

Utilização de Método Quimiométrico SIMCA de Reconhecimento de Padrão em Perfis Espectrais de RMN ^1H para Avaliação da Qualidade de Gasolinas Comerciais Brasileiras.

Danilo L. Flumignan (PG), Tainara R.M. Rigo (IC), Fabrício O. Ferreira (PG), José E. de Oliveira (PQ).

CEMPEQC – Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Petróleo e Derivados; Instituto de Química – UNESP; Rua Francisco Degni, s/n, Araraquara – SP, 14801 – 970. *danilo@iq.unesp.br

Palavras Chave: Gasolina, Quimiometria, RMN ^1H .

Introdução

A gasolina é uma mistura composta de hidrocarbonetos de variadas estruturas químicas e de diferentes grupos funcionais presentes em diferentes proporções, incluindo $25 \pm 1\%$ de etanol.^{1,2} As gasolinas seguem um rígido processo de controle de qualidade, monitorado no Brasil pela Agência Nacional do Petróleo, de acordo com sua Portaria³ nº. 309, que estabelece as características de conformidades que a gasolina deve apresentar para ser comercializada. Estas características são determinadas através dos parâmetros de densidade, destilação, teor alcoólico e octanagem.

O objetivo deste trabalho foi utilizar a ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) aliado a ferramentas quimiométricas (SIMCA⁴) com o intuito de correlacionar os perfis espectrais com a qualidade obtida (conforme ou não conforme) utilizando 150 gasolinas comerciais da região Centro-Oeste do estado de São Paulo.

Resultados e Discussão

Foram analisadas 150 amostras de gasolinas representativas através das normas vigentes³, sendo destas 53% conformes e 47% não conformes. Os parâmetros físico-químicos que caracterizaram inicialmente a qualidade destas amostras foram: cor, densidade, destilação 10%, 50%, 90%, PFE, resíduo, MON, RON, IAD, benzeno, aromáticos, saturados, olefinas e AEAC. As análises espectroscópicas foram efetuadas em um RMN Varian Inova de 500 MHz a 303.1K usando uma "probe broadband" de 5 mm. O deslocamento químico O deslocamento químico foi referenciado em partes por milhão (ppm) relativo ao sinal do clorofórmio deuterado (CDCl_3) 77,0 δ utilizado como solvente e como referência interna. Os dados experimentais obtidos foram analisados através do software Pirouette 3.11 como uma matriz $32768 \times 150 \times 1$, representando as 32768 variáveis (intensidades espectrais), 150 amostras e 1 classe (qualidade). Esta matriz foi dividida em dois conjuntos: treinamento e previsão, sendo constituídos respectivamente de 100 e 50 amostras. Foi observado no conjunto de treinamento (Figura 1) a correta classificação de 94% das amostras, enquanto no conjunto de previsão (Figura 2) 86% foram corretamente classificadas de acordo com sua

qualidade. Estes percentuais foram obtidos devido as amostras classificadas de forma contraditória apresentarem resultados próximos aos limites legislados e dentro do limite de confiabilidade do método.

Figura 1. Classificação do conjunto de treinamento.

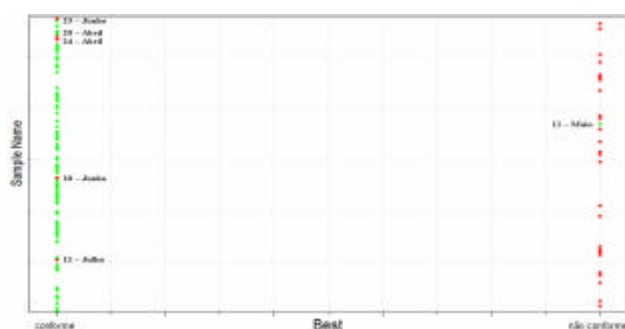
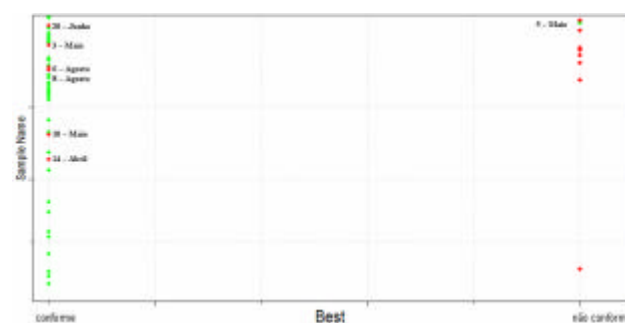


Figura 2. Classificação do conjunto de teste.



Conclusões

A análise SIMCA de reconhecimento de padrões mostrou que os perfis espectrais de RMN ^1H podem ser satisfatoriamente correlacionados com a qualidade das gasolinas comerciais brasileiras. O método proposto apresenta a vantagem de ser robusto, seletivo e de baixo custo, visto o tempo reduzido de análise e o volume reduzido de amostra.

Agradecimentos



¹ Refinaria de Gabriel Passos, Gasolina Automotiva, Petrobrás 1997.

² BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria nº. 226, D.O.U. 2002.

³ BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. Portaria nº. 309, D.O.U. 2001.

⁴ Mellinger M. Chem. Int. Lab. Systems 1987, 2, 29-36.