4	0,99885	33,74635	620	577,2922026	6,888354416	
5	5	0,99955	21,21963	840	963,7505073	14,73220325	
5	7	0,99868	34,96121	92,3	129,6399018	40,45493148	
5	8	0,99879	35,07350	889	886,7529238	0,252764472	
5	13	0,99902	30,50630	263	357,3650725	35,8802557	
5	15	0,99865	35,07275	6,6	10,02588749	51,9073862	
6	1	0,99966	18,26695	421	372,3370973	11,55888425	
6	2	0,99975	14,16856	2911	2811,632677	3,413511626	
6	MIS1	0,99960	19,97719	1640	1610,089069	1,823837251	
6	MIS2	0,99956	21,09297	1121	1131,100073	0,900987752	
6	MIS3	0,99955	20,50759	2224	2194,102173	1,344326753	
6	MIS4	0,99955	21,07648	539	550,3937257	2,113863771	
6	MIS5	0,99958	20,71807	854	829,3737819	2,883632099	Ex482/Em494 Ex378/Em410
6	MIS6	0,99960	18,37890	2701	2759,283519	2,157849645	Ex462/Em580 Ex460/Em558
6	3	0,99955	19,25218	2810	2853,250431	1,539161259	Ex320/Em434 Ex460/Em564
6	4	0,99955	21,08843	620	608,5513212	1,846561096	
6	5	0,99969	17,71144	840	902,7022604	7,464554808	
6	7	0,99951	21,24335	92,3	91,55564311	0,806453835	
6	8	0,99956	21,12914	889	898,5920832	1,078974486	
6	13	0,99960	19,64134	263	313,655032	19,26046843	
6	15	0,99951	21,19654	6,6	22,33350962	238,3865094	
7	1	0,99999	3,01325	421	415,6903699	1,261194786	
7	2	0,99999	2,90568	2911	2904,409138	0,226412307	
7	MIS1	0,99999	3,15603	1640	1640,175595	0,010707015	
7	MIS2	0,99999	2,69006	1121	1112,741492	0,736709028	
7	MIS3	0,99999	3,13763	2224	2225,573423	0,070747443	
7	MIS4	0,99999	3,14975	539	537,9203083	0,200313853	
7	MIS5	1,00000	2,09033	854	864,4681964	1,225784123	Ex352/Em366 Ex474/Em492
7	MIS6	0,99999	3,01412	2701	2705,44819	0,164686787	Ex394/Em554 Ex456/Em536
7	3	0,99999	3,15417	2810	2809,310476	0,02453823	Ex482/Em494 Ex302/Em382
7	4	0,99999	3,15575	620	620,2544427	0,041039142	Ex482/Em498
7	5	0,99999	2,78293	840	830,6704108	1,110665384	
7	7	0,99999	2,59963	92,3	46,53969232	49,57779813	

7	8	0,99999	2,71122	889	898,389297	1,056163894	
7	13	0,99999	2,96711	263	256,0628584	2,63769643	
7	15	0,99999	2,48792	6,6	31,28147676	373,9617691	
8	1	0,99997	5,45732	421	438,4682574	4,149229792	
8	2	0,99996	5,90798	2911	2908,322933	0,091963827	
8	MIS1	0,99997	5,74152	1640	1634,056112	0,362432186	
8	MIS2	0,99997	5,80396	1121	1125,81884	0,42986975	
8	MIS3	0,99996	5,90369	2224	2226,199655	0,098905341	
8	MIS4	0,99997	5,12235	539	524,543474	2,682101304	
8	MIS5	0,99997	5,91239	854	853,1615901	0,098174462	Ex446/Em560 Ex456/Em470
8	MIS6	0,99996	5,91509	2701	2701,182669	0,006763003	Ex474/Em492 Ex456/Em536
8	3	0,99996	5,61941	2810	2820,812587	0,384789568	Ex302/Em410 Ex462/Em580
8	4	0,99997	5,69515	620	631,1118927	1,792240765	Ex488/Em506 Ex490/Em518
8	5	0,99997	5,91143	840	837,4582	0,302595234	
8	7	0,99997	5,67139	92,3	-90,07944254	197,5941956	
8	8	0,99999	2,87172	889	861,1412054	3,133722673	
8	13	0,99999	3,70976	263	287,1720548	9,190895356	
8	15	0,99997	5,23706	6,6	-141,7052198	2247,048784	
9	1	1,00000	1,18981	421	414,0587415	1,648754994	
9	2	1,00000	1,42688	2911	2912,923222	0,066067397	
9	MIS1	1,00000	1,25955	1640	1636,266153	0,227673579	
9	MIS2	1,00000	0,91402	1121	1114,676578	0,564087581	
9	MIS3	1,00000	1,29081	2224	2227,540222	0,159182647	
9	MIS4	1,00000	1,10395	539	544,8123307	1,078354493	
9	MIS5	1,00000	1,31462	854	857,6213976	0,424051238	Ex374/Em488 Ex474/Em492
9	MIS6	1,00000	1,40462	2701	2698,80515	0,081260629	Ex302/Em382 Ex456/Em536
9	3	1,00000	1,46312	2810	2810,615141	0,021891149	Ex482/Em494 Ex432/Em574
9	4	1,00000	1,43948	620	618,087242	0,30850935	Ex394/Em554 Ex482/Em498
9	5	1,00000	1,46479	840	839,4461668	0,065932529	Ex320/Em434
9	7	1,00000	1,35075	92,3	127,4924406	38,12832135	
9	8	1,00000	1,40690	889	891,8895822	0,325037366	
9	13	1,00000	1,41774	263	265,7992495	1,064353435	
9	15	1,00000	1,41184	6,6	-6,234660133	194,4645475	
10	1	1,00000	0,11171	421	420,3365817	0,157581539	
10	2	1,00000	0,12665	2911	2911,016302	0,000560003	
10	MIS1	1,00000	0,12344	1640	1639,830018	0,010364786	
10	MIS2	1,00000	0,02653	1121	1120,441766	0,049797868	
10	MIS3	1,00000	0,10473	2224	2224,687906	0,030931016	
10	MIS4	1,00000	0,12471	539	539,146683	0,027213922	
10	MIS5	1,00000	0,10547	854	854,372915	0,043666864	Ex336/Em506 Ex332/Em496
10	MIS6	1,00000	0,12666	2701	2701,004947	0,000183143	Ex478/Em532 Ex462/Em580
10	3	1,00000	0,12659	2810	2809,97584	0,000859802	Ex346/Em538 Ex348/Em528
10	4	1,00000	0,12236	620	620,201559	0,032509513	Ex474/Em492 Ex394/Em474
10	5	1,00000	0,11806	840	840,4196186	0,049954598	Ex460/Em600 Ex460/Em558
10	7	1,00000	0,11916	92,3	93,8695824	1,700522639	
10	8	1,00000	0,09727	889	890,0729582	0,120692712	

