

# Determinação do ponto de anilina de óleo diesel por espectroscopia no infravermelho próximo e máquinas de vetor de suporte

Julio Cesar L. Alves<sup>1</sup> (PG)\*, Claudete B. Henriques(PQ)<sup>2</sup>, Ronei J. Poppi<sup>1</sup> (PQ)

julio@iqm.unicamp.br

<sup>1</sup>Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas- Unicamp, Caixa Postal 6154, Campinas, SP, Brasil

<sup>2</sup>Petrobras – Refinaria de Paulínia, REPLAN, Paulínia, SP, Brasil

Palavras Chave: óleo diesel, ponto de anilina, máquina de vetor de suporte, espectroscopia no infravermelho próximo

## Introdução

O controle de qualidade na produção de óleo diesel tem sido realizado nas refinarias com a utilização de espectroscopia no infravermelho combinado com calibração multivariada utilizando o método dos mínimos quadrados parciais (PLS). Aