

## Previsão da conformidade de amostras comerciais de gasolina utilizando os métodos KNN e PLS-DA aplicados a dados de RMN de <sup>1</sup>H

Marcos R. Monteiro<sup>1</sup> (PQ), Elisangela F. Boffo<sup>2</sup> (PG), Alessandra R. P. Ambrozini<sup>1,\*</sup> (PQ), Antonio Gilberto Ferreira<sup>2</sup> (PQ). \*aambrozini@gmail.com

(1) Laboratório de Combustíveis, Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP; (2) Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear, Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP; (3) Instituto de Química, Universidade de Campinas, Campinas, SP.

Palavras Chave: gasolina, RMN, KNN, PLS-DA

### Introdução

As especificações técnicas dos combustíveis automotivos visam garantir a qualidade dos produtos comercializados, de forma a atender as necessidades para o funcionamento e emissão de gases de combustão dos motores ciclo Otto. A gasolina comercializada no Brasil tem que obedecer às especificações estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP).<sup>1</sup> Entretanto, em alguns tipos de adulteração, a simples avaliação dos parâmetros físico-químicos torna difícil a determinação da não-conformidade em gasolina.<sup>2</sup> Neste sentido, a RMN de <sup>1</sup>H é uma técnica bastante útil, principalmente quando aliada à quimiometria.<sup>3</sup> Em continuação aos nossos estudos envolvendo RMN de <sup>1</sup>H e quimiometria para a determinação da qualidade de gasolinas automotivas,<sup>3,4</sup> o presente trabalho teve como objetivo a previsão da conformidade de amostras comerciais de gasolina utilizando-se modelos de classificação KNN (*K-Nearest Neighbor*) e PLS-DA (*Partial Least Squares-Discriminant Analysis*) aplicados à dados espectrais de RMN de <sup>1</sup>H.

### Resultados e Discussão

Para a construção e validação externa dos modelos foram utilizadas as mesmas amostras de gasolina empregadas anteriormente.<sup>3</sup> A série de calibração foi constituída por 40 amostras e a de validação por 8. As 22 amostras de previsão foram adquiridas em postos revendedores de combustíveis e analisadas quanto à cor, aspecto, teor de álcool etílico anidro combustível, massa específica, perfil de destilação, MON, RON, IAD, teor de hidrocarbonetos e benzeno.<sup>1</sup> Segundo esses parâmetros físico-químicos as amostras de previsão foram divididas em conformes e não-conformes. Essas mesmas amostras foram analisadas, em triplicata, por RMN de <sup>1</sup>H, seguindo o procedimento descrito em Monteiro *et al.*<sup>3</sup> O software Pirouette (versão 4.0) foi utilizado no tratamento quimiométrico dos dados espectrais. Para ambos modelos (KNN e PLS-DA), os dados foram auto-escalados, divididos pela

norma-1 e 1<sup>a</sup> derivada foi utilizada a cada 5 pontos. O KNN foi otimizado com o uso de 3 vizinhos mais próximos e para o PLS-DA foram utilizadas 5 componentes principais e validação cruzada. Os modelos KNN e PLS-DA classificaram com 100 % de acerto as 8 amostras do conjunto de validação externa. Já para a série de previsão, o KNN errou a classificação de uma amostra conforme. A Tabela 1 mostra os resultados de previsão da conformidade das amostras de gasolina pelos dois modelos.

**Tabela 1.** Classificação das amostras de previsão pelos modelos KNN e PLS-DA.

Classe esperada	Classe prevista			
	KNN		PLS-DA	
	C	NC	C	NC
Conforme	17	1	18	0
Não-conforme	0	4	0	4

\* C = conforme; NC = não-conforme

Portanto, os resultados mostraram que os modelos KNN e PLS-DA foram bastante eficientes na identificação da conformidade das amostras de gasolina comerciais.

### Conclusões

O presente trabalho confirmou a grande aplicação da RMN e quimiometria na verificação da qualidade de gasolina automotiva. Especialmente, os modelos KNN e PLS-DA são úteis na determinação da conformidade desse produto.

### Agradecimentos

À FAPESP, CCDM-DEMa/UFSCar e CNPq pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> portaria ANP nº309, de 27/12/2001, disponível em www.anp.gov.br.

<sup>2</sup> Moreira, L. S.; d'Avila, L. A. e Azevedo, D. A. *Chromatografia* **2003**, 58, 501.

<sup>3</sup> Monteiro, M. R.; Ambrozini, A. R. P.; Lião, L. M.; Boffo, E. F.; Tavares, L. A.; Ferreira, M. M. C. e Ferreira, A. G. *Energy Fuels* **2009**, 23, 272.

<sup>4</sup> Monteiro, M. R.; Lião, L. M.; Tavares, L. A.; Boffo, E. F.; Ferreira, A. G. e Ferreira, M. M. C. *Anais da 30<sup>a</sup> RA da SBQ*, Águas de Lindóia, Brasil, **2007**; Lião, L. M.; Monteiro, M. R.; Boffo, E. F.; Tavares, L. A.; Ferreira, A. G. e Ferreira, M. M. C. *Anais do 11<sup>th</sup> Nuclear Magnetic Resonance Users Meeting*, Angra dos Reis, Brasil, **2007**.