64 Uso de Ferramentas Matemáticas para Análise de Modelos para Predição de Enxofre e HPA em amostras de Diesel

10	13	1,00000	0,12355	263	262,6692465	0,125761776	
10	15	1,00000	0,12140	6,6	5,524173412	16,30040285	
11	1	1,00000	0,02282	421	422,2530065	0,297626255	
11	2	1,00000	0,03435	2911	2911,275342	0,009458658	
11	MIS1	1,00000	0,04785	1640	1640,132393	0,008072755	
11	MIS2	1,00000	0,04509	1121	1121,181968	0,016232662	
11	MIS3	1,00000	0,05287	2224	2224,024663	0,001108945	
11	MIS4	1,00000	0,02422	539	538,4836076	0,09580564	
11	MIS5	1,00000	0,05038	854	853,6904159	0,036251066	Ex314/Em414 Ex330/Em382
11	MIS6	1,00000	0,05294	2701	2700,987807	0,000451416	Ex480/Em518 Ex344/Em558
11	3	1,00000	0,02633	2810	2809,751799	0,008832774	Ex460/Em600 Ex492/Em570
11	4	1,00000	0,03324	620	620,5041315	0,081311532	Ex382/Em472 Ex364/Em542
11	5	1,00000	0,01510	840	839,4608503	0,064184492	Ex342/Em446 Ex470/Em600
11	7	1,00000	0,04158	92,3	93,96012637	1,798620123	Ex350/Em412
11	8	1,00000	0,05300	889	888,9952446	0,000534915	
11	13	1,00000	0,05224	263	262,8136541	0,070853947	
11	15	1,00000	0,04185	6,6	5,598315148	15,1770432	
12	1	1,00000	0,01143	421	421,0414697	0,009850288	
12	2	1,00000	0,00555	2911	2911,062357	0,002142101	
12	MIS1	1,00000	0,01155	1640	1639,99525	0,000289628	
12	MIS2	1,00000	0,01071	1121	1120,646055	0,031574013	
12	MIS3	1,00000	0,01104	2224	2223,962331	0,001693769	
12	MIS4	1,00000	0,00810	539	538,9523842	0,008834108	
12	MIS5	1,00000	0,01144	854	854,0098053	0,001148158	Ex314/Em498 Ex326/Em380
12	MIS6	1,00000	0,00445	2701	2700,88847	0,004129207	Ex446/Em560 Ex306/Em492
12	3	1,00000	0,00915	2810	2809,910095	0,003199472	Ex478/Em526 Ex360/Em414
12	4	1,00000	0,00249	620	620,0761623	0,012284244	Ex312/Em382 Ex340/Em470
12	5	1,00000	0,00525	840	839,81916	0,021528567	Ex352/Em520 Ex488/Em562
12	7	1,00000	0,00121	92,3	93,79871852	1,623747046	Ex468/Em576 Ex344/Em512
12	8	1,00000	0,00320	889	889,379449	0,042682681	
12	13	1,00000	0,01146	263	262,9382391	0,023483247	
12	15	1,00000	0,01057	6,6	6,188498763	6,234867221	
13	1	1,00000	0,00000	421	420,9897406	0,002436912	
13	2	1,00000	0,00000	2911	2911,002547	8,74852E-05	
13	MIS1	1,00000	0,00000	1640	1639,99165	0,000509156	
13	MIS2	1,00000	0,00000	1121	1120,998019	0,000176714	
13	MIS3	1,00000	0,00000	2224	2223,996227	0,000169653	
13	MIS4	1,00000	0,00000	539	539,0053899	0,000999985	
13	MIS5	1,00000	0,00000	854	854,0030744	0,000359996	Ex468/Em564 Ex276/Em584
13	MIS6	1,00000	0,00000	2701	2701,029881	0,001106306	Ex286/Em514 Ex442/Em568
13	3	1,00000	0,00000	2810	2809,992215	0,000277036	Ex326/Em426 Ex324/Em384
13	4	1,00000	0,00000	620	619,9947076	0,000853608	Ex468/Em592 Ex306/Em368
13	5	1,00000	0,00000	840	840,0041354	0,000492314	Ex354/Em516 Ex410/Em582
13	7	1,00000	0,00000	92,3	92,36001724	0,065024098	Ex286/Em338 Ex496/Em518
13	8	1,00000	0,00000	889	889,0193748	0,002179391	Ex306/Em534

13	13	1,00000	0,00000	263	263,02938	0,011171115
13	15	1,00000	0,00000	6,6	6,642699528	0,646962545

10.2 Erros para Predição de HPA

Model Size	Cross V sample	R ² calb	RMSEP Calb	Test Measured	Test Prediction	Erro (%)	Spectral Components
1	1	0,84886	1,15801	0,8	1,03862968	29,82871006	
1	2	0,85891	1,02426	10	7,744943453	22,55056547	
1	MIS1	0,86350	1,15668	5,2	5,514063747	6,039687451	
1	MIS2	0,86407	1,15205	3,3	2,786573174	15,55838867	
1	MIS3	0,86036	1,14367	6,9	6,149355568	10,87890481	
1	MIS4	0,85977	1,13964	1,6	2,442953626	52,68460161	
1	MIS5	0,86208	1,15131	2,6	3,13617509	20,62211885	Ex430/Em594
1	MIS6	0,85859	1,09573	8,6	7,072463316	17,76205446	
1	3	0,83645	1,15946	9	8,970811733	0,324314083	
1	4	0,86004	1,15444	2,3	1,869542763	18,71553206	
1	5	0,86325	1,15729	3,5	3,77640838	7,897382284	
1	7	0,90867	0,92861	6,7	9,685558172	44,56056973	
1	8	0,87701	1,09583	3,3	1,792559751	45,68000755	
1	13	0,84933	1,15258	0,7	0,168821865	75,88259073	
1	15	0,89296	0,98581	1,2	3,574374173	197,8645144	
2	1	0,99294	0,25019	0,8	0,980121996	22,51524948	
2	2	0,99259	0,23468	10	10,45686359	4,56863587	
2	MIS1	0,99455	0,23115	5,2	4,791301652	7,85958362	
2	MIS2	0,99352	0,25155	3,3	3,160988094	4,212481992	
2	MIS3	0,99368	0,24333	6,9	6,610656273	4,193387348	
2	MIS4	0,99374	0,24080	1,6	1,922436683	20,15229267	
2	MIS5	0,99511	0,21674	2,6	3,120587905	20,02261172	Ex474/Em550 Ex462/Em580
2	MIS6	0,99256	0,25127	8,6	8,443450872	1,820338697	
2	3	0,99229	0,25173	9	9,146623667	1,629151861	
2	4	0,99329	0,25280	2,3	2,199822172	4,35555773	
2	5	0,99355	0,25125	3,5	3,649366651	4,267618589	
2	7	0,99319	0,25347	6,7	6,587072533	1,685484578	
2	8	0,99498	0,22145	3,3	2,79710612	15,23920847	
2	13	0,99278	0,25232	0,7	0,576958075	17,57741791	
2	15	0,99304	0,25146	1,2	1,372423882	14,36865686	
3	1	0,99638	0,17911	0,8	0,651391399	18,57607507	
3	2	0,99587	0,17517	10	10,24389184	2,438918426	
3	MIS1	0,99678	0,17753	5,2	5,029096657	3,286602743	
3	MIS2	0,99661	0,18193	3,3	3,334772989	1,053726942	
3	MIS3	0,99700	0,16771	6,9	6,618575868	4,078610613	
3	MIS4	0,99642	0,18214	1,6	1,601079694	0,067480847	
3	MIS5	0,99848	0,12084	2,6	3,13532743	20,58951653	Ex300/Em316 Ex462/Em580
3	MIS6	0,99624	0,17871	8,6	8,453331299	1,705450007	Ex474/Em550
3	3	0,99597	0,18203	9	9,026843091	0,298256569	
3	4	0,99652	0,18211	2,3	2,28587898	0,613957374	
3	5	0,99664	0,18132	3,5	3,569066601	1,973331463	

