

Aplicação do Algoritmo Genético e Métodos de Calibração Multivariada na Determinação das Temperaturas de Destilação de Amostras de Gasolina Comercial através de FTIR-ATR.

Melissa Umata Lucato* (PG), Celso Ulysses Davanzo* (PQ)

Instituto de Química - UNICAMP – CP 6154 – CEP 13084-971 – Campinas. E-mail: celso@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: algoritmo genético, gasolina, FTIR

Introdução

A volatilidade adequada da gasolina está relacionada com a presença de hidrocarbonetos leves, médios e pesados em proporções corretas. Esta adequação é verificada através da curva de destilação que relaciona as temperaturas em que a gasolina é evaporada nas frações de 10%, 50%, 90% (°C) e PFE (ponto final de evaporação). O método padrão para a obtenção das temperaturas de destilação é feito em condições controladas. Além disso, exige-se uma correção para estes valores de acordo com a pressão atmosférica e perdas de amostra durante a destilação. Alternativamente, estes parâmetros podem ser estimados por métodos de Calibração Multivariada em conjunto com a técnica de FTIR-ATR, fornecendo resultados rápidos e precisos. No entanto o número excessivo de comprimentos de onda pode tornar os métodos de regressão muito demorados, além de conter informações redundantes e ruídos. Deste modo, o presente trabalho propõe a aplicação do algoritmo genético para a seleção prévia de comprimento de onda utilizados no método MLR para a previsão de temperaturas de destilação da gasolina. O método PLS também foi aplicado para fins comparativos.

Resultados e Discussão

Os espectros de 600 amostras de gasolina comercial foram obtidos na região do infravermelho médio (4000-650 cm^{-1}). Utilizou-se a técnica ATR (acessório circle cell[®] com cristal de ZnSe) em um espectrofotômetro BOMEM MB-100, com resolução de 4 cm^{-1} e 128 varreduras.

Foram utilizados para o tratamento dos dados os programas Unscrambler 7.5 e Matlab 6.1. Modelos de calibração PLS1 e MLR foram construídos para a previsão das temperaturas de destilação (10 e 90% de destilado) e do ponto final de ebulição (PFE). Como referência, foram empregados os procedimentos descritos pela norma NBR 9619.

Como pré-tratamento, os dados foram centrados na média e os espectros foram submetidos a 1ª derivada com alisamento Savitzky-Golay (mostrados na Figura 1). O algoritmo genético foi aplicado nas seguintes condições: população de 250 indivíduos, 100 gerações, cruzamento de 60% e mutação de 10%.

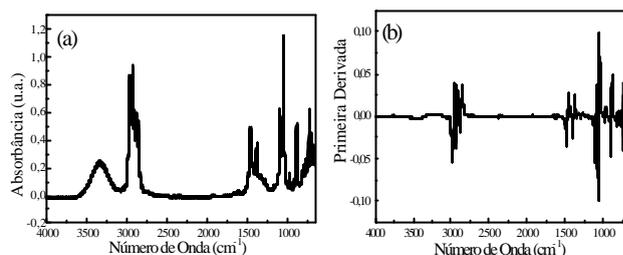


Figura 1. (a) Espectros originais. (b) Espectros em 1ª Derivada com Alisamento Savitzky- Golay.

Os modelos PLS e MLR foram validados por conjunto externo e os resultados são mostrados abaixo:

Tabela 1. Resultados Calibração Multivariada

	Modelo	F	RMSEP	REPR.	R	NV
T10°C	PLS	3	1,4377	6,8°C	0,9625	718
	MLR	-	1,3766		0,9556	32
T90°C	PLS	8	3,9287	8,4°C	0,8974	718
	MLR	-	3,8442		0,9035	37
PFE°C	PLS	3	2,5369	10,5°C	0,8384	718
	MLR	-	2,9263		0,8364	33

* (F) número de fatores PLS. (R) coeficiente de correlação. (NV) número de variáveis independentes. (RMSEP) Erro Médio Quadrático de Previsão. (REPR.) reprodutibilidade do método padrão.

Através da aplicação do Algoritmo Genético (AG) foi possível reduzir o número de variáveis e deste modo, aplicá-las ao método MLR, sem grandes alterações nos valores RMSEP. Adicionalmente, este método de regressão é mais simples que o PLS. Para as temperaturas de T50% e T90% houve diminuição de RMSEP com a utilização dos modelos MLR/AG.

Conclusões

Através deste trabalho foi possível concluir que o método FTIR-ATR em conjunto com métodos multivariados e seleção de variáveis AG pode ser aplicado satisfatoriamente na determinação das temperaturas de destilação da gasolina, uma vez que os valores de RMSEP mostraram-se inferiores aos da reprodutibilidade do método padrão (ASTM).

Agradecimentos

CNPq, FINEP, CETPETRO