

Determinação da densidade de amostras de gasolina utilizando curvas de destilação e calibração multivariada PLS.

Helga Gabriela Aleme (PG), Paulo Jorge Sanches Barbeira (PQ), Letícia Malta Costa (PQ)*.

Departamento de Química, ICEx, Universidade Federal de Minas Gerais, Av. Antônio Carlos, 6627 - Pampulha, Belo Horizonte – MG CEP 31270-901. lemalta@ig.com.br

Palavras Chave: densidade, gasolina, quimiometria.

Introdução

A densidade da gasolina está relacionada à sua composição química, ou seja, a variação de aromáticos, isoparafinas, naftalenos, olefinas, oxigenados e outras substâncias¹. Embora a densidade da gasolina não tenha limites definidos pela ANP², ela é um parâmetro importante para o bom funcionamento do motor e o ensaio para sua determinação pode ser realizado pelos métodos normalizados ASTM D1298 e D4052. O objetivo deste trabalho foi determinar a densidade de amostras de gasolina utilizando curvas de destilação e calibração multivariada PLS (Partial Least Squares).

Resultados e Discussão

Na determinação da densidade foram aplicados dois tipos de normalização: T-IBP (subtração de cada ponto da curva pelo ponto inicial) e T/FBP (divisão de cada ponto da curva pelo ponto final de ebulição). Dois tipos de pré-processamento foram avaliados: centrar os dados na média ou o autoescalamento, gerando três modelos de calibração e nove modelos de validação.

Os modelos PLS foram construídos com o número de variáveis latentes associado ao maior valor de R^2_{prev} . Pela análise do gráfico das três primeiras variáveis latentes, (Figura1) notou-se a separação das amostras em duas faixas de teor alcoólico.

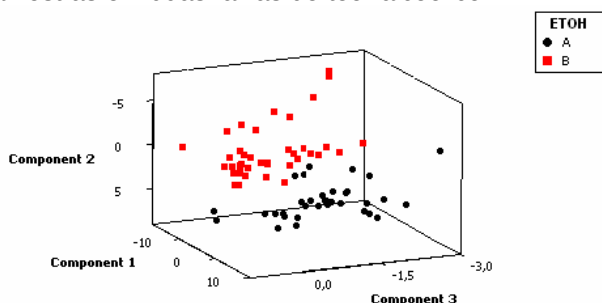


Figura 1. Separação das amostras pelo teor alcoólico (A- 19 a 22; B- 23 a 28%v/v) na determinação da densidade, pelas três primeiras componentes principais.

Para a avaliação dos desvios em cada modelo, foram calculados os valores *RMSEC* e *RMSEP* (Tabela1).

Tabela 1. Valores de *RMSEC*, *RMSEP* e R^2_{prev} dos modelos construídos na determinação da densidade da gasolina a partir das curvas de destilação.

Tipo de pré-tratamento	RMSEC	RMSEP	R^2_{prev}
T/FBP		0,001341	
T/FBP centrado média	0,001436	0,001992	0,616
T/FBP e autoescalado		0,003170	
T-IBP		0,001321	
T-IBP e centrado média	0,001240	0,003434	0,588
T-IBP e autoescalado		0,004703	
Dados		0,001105	
Dados e centrado média	0,000856	0,001846	0,706
Dados e autoescalado		0,002409	

A aplicação do teste F nos valores de *RMSEC* mostrou que os valores entre as normalizações T/FBP e TIBP são iguais. Com o teste t pode-se observar que, com exceção do conjunto “Dados”, os valores de t calculado para os pré-processamentos centralização na média e autoescalamento foram maiores que o valor de t tabelado. Assim, com os testes F e t, pôde-se concluir que o melhor método é aquele nos quais as curvas de destilação não foram normalizadas e/ou pré-processadas.

Conclusões

A determinação da densidade utilizando curvas de destilação e PLS se mostrou eficiente, produzindo baixos valores de *RMSEC* e *RMSEP*. O melhor método a ser utilizado nesta determinação foi aquele em que os dados não foram normalizados e nem pré-processados.

Agradecimentos

CAPES, FAPEMIG, LEC-UFGM, FINEP-CTPetro, ANP.

¹ Meien, O.F.; Côcco, L.C.; Yamamoto, C.I. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, **2005**, 76, 55-63.

² Portaria nº 309, 27/12/2001, Agência Nacional do Petróleo.