66 Uso de Ferramentas Matemáticas para Análise de Modelos para Predição de Enxofre e HPA em amostras de Diesel

3	7	0,99682	0,17332	6,7	7,096341575	5,91554589	
3	8	0,99711	0,16793	3,3	2,99862028	9,132718788	
3	13	0,99642	0,17771	0,7	0,878262019	25,4660027	
3	15	0,99659	0,17598	1,2	0,951344579	20,72128511	
4	1	0,99843	0,11814	0,8	0,605316856	24,33539296	
4	2	0,99789	0,12531	10	9,924492455	0,755075449	
4	MIS1	0,99838	0,12600	5,2	5,189420012	0,203461316	
4	MIS2	0,99837	0,12601	3,3	3,307108329	0,215403913	
4	MIS3	0,99838	0,12301	6,9	7,020954945	1,752970219	
4	MIS4	0,99832	0,12464	1,6	1,678013236	4,875827264	
4	MIS5	0,99922	0,08679	2,6	2,966594629	14,09979343	Ex350/Em556 Ex474/Em550
4	MIS6	0,99852	0,11205	8,6	8,354088954	2,859430763	Ex462/Em580 Ex428/Em578
4	3	0,99831	0,11773	9	9,193126956	2,145855071	
4	4	0,99834	0,12590	2,3	2,321812797	0,948382485	
4	5	0,99841	0,12472	3,5	3,419701544	2,294241586	
4	7	0,99849	0,11956	6,7	6,18685502	7,658880299	
4	8	0,99862	0,11591	3,3	3,086283983	6,476242947	
4	13	0,99820	0,12588	0,7	0,675639396	3,480086343	
4	15	0,99826	0,12581	1,2	1,281251114	6,770926136	
5	1	0,99923	0,08247	0,8	0,553200242	30,84996974	
5	2	0,99888	0,09120	10	10,11540541	1,15405412	
5	MIS1	0,99927	0,08482	5,2	5,032338126	3,224266813	
5	MIS2	0,99917	0,08997	3,3	3,415219063	3,491486764	
5	MIS3	0,99922	0,08552	6,9	6,744975328	2,246734372	
5	MIS4	0,99913	0,08988	1,6	1,472829668	7,948145721	
5	MIS5	0,99922	0,08652	2,6	2,774223609	6,700908036	Ex386/Em430 Ex474/Em550
5	MIS6	0,99898	0,09291	8,6	8,5463878	0,623397676	Ex362/Em536 Ex462/Em580
5	3	0,99894	0,09350	9	9,031051958	0,345021754	Ex404/Em582
5	4	0,99916	0,08966	2,3	2,185308036	4,986607148	
5	5	0,99935	0,07992	3,5	3,694893117	5,568374758	
5	7	0,99910	0,09208	6,7	6,955493427	3,813334728	
5	8	0,99912	0,09260	3,3	3,373576796	2,229599887	
5	13	0,99903	0,09257	0,7	0,776879735	10,98281923	
5	15	0,99948	0,06883	1,2	2,333330306	94,44419218	
6	1	0,99926	0,08119	0,8	0,634552691	20,68091365	
6	2	0,99906	0,08347	10	10,15695004	1,569500421	
6	MIS1	0,99933	0,08099	5,2	5,06869694	2,525058853	
6	MIS2	0,99932	0,08175	3,3	3,423564432	3,744376736	
6	MIS3	0,99934	0,07885	6,9	6,75528579	2,097307391	
6	MIS4	0,99941	0,07365	1,6	1,352146784	15,49082597	
6	MIS5	0,99942	0,07444	2,6	2,827028303	8,731857824	Ex370/Em410 Ex462/Em580
6	MIS6	0,99919	0,08288	8,6	8,487071398	1,313123283	Ex378/Em520 Ex474/Em550
6	3	0,99928	0,07675	9	9,184147009	2,04607788	Ex340/Em378 Ex368/Em556
6	4	0,99926	0,08392	2,3	2,405081362	4,56875486	
6	5	0,99924	0,08627	3,5	3,458566712	1,183808241	
6	7	0,99921	0,08628	6,7	6,628603621	1,065617595	

6	8	0,99924	0,08628	3,3	3,258909451	1,245168154	
6	13	0,99930	0,07876	0,7	0,929683019	32,81185984	
6	15	0,99920	0,08537	1,2	1,305839471	8,819955908	
7	1	0,99966	0,05531	0,8	0,737714765	7,785654379	
7	2	0,99961	0,05416	10	10,10643122	1,06431219	
7	MIS1	0,99968	0,05569	5,2	5,243284903	0,832401985	
7	MIS2	0,99979	0,04578	3,3	3,466830835	5,055479841	
7	MIS3	0,99975	0,04862	6,9	6,757094678	2,071091627	
7	MIS4	0,99981	0,04182	1,6	1,395649376	12,77191399	
7	MIS5	0,99970	0,05333	2,6	2,692812413	3,569708185	Ex382/Em600 Ex368/Em556
7	MIS6	0,99968	0,05173	8,6	8,4918339	1,257745354	Ex462/Em580 Ex338/Em508
7	3	0,99963	0,05522	9	9,053823441	0,598038235	Ex468/Em512 Ex474/Em550
7	4	0,99967	0,05565	2,3	2,260643466	1,711153668	Ex428/Em578
7	5	0,99976	0,04845	3,5	3,634714421	3,848983449	
7	7	0,99971	0,05258	6,7	6,223483664	7,112184123	
7	8	0,99970	0,05401	3,3	3,200565629	3,013162762	
7	13	0,99964	0,05630	0,7	0,712695201	1,81360012	
7	15	0,99974	0,04893	1,2	1,70059867	41,71655582	
8	1	0,99995	0,02061	0,8	0,600939501	24,88256235	
8	2	0,99983	0,03527	10	10,05976209	0,59762094	
8	MIS1	0,99989	0,03281	5,2	5,114812278	1,638225417	
8	MIS2	0,99989	0,03303	3,3	3,385452694	2,589475566	
8	MIS3	0,99986	0,03598	6,9	6,859878617	0,581469319	
8	MIS4	0,99988	0,03321	1,6	1,737098214	8,568638377	
8	MIS5	0,99987	0,03544	2,6	2,45961073	5,399587291	Ex476/Em518 Ex362/Em536
8	MIS6	0,99985	0,03625	8,6	8,628049697	0,326159262	Ex378/Em420 Ex474/Em550
8	3	0,99987	0,03286	9	8,908478992	1,016900089	Ex292/Em354 Ex484/Em598
8	4	0,99988	0,03415	2,3	2,23650477	2,760662165	Ex356/Em568 Ex462/Em580
8	5	0,99989	0,03237	3,5	3,571924031	2,054972323	
8	7	0,99987	0,03560	6,7	6,926894034	3,386478112	
8	8	0,99986	0,03680	3,3	3,311025452	0,334104619	
8	13	0,99987	0,03397	0,7	0,796143153	13,73473617	
8	15	0,99990	0,02947	1,2	1,769046191	47,42051593	
9	1	0,99995	0,02022	0,8	0,603520071	24,55999111	
9	2	0,99990	0,02679	10	9,99976411	0,002358904	
9	MIS1	0,99994	0,02470	5,2	5,290177556	1,734183771	
9	MIS2	0,99993	0,02672	3,3	3,28961399	0,314727566	
9	MIS3	0,99992	0,02678	6,9	6,895102509	0,070978125	
9	MIS4	0,99997	0,01757	1,6	1,706409552	6,650597005	
9	MIS5	0,99994	0,02440	2,6	2,545267946	2,105078998	Ex292/Em320 Ex312/Em478
9	MIS6	0,99992	0,02529	8,6	8,541160608	0,684178973	Ex376/Em408 Ex296/Em388
9	3	0,99991	0,02677	9	9,009193926	0,102154729	Ex438/Em544 Ex474/Em550
9	4	0,99996	0,01904	2,3	2,209426808	3,937964851	Ex362/Em454 Ex324/Em374
9	5	0,99996	0,02038	3,5	3,599367161	2,839061741	Ex460/Em580
9	7	0,99994	0,02396	6,7	7,250254882	8,21275943	
9	8	0,99993	0,02635	3,3	3,326609102	0,806336417	

68 Uso de Ferramentas Matemáticas para Análise de Modelos para Predição de Enxofre e HPA em amostras de Diesel

9	13	0,99992	0,02679	0,7	0,700021855	0,003122181	
9	15	0,99992	0,02618	1,2	1,339541758	11,62847986	
10	1	0,99998	0,01159	0,8	0,758543458	5,182067689	
10	2	1,00000	0,00538	10	10,07129091	0,712909082	
10	MIS1	0,99999	0,01148	5,2	5,221668208	0,416696303	
10	MIS2	0,99998	0,01243	3,3	3,299989541	0,000316936	
10	MIS3	0,99998	0,01208	6,9	6,922651627	0,328284444	
10	MIS4	0,99998	0,01230	1,6	1,585238995	0,922562835	
10	MIS5	0,99998	0,01243	2,6	2,600249159	0,009583046	Ex272/Em590 Ex372/Em420
10	MIS6	0,99999	0,00837	8,6	8,522065073	0,906220085	Ex416/Em504 Ex388/Em494
10	3	0,99999	0,00665	9	8,899020651	1,121992763	Ex314/Em344 Ex372/Em546
10	4	0,99998	0,01242	2,3	2,297544002	0,106782513	Ex394/Em566 Ex442/Em600
10	5	0,99998	0,01243	3,5	3,49954934	0,012876005	Ex438/Em544 Ex362/Em454
10	7	1,00000	0,00509	6,7	6,278922808	6,284734212	
10	8	0,99999	0,00730	3,3	3,234973816	1,970490429	
10	13	0,99999	0,00971	0,7	0,751528112	7,361158827	
10	15	0,99999	0,00742	1,2	1,436349086	19,69575713	
11	1	1,00000	0,00490	0,8	0,800137501	0,01718763	
11	2	1,00000	0,00449	10	10,03039169	0,303916917	
11	MIS1	1,00000	0,00455	5,2	5,182732479	0,33206771	
11	MIS2	1,00000	0,00480	3,3	3,293129847	0,208186453	
11	MIS3	1,00000	0,00184	6,9	6,930185337	0,437468646	
11	MIS4	1,00000	0,00482	1,6	1,606310269	0,394391785	
11	MIS5	1,00000	0,00438	2,6	2,587705411	0,472868794	Ex312/Em370 Ex462/Em592
11	MIS6	1,00000	0,00359	8,6	8,583372911	0,193338241	Ex328/Em394 Ex354/Em498
11	3	1,00000	0,00080	9	9,074108368	0,823426308	Ex432/Em536 Ex392/Em454
11	4	1,00000	0,00263	2,3	2,331170742	1,355249646	Ex348/Em386 Ex472/Em524
11	5	1,00000	0,00427	3,5	3,4821146	0,511011423	Ex362/Em430 Ex462/Em566
11	7	1,00000	0,00402	6,7	6,582250746	1,757451555	Ex302/Em346
11	8	1,00000	0,00383	3,3	3,252778182	1,430964177	
11	13	1,00000	0,00462	0,7	0,716929514	2,41850194	
11	15	1,00000	0,00481	1,2	1,253739106	4,478258815	
12	1	1,00000	0,00020	0,8	0,798029148	0,24635656	
12	2	1,00000	0,00014	10	10,00208749	0,020874876	
12	MIS1	1,00000	0,00022	5,2	5,198884911	0,021444014	
12	MIS2	1,00000	0,00007	3,3	3,30168848	0,051166074	
12	MIS3	1,00000	0,00020	6,9	6,898785302	0,017604313	
12	MIS4	1,00000	0,00021	1,6	1,601875203	0,117200212	
12	MIS5	1,00000	0,00004	2,6	2,598292035	0,065690981	Ex358/Em410 Ex500/Em532
12	MIS6	1,00000	0,00020	8,6	8,597556049	0,028418039	Ex282/Em490 Ex440/Em480
12	3	1,00000	0,00015	9	9,00787488	0,087498671	Ex290/Em422 Ex334/Em528
12	4	1,00000	0,00020	2,3	2,301357753	0,059032735	Ex384/Em592 Ex466/Em580
12	5	1,00000	0,00023	3,5	3,497942463	0,05878678	Ex312/Em370 Ex354/Em406
12	7	1,00000	0,00014	6,7	6,68258729	0,2598912	Ex344/Em396 Ex350/Em504
12	8	1,00000	0,00024	3,3	3,29927741	0,021896673	

12	13	1,00000	0,00023	0,7	0,70085222	0,121745751	
12	15	1,00000	0,00013	1,2	1,217497771	1,458147607	
13	1	1,00000	0,00000	0,8	0,800002952	0,00036904	
13	2	1,00000	0,00000	10	9,999982457	1,00036904	
13	MIS1	1,00000	0,00000	5,2	5,200001462	2,00036904	
13	MIS2	1,00000	0,00000	3,3	3,299998531	3,00036904	
13	MIS3	1,00000	0,00000	6,9	6,90000616	4,00036904	
13	MIS4	1,00000	0,00000	1,6	1,599992442	5,00036904	
13	MIS5	1,00000	0,00000	2,6	2,599995285	6,00036904	Ex460/Em580 Ex482/Em518
13	MIS6	1,00000	0,00000	8,6	8,599997484	7,00036904	Ex334/Em374 Ex270/Em588
13	3	1,00000	0,00000	9	8,999855638	8,00036904	Ex296/Em386 Ex282/Em550
13	4	1,00000	0,00000	2,3	2,300003277	9,00036904	Ex466/Em536 Ex286/Em350
13	5	1,00000	0,00000	3,5	3,500006537	10,00036904	Ex346/Em528 Ex466/Em586
13	7	1,00000	0,00000	6,7	6,700012878	11,00036904	Ex314/Em474 Ex460/Em494
13	8	1,00000	0,00000	3,3	3,300004781	12,00036904	Ex464/Em518
13	13	1,00000	0,00000	0,7	0,699997454	13,00036904	
13	15	1,00000	0,00000	1,2	1,199980221	14,00036904	

10.3 Erros Para Predição Simultânea de Enxofre + HPA

Enxofre							
model size	Cross V sample	R ² calb	RMSEP Calb	Test Measured	Test Prediction	Erro (%)	Spectral Components
1	1	0,57268	645,08512	421	521,919369	23,9713	
1	2	0,51260	622,27694	2911	2181,404883	25,0634	
1	MIS1	0,59969	634,15563	1640	1171,705312	28,5546	
1	MIS2	0,59312	643,99845	1121	945,476263	15,6578	
1	MIS3	0,56362	640,04320	2224	1885,457974	15,2222	
1	MIS4	0,57811	645,20998	539	625,478086	16,0442	
1	MIS5	0,58875	644,74394	854	725,076370	15,0964	Ex510/Em582
1	MIS6	0,51238	642,37872	2701	2420,420034	10,3880	
1	3	0,52719	622,74690	2810	2100,030448	25,2658	
1	4	0,58087	645,57957	620	617,944874	0,3315	
1	5	0,59026	643,31887	840	626,843019	25,3758	
1	7	0,78201	449,42553	92,3	1921,516989	1981,8169	
1	8	0,60537	632,12235	889	361,291403	59,3598	
1	13	0,56524	643,74487	263	58,431141	77,7828	
1	15	0,69782	524,83863	6,6	1465,143557	22099,1448	
2	1	0,98714	111,91780	421	303,595888	27,8870	
2	2	0,98327	115,29400	2911	2945,896132	1,1988	
2	MIS1	0,98680	115,14634	1640	1601,856920	2,3258	
2	MIS2	0,98729	113,80602	1121	1199,104585	6,9674	
2	MIS3	0,98724	109,44030	2224	2075,641024	6,6708	
2	MIS4	0,98678	114,21854	539	608,881097	12,9650	
2	MIS5	0,98711	114,15128	854	924,584448	8,2652	Ex480/Em494 Ex462/Em580
2	MIS6	0,98443	114,77322	2701	2643,829068	2,1167	

70 Uso de Ferramentas Matemáticas para Análise de Modelos para Predição de Enxofre e HPA em amostras de Diesel

2	3	0,98382	115,20151	2810	2770,411164	1,4089	
2	4	0,98795	109,44835	620	767,068708	23,7208	
2	5	0,99013	99,82480	840	1068,581754	27,2121	
2	7	0,99150	88,75465	92,3	708,720010	667,8440	
2	8	0,98788	110,79991	889	758,114834	14,7227	
2	13	0,98599	115,55968	263	261,055141	0,7395	
2	15	0,99115	89,80056	6,6	-313,601055	4851,5311	
3	1	0,99399	76,50148	421	241,821209	42,5603	
3	2	0,99125	83,39200	2911	3039,851161	4,4264	
3	MIS1	0,99229	88,01855	1640	1624,786785	0,9276	
3	MIS2	0,99250	87,44127	1121	1163,291364	3,7726	
3	MIS3	0,99330	79,32091	2224	2070,673851	6,8942	
3	MIS4	0,99217	87,88542	539	514,095163	4,6206	
3	MIS5	0,99241	87,57265	854	814,632230	4,6098	Ex342/Em498 Ex462/Em580
3	MIS6	0,99083	88,08135	2701	2709,749258	0,3239	Ex482/Em494
3	3	0,99107	85,57527	2810	2719,266212	3,2290	
3	4	0,99235	87,19220	620	671,687202	8,3366	
3	5	0,99576	65,40705	840	1071,808267	27,5962	
3	7	0,99272	82,12750	92,3	645,937981	599,8245	
3	8	0,99245	87,45174	889	846,077849	4,8281	
3	13	0,99224	86,02031	263	341,715123	29,9297	
3	15	0,99185	86,18940	6,6	-234,176871	3648,1344	
4	1	0,99581	63,86343	421	263,494765	37,4122	
4	2	0,99416	68,11905	2911	2803,743861	3,6845	
4	MIS1	0,99488	71,73136	1640	1621,910502	1,1030	
4	MIS2	0,99498	71,55579	1121	1148,645088	2,4661	
4	MIS3	0,99468	70,66027	2224	2277,423583	2,4021	
4	MIS4	0,99601	62,70978	539	381,089807	29,2969	
4	MIS5	0,99489	71,85945	854	859,615958	0,6576	Ex390/Em484 Ex474/Em492
4	MIS6	0,99441	68,78005	2701	2612,133329	3,2901	Ex478/Em494 Ex456/Em536
4	3	0,99410	69,59294	2810	2905,139322	3,3857	
4	4	0,99550	66,88508	620	727,714226	17,3733	
4	5	0,99605	63,18079	840	974,873388	16,0564	
4	7	0,99706	52,23653	92,3	751,129632	713,7916	
4	8	0,99490	71,85347	889	882,478696	0,7336	
4	13	0,99509	68,37786	263	370,704724	40,9524	
4	15	0,99607	59,87506	6,6	-260,057966	4040,2722	
5	1	0,99701	53,97763	421	317,203661	24,6547	
5	2	0,99671	51,12483	2911	3057,213520	5,0228	
5	MIS1	0,99671	57,50071	1640	1702,412197	3,8056	
5	MIS2	0,99733	52,15780	1121	1238,205929	10,4555	
5	MIS3	0,99697	53,37095	2224	2120,283538	4,6635	
5	MIS4	0,99660	57,94440	539	492,654366	8,5984	
5	MIS5	0,99661	58,51856	854	822,538746	3,6840	Ex416/Em428 Ex478/Em494
5	MIS6	0,99640	55,20824	2701	2610,060795	3,3669	Ex462/Em580 Ex294/Em428
5	3	0,99598	57,41766	2810	2748,460781	2,1900	Ex478/Em492

5	4	0,99653	58,72580	620	640,366260	3,2849	
5	5	0,99764	48,78046	840	998,675278	18,8899	
5	7	0,99632	58,35534	92,3	-98,549492	206,7708	
5	8	0,99660	58,63154	889	918,942571	3,3681	
5	13	0,99653	57,49434	263	202,499738	23,0039	
5	15	0,99672	54,67109	6,6	264,904185	3913,6998	
6	1	0,99866	36,07460	421	316,420110	24,8408	
6	2	0,99827	37,05390	2911	3026,510418	3,9681	
6	MIS1	0,99857	37,85718	1640	1573,067231	4,0813	
6	MIS2	0,99848	39,38178	1121	1165,547978	3,9739	
6	MIS3	0,99841	38,67207	2224	2278,059229	2,4307	
6	MIS4	0,99838	39,99462	539	504,290127	6,4397	
6	MIS5	0,99844	39,71663	854	892,515453	4,5100	Ex440/Em500 Ex474/Em492
6	MIS6	0,99821	38,90756	2701	2645,945043	2,0383	Ex496/Em540 Ex420/Em454
6	3	0,99804	40,06758	2810	2770,872789	1,3924	Ex352/Em396 Ex456/Em536
6	4	0,99867	36,40560	620	720,415992	16,1961	
6	5	0,99837	40,56308	840	814,356221	3,0528	
6	7	0,99843	38,12526	92,3	348,331105	277,3901	
6	8	0,99878	35,08905	889	782,671254	11,9605	
6	13	0,99910	29,21447	263	438,122554	66,5865	
6	15	0,99836	38,71653	6,6	-115,951373	1856,8390	
7	1	0,99795	44,67471	421	416,834423	0,9894	
7	2	0,99807	39,14403	2911	3013,344499	3,5158	
7	MIS1	0,99803	44,47768	1640	1620,438796	1,1928	
7	MIS2	0,99834	41,16194	1121	1046,596463	6,6372	
7	MIS3	0,99788	44,57226	2224	2211,009060	0,5841	
7	MIS4	0,99896	32,07967	539	738,638030	37,0386	
7	MIS5	0,99872	35,96822	854	731,667355	14,3247	Ex300/Em442 Ex304/Em442
7	MIS6	0,99772	43,93764	2701	2654,443731	1,7237	Ex466/Em570 Ex324/Em384
7	3	0,99766	43,82680	2810	2744,588864	2,3278	Ex354/Em474 Ex320/Em492
7	4	0,99874	35,45020	620	750,513708	21,0506	Ex360/Em414
7	5	0,99802	44,67667	840	845,549500	0,6607	
7	7	0,99861	35,91619	92,3	1095,254067	1086,6241	
7	8	0,99821	42,53619	889	811,001614	8,7737	
7	13	0,99807	42,90264	263	339,106566	28,9379	
7	15	0,99831	39,25818	6,6	-364,759059	5626,6524	
8	1	0,99834	40,23320	421	366,692561	12,8996	
8	2	0,99803	39,55109	2911	2829,140022	2,8121	
8	MIS1	0,99842	39,88434	1640	1595,692507	2,7017	
8	MIS2	0,99847	39,54325	1121	1179,853861	5,2501	
8	MIS3	0,99916	28,01369	2224	2097,645013	5,6814	
8	MIS4	0,99865	36,56490	539	622,025322	15,4036	
8	MIS5	0,99834	41,01024	854	861,077474	0,8287	Ex312/Em348 Ex476/Em506
8	MIS6	0,99856	34,93358	2701	2810,183314	4,0423	Ex342/Em394 Ex468/Em518
8	3	0,99810	39,48167	2810	2881,519580	2,5452	Ex420/Em562 Ex494/Em518
8	4	0,99853	38,28455	620	497,888891	19,6953	Ex328/Em506 Ex462/Em580
8	5	0,99835	40,82200	840	802,081657	4,5141	

72 Uso de Ferramentas Matemáticas para Análise de Modelos para Predição de Enxofre e HPA em amostras de Diesel

8	7	0,99922	26,89984	92,3	1352,546105	1365,3804	
8	8	0,99879	34,95035	889	1029,595905	15,8151	
8	13	0,99835	39,71684	263	193,414564	26,4583	
8	15	0,99943	22,85625	6,6	-1170,139440	17829,3855	
9	1	0,99968	17,56833	421	316,304936	24,8682	
9	2	0,99926	24,17896	2911	2912,334943	0,0459	
9	MIS1	0,99959	20,40799	1640	1726,784134	5,2917	
9	MIS2	0,99949	22,80658	1121	1071,796699	4,3892	
9	MIS3	0,99939	23,95082	2224	2242,591468	0,8359	
9	MIS4	0,99941	24,14495	539	532,295528	1,2439	
9	MIS5	0,99943	23,99654	854	867,672937	1,6010	Ex450/Em532 Ex274/Em584
9	MIS6	0,99951	20,35774	2701	2471,431025	8,4994	Ex456/Em536 Ex474/Em494
9	3	0,99930	23,99929	2810	2794,411139	0,5548	Ex346/Em508 Ex318/Em476
9	4	0,99954	21,40835	620	554,892039	10,5013	Ex464/Em570 Ex320/Em382
9	5	0,99971	17,10441	840	934,784836	11,2839	Ex404/Em444
9	7	0,99963	18,61855	92,3	1064,229542	1053,0114	
9	8	0,99982	13,40806	889	679,635387	23,5506	
9	13	0,99986	11,64852	263	402,129854	52,9011	
9	15	0,99951	21,05159	6,6	-349,988022	5402,8488	
10	1	0,99990	9,71510	421	547,275508	29,9942	
10	2	0,99973	14,76004	2911	2978,561097	2,3209	
10	MIS1	0,99982	13,47256	1640	1695,539865	3,3866	
10	MIS2	0,99976	15,79395	1121	1159,127093	3,4012	
10	MIS3	0,99973	15,81185	2224	2251,005130	1,2143	
10	MIS4	0,99986	11,73312	539	462,340332	14,2226	
10	MIS5	0,99973	16,37002	854	866,004020	1,4056	Ex434/Em476 Ex472/Em588
10	MIS6	0,99981	12,82622	2701	2647,094098	1,9958	Ex328/Em506 Ex376/Em522
10	3	0,99981	12,53095	2810	2682,013976	4,5547	Ex460/Em600 Ex478/Em492
10	4	0,99973	16,49565	620	618,248403	0,2825	Ex466/Em580 Ex390/Em436
10	5	0,99974	16,18124	840	819,316346	2,4623	Ex332/Em518 Ex326/Em380
10	7	0,99971	16,26082	92,3	245,635004	166,1268	
10	8	0,99996	6,51200	889	1071,591883	20,5390	
10	13	0,99991	9,23606	263	159,267764	39,4419	
10	15	0,99971	16,24343	6,6	91,552611	1287,1608	
11	1	0,99999	3,03163	421	539,874292	28,2362	
11	2	0,99982	11,96492	2911	2867,997253	1,4772	
11	MIS1	0,99988	11,17711	1640	1697,809440	3,5250	
11	MIS2	0,99985	12,23108	1121	1136,145970	1,3511	
11	MIS3	0,99984	12,21789	2224	2207,155462	0,7574	
11	MIS4	0,99998	4,35344	539	410,388628	23,8611	
11	MIS5	0,99990	10,18425	854	942,709698	10,3876	Ex342/Em454 Ex468/Em584
11	MIS6	0,99990	9,37188	2701	2796,960276	3,5528	Ex284/Em342 Ex378/Em446
11	3	0,99983	11,85555	2810	2787,689476	0,7940	Ex378/Em520 Ex476/Em518
11	4	0,99994	7,56849	620	510,597255	17,6456	Ex320/Em514 Ex342/Em498
11	5	0,99989	10,50891	840	906,618908	7,9308	Ex316/Em416 Ex402/Em414

11	7	0,99988	10,48205	92,3	693,862881	651,7474	Ex328/Em506
11	8	0,99996	6,37015	889	1020,867239	14,8332	
11	13	0,99998	3,79872	263	186,843589	28,9568	
11	15	0,99987	10,68721	6,6	321,456551	4770,5538	
12	1	1,00000	1,61288	421	457,762805	8,7323	
12	2	0,99999	2,08971	2911	2874,488759	1,2543	
12	MIS1	1,00000	1,35155	1640	1689,175197	2,9985	
12	MIS2	1,00000	0,87627	1121	1149,993229	2,5864	
12	MIS3	0,99999	2,87332	2224	2224,964937	0,0434	
12	MIS4	0,99999	2,81751	539	544,057013	0,9382	
12	MIS5	0,99999	2,66921	854	848,230687	0,6756	Ex320/Em472 Ex298/Em460
12	MIS6	1,00000	1,88325	2701	2718,900513	0,6627	Ex474/Em486 Ex284/Em570
12	3	1,00000	1,03664	2810	2786,170495	0,8480	Ex312/Em342 Ex334/Em504
12	4	1,00000	1,99591	620	605,568408	2,3277	Ex334/Em384 Ex472/Em550
12	5	0,99999	2,86246	840	832,694476	0,8697	Ex450/Em492 Ex492/Em570
12	7	1,00000	0,62279	92,3	401,144825	334,6098	Ex390/Em404 Ex334/Em528
12	8	1,00000	0,20463	889	916,944635	3,1434	
12	13	1,00000	1,00806	263	239,178757	9,0575	
12	15	1,00000	1,21100	6,6	343,806883	5109,1952	
13	1	1,00000	0,00000	421	401,565879	4,6162	
13	2	1,00000	0,00000	2911	2985,072995	2,5446	
13	MIS1	1,00000	0,00000	1640	1637,799612	0,1342	
13	MIS2	1,00000	0,00000	1121	1123,880438	0,2570	
13	MIS3	1,00000	0,00000	2224	2221,864036	0,0960	
13	MIS4	1,00000	0,00000	539	524,819055	2,6310	
13	MIS5	1,00000	0,00000	854	858,733529	0,5543	Ex464/Em586 Ex356/Em456
13	MIS6	1,00000	0,00000	2701	2707,407676	0,2372	Ex442/Em564 Ex406/Em528
13	3	1,00000	0,00000	2810	2813,629005	0,1291	Ex420/Em468 Ex282/Em504
13	4	1,00000	0,00000	620	612,930712	1,1402	Ex326/Em426 Ex278/Em386
13	5	1,00000	0,00000	840	846,764882	0,8053	Ex364/Em542 Ex480/Em492
13	7	1,00000	0,00000	92,3	44,963917	51,2850	Ex434/Em496 Ex368/Em442
13	8	1,00000	0,00006	889	574,383620	35,3899	Ex374/Em536
13	13	1,00000	0,00000	263	293,539214	11,6119	
13	15	1,00000	0,00000	6,6	44,686577	577,0693	

HPA							
model size	Cross V sample	R ² calb	RMSEP Calb	Test Measured	Test Prediction	Erro (%)	Spectral Components
1	1	0,81690	1,27457	0,8	2,008161	151,0201	
1	2	0,79347	1,23925	10	8,197759	18,0224	
1	MIS1	0,82983	1,29149	5,2	4,350817	16,3304	
1	MIS2	0,82459	1,30869	3,3	3,525467	6,8323	
1	MIS3	0,81708	1,30899	6,9	7,103714	2,9524	
1	MIS4	0,81839	1,29693	1,6	2,329967	45,6229	
1	MIS5	0,82152	1,30970	2,6	2,704972	4,0374	Ex510/Em582

74 Uso de Ferramentas Matemáticas para Análise de Modelos para Predição de Enxofre e HPA em amostras de Diesel

1	MIS6	0,80142	1,29846	8,6	9,357073	8,8032	
1	3	0,79791	1,28883	9	8,022014	10,8665	
1	4	0,81980	1,30992	2,3	2,254383	1,9833	
1	5	0,83514	1,27068	3,5	2,242695	35,9230	
1	7	0,81918	1,30659	6,7	6,328903	5,5388	
1	8	0,84933	1,21289	3,3	1,308388	60,3519	
1	13	0,80655	1,30598	0,7	0,270035	61,4236	
1	15	0,93287	0,78070	1,2	5,281349	340,1124	
2	1	0,97547	0,46651	0,8	0,957784	19,7230	
2	2	0,97186	0,45746	10	9,558439	4,4156	
2	MIS1	0,97768	0,46773	5,2	5,273093	1,4056	
2	MIS2	0,97977	0,44443	3,3	3,872315	17,3429	
2	MIS3	0,97661	0,46808	6,9	6,880882	0,2771	
2	MIS4	0,97714	0,46011	1,6	1,942922	21,4326	
2	MIS5	0,97785	0,46144	2,6	2,908922	11,8816	Ex480/Em494 Ex462/Em580
2	MIS6	0,97442	0,46604	8,6	8,786415	2,1676	
2	3	0,97489	0,45427	9	9,491203	5,4578	
2	4	0,97703	0,46766	2,3	2,218502	3,5434	
2	5	0,97874	0,45631	3,5	3,090004	11,7142	
2	7	0,98546	0,37051	6,7	4,317080	35,5660	
2	8	0,98899	0,32780	3,3	1,967647	40,3743	
2	13	0,97536	0,46605	0,7	0,518795	25,8865	
2	15	0,98208	0,40340	1,2	2,245416	87,1180	
3	1	0,98095	0,41116	0,8	0,953611	19,2014	
3	2	0,97869	0,39807	10	9,503570	4,9643	
3	MIS1	0,98271	0,41167	5,2	5,322628	2,3582	
3	MIS2	0,98527	0,37922	3,3	3,939692	19,3846	
3	MIS3	0,98180	0,41286	6,9	6,896243	0,0545	
3	MIS4	0,98220	0,40597	1,6	1,901112	18,8195	
3	MIS5	0,98347	0,39854	2,6	3,038936	16,8821	Ex342/Em498 Ex462/Em580
3	MIS6	0,98002	0,41184	8,6	8,725196	1,4558	Ex482/Em494
3	3	0,98037	0,40174	9	9,412156	4,5795	
3	4	0,98210	0,41286	2,3	2,305906	0,2568	
3	5	0,98379	0,39839	3,5	3,074430	12,1591	
3	7	0,99397	0,23855	6,7	0,851491	87,2912	
3	8	0,99329	0,25604	3,3	2,001594	39,3456	
3	13	0,98068	0,41276	0,7	0,661105	5,5565	
3	15	0,98995	0,30211	1,2	4,908336	309,0280	
4	1	0,98941	0,30653	0,8	1,478947	84,8684	
4	2	0,98500	0,33397	10	9,760649	2,3935	
4	MIS1	0,98881	0,33122	5,2	4,930328	5,1860	
4	MIS2	0,98848	0,33531	3,3	3,470669	5,1718	
4	MIS3	0,99105	0,28956	6,9	7,608071	10,2619	
4	MIS4	0,98769	0,33771	1,6	1,645706	2,8566	
4	MIS5	0,98925	0,32138	2,6	3,059738	17,6822	Ex390/Em484 Ex474/Em492
4	MIS6	0,98710	0,33091	8,6	8,890708	3,3803	Ex478/Em494 Ex456/Em536

4	3	0,98677	0,32973	9	8,609433	4,3396	
4	4	0,98815	0,33586	2,3	2,149392	6,5482	
4	5	0,99185	0,28248	3,5	2,770238	20,8503	
4	7	0,98947	0,31537	6,7	5,082152	24,1470	
4	8	0,99070	0,30133	3,3	2,667407	19,1695	
4	13	0,98719	0,33604	0,7	0,870927	24,4181	
4	15	0,98810	0,32875	1,2	1,722963	43,5803	
5	1	0,99432	0,22454	0,8	1,282844	60,3555	
5	2	0,99214	0,24174	10	10,318563	3,1856	
5	MIS1	0,99375	0,24750	5,2	5,371867	3,3051	
5	MIS2	0,99370	0,24796	3,3	3,437224	4,1583	
5	MIS3	0,99367	0,24359	6,9	6,665925	3,3924	
5	MIS4	0,99333	0,24857	1,6	1,483532	7,2792	
5	MIS5	0,99352	0,24962	2,6	2,534647	2,5136	Ex416/Em428 Ex478/Em494
5	MIS6	0,99281	0,24708	8,6	8,769096	1,9662	Ex462/Em580 Ex294/Em428
5	3	0,99240	0,25002	9	8,987371	0,1403	Ex478/Em492
5	4	0,99360	0,24684	2,3	2,134496	7,1958	
5	5	0,99447	0,23279	3,5	3,062090	12,5117	
5	7	0,99486	0,22034	6,7	3,951808	41,0178	
5	8	0,99815	0,13441	3,3	2,233622	32,3145	
5	13	0,99540	0,20136	0,7	1,393708	99,1011	
5	15	0,99364	0,24030	1,2	2,011198	67,5999	
6	1	0,99493	0,21203	0,8	1,239963	54,9954	
6	2	0,99588	0,17503	10	9,027080	9,7292	
6	MIS1	0,99654	0,18427	5,2	4,620260	11,1489	
6	MIS2	0,99475	0,22641	3,3	3,250128	1,5113	
6	MIS3	0,99644	0,18264	6,9	7,456611	8,0668	
6	MIS4	0,99449	0,22584	1,6	1,514372	5,3517	
6	MIS5	0,99471	0,22544	2,6	2,501072	3,8049	Ex440/Em500 Ex474/Em492
6	MIS6	0,99398	0,22611	8,6	8,525109	0,8708	Ex496/Em540 Ex420/Em454
6	3	0,99490	0,20476	9	9,490297	5,4477	Ex352/Em396 Ex456/Em536
6	4	0,99462	0,22644	2,3	2,237763	2,7060	
6	5	0,99559	0,20787	3,5	4,013920	14,6834	
6	7	0,99570	0,20142	6,7	4,870627	27,3041	
6	8	0,99531	0,21408	3,3	2,919169	11,5403	
6	13	0,99417	0,22673	0,7	0,695643	0,6224	
6	15	0,99516	0,20963	1,2	2,019728	68,3107	
7	1	0,99847	0,11647	0,8	1,033216	29,1520	
7	2	0,99789	0,12521	10	9,894504	1,0550	
7	MIS1	0,99891	0,10349	5,2	4,863005	6,4807	
7	MIS2	0,99836	0,12666	3,3	3,348071	1,4567	
7	MIS3	0,99850	0,11864	6,9	7,088230	2,7280	
7	MIS4	0,99834	0,12396	1,6	1,417901	11,3812	
7	MIS5	0,99869	0,11232	2,6	2,875090	10,5804	Ex300/Em442 Ex304/Em442
7	MIS6	0,99819	0,12393	8,6	8,763008	1,8954	Ex466/Em570 Ex324/Em384
7	3	0,99804	0,12691	9	8,939862	0,6682	Ex354/Em474 Ex320/Em492
7	4	0,99849	0,12009	2,3	2,099374	8,7229	Ex360/Em414

76 Uso de Ferramentas Matemáticas para Análise de Modelos para Predição de Enxofre e HPA em amostras de Diesel

7	5	0,99891	0,10351	3,5	4,006123	14,4606	
7	7	0,99842	0,12211	6,7	5,361613	19,9759	
7	8	0,99902	0,09794	3,3	2,837816	14,0056	
7	13	0,99817	0,12708	0,7	0,671795	4,0293	
7	15	0,99844	0,11896	1,2	0,418161	65,1532	
8	1	0,99910	0,08918	0,8	0,597675	25,2906	
8	2	0,99882	0,09373	10	9,930855	0,6915	
8	MIS1	0,99916	0,09099	5,2	5,088872	2,1371	
8	MIS2	0,99917	0,08988	3,3	3,450628	4,5645	
8	MIS3	0,99933	0,07924	6,9	6,685581	3,1075	
8	MIS4	0,99911	0,09100	1,6	1,491783	6,7636	
8	MIS5	0,99917	0,08916	2,6	2,723735	4,7590	Ex312/Em348 Ex476/Em506
8	MIS6	0,99897	0,09363	8,6	8,548032	0,6043	Ex342/Em394 Ex468/Em518
8	3	0,99980	0,04021	9	9,542588	6,0288	Ex420/Em562 Ex494/Em518
8	4	0,99929	0,08233	2,3	2,677426	16,4098	Ex328/Em506 Ex462/Em580
8	5	0,99911	0,09360	3,5	3,406866	2,6610	
8	7	0,99915	0,08968	6,7	5,529996	17,4628	
8	8	0,99927	0,08424	3,3	3,024744	8,3411	
8	13	0,99933	0,07673	0,7	1,066745	52,3922	
8	15	0,99909	0,09067	1,2	0,319448	73,3793	
9	1	0,99971	0,05043	0,8	1,226177	53,2721	
9	2	0,99904	0,08435	10	9,994098	0,0590	
9	MIS1	0,99928	0,08421	5,2	5,233610	0,6463	
9	MIS2	0,99978	0,04645	3,3	3,731296	13,0696	
9	MIS3	0,99926	0,08341	6,9	6,970588	1,0230	
9	MIS4	0,99929	0,08135	1,6	1,485138	7,1789	
9	MIS5	0,99937	0,07805	2,6	2,452743	5,6637	Ex450/Em532 Ex274/Em584
9	MIS6	0,99974	0,04731	8,6	9,828901	14,2895	Ex456/Em536 Ex474/Em494
9	3	0,99929	0,07624	9	8,809224	2,1197	Ex346/Em508 Ex318/Em476
9	4	0,99926	0,08387	2,3	2,352773	2,2945	Ex464/Em570 Ex320/Em382
9	5	0,99941	0,07633	3,5	3,300750	5,6928	Ex404/Em444
9	7	0,99927	0,08316	6,7	5,807309	13,3237	
9	8	0,99932	0,08165	3,3	3,520852	6,6925	
9	13	0,99956	0,06200	0,7	0,324355	53,6635	
9	15	0,99930	0,07968	1,2	2,030766	69,2305	
10	1	0,99985	0,03640	0,8	0,916898	14,6122	
10	2	0,99983	0,03601	10	10,123183	1,2318	
10	MIS1	0,99985	0,03775	5,2	5,242224	0,8120	
10	MIS2	0,99991	0,02922	3,3	3,499443	6,0437	
10	MIS3	0,99988	0,03377	6,9	7,005145	1,5238	
10	MIS4	0,99987	0,03510	1,6	1,496551	6,4656	
10	MIS5	0,99985	0,03803	2,6	2,632202	1,2385	Ex434/Em476 Ex472/Em588
10	MIS6	0,99990	0,02954	8,6	8,472281	1,4851	Ex328/Em506 Ex376/Em522
10	3	0,99987	0,03286	9	8,762347	2,6406	Ex460/Em600 Ex478/Em492
10	4	0,99992	0,02837	2,3	2,171168	5,6014	Ex466/Em580 Ex390/Em436

10	5	0,99989	0,03240	3,5	3,632612	3,7889	Ex332/Em518	Ex326/Em380
10	7	0,99989	0,03246	6,7	5,571484	16,8435		
10	8	0,99988	0,03414	3,3	3,512577	6,4417		
10	13	0,99988	0,03255	0,7	0,544886	22,1591		
10	15	0,99995	0,02158	1,2	2,133244	77,7704		
11	1	0,99990	0,02972	0,8	0,705689	11,7888		
11	2	0,99999	0,00862	10	10,326810	3,2681		
11	MIS1	0,99994	0,02364	5,2	4,996776	3,9081		
11	MIS2	0,99995	0,02113	3,3	3,415074	3,4871		
11	MIS3	0,99990	0,03124	6,9	6,907310	0,1059		
11	MIS4	0,99991	0,02947	1,6	1,713531	7,0957		
11	MIS5	0,99999	0,00752	2,6	2,237272	13,9511	Ex342/Em454	Ex468/Em584
11	MIS6	0,99989	0,03002	8,6	8,699357	1,1553	Ex284/Em342	Ex378/Em446
11	3	0,99991	0,02763	9	8,923558	0,8494	Ex378/Em520	Ex476/Em518
11	4	0,99991	0,02880	2,3	2,432063	5,7419	Ex320/Em514	Ex342/Em498
11	5	0,99996	0,02097	3,5	3,277855	6,3470	Ex316/Em416	Ex402/Em414
11	7	0,99991	0,02870	6,7	7,765499	15,9030	Ex328/Em506	
11	8	0,99996	0,01964	3,3	3,004933	8,9414		
11	13	0,99993	0,02545	0,7	0,815106	16,4437		
11	15	1,00000	0,00555	1,2	-0,250902	120,9085		
12	1	1,00000	0,00078	0,8	0,778428	2,6965		
12	2	1,00000	0,00150	10	9,989881	0,1012		
12	MIS1	1,00000	0,00160	5,2	5,200759	0,0146		
12	MIS2	1,00000	0,00114	3,3	3,288148	0,3592		
12	MIS3	1,00000	0,00068	6,9	6,879276	0,3003		
12	MIS4	1,00000	0,00099	1,6	1,611223	0,7015		
12	MIS5	1,00000	0,00120	2,6	2,594253	0,2210	Ex320/Em472	Ex298/Em460
12	MIS6	1,00000	0,00155	8,6	8,603255	0,0378	Ex474/Em486	Ex284/Em570
12	3	1,00000	0,00107	9	9,010531	0,1170	Ex312/Em342	Ex334/Em504
12	4	1,00000	0,00053	2,3	2,310529	0,4578	Ex334/Em384	Ex472/Em550
12	5	1,00000	0,00084	3,5	3,461595	1,0973	Ex450/Em492	Ex492/Em570
12	7	1,00000	0,00124	6,7	6,588824	1,6593	Ex390/Em404	Ex334/Em528
12	8	1,00000	0,00137	3,3	3,292034	0,2414		
12	13	1,00000	0,00109	0,7	0,710383	1,4832		
12	15	1,00000	0,00099	1,2	1,037920	13,5067		
13	1	1,00000	0,00000	0,8	0,778925	2,6344		
13	2	1,00000	0,00000	10	10,080327	0,8033		
13	MIS1	1,00000	0,00000	5,2	5,197614	0,0459		
13	MIS2	1,00000	0,00000	3,3	3,303124	0,0947		
13	MIS3	1,00000	0,00000	6,9	6,897684	0,0336		
13	MIS4	1,00000	0,00000	1,6	1,584622	0,9611		
13	MIS5	1,00000	0,00000	2,6	2,605133	0,1974	Ex464/Em586	Ex356/Em456
13	MIS6	1,00000	0,00000	8,6	8,606949	0,0808	Ex442/Em564	Ex406/Em528
13	3	1,00000	0,00000	9	9,003935	0,0437	Ex420/Em468	Ex282/Em504
13	4	1,00000	0,00000	2,3	2,292334	0,3333	Ex326/Em426	Ex278/Em386
13	5	1,00000	0,00000	3,5	3,507336	0,2096	Ex364/Em542	Ex480/Em492

78 Uso de Ferramentas Matemáticas para Análise de Modelos para Predição de Enxofre e HPA em amostras de Diesel

13	7	1,00000	0,00000	6,7	6,648667	0,7662	Ex434/Em496	Ex368/Em442
13	8	1,00000	0,00000	3,3	2,958820	10,3388	Ex374/Em536	
13	13	1,00000	0,00000	0,7	0,733118	4,7311		
13	15	1,00000	0,00000	1,2	1,241302	3,4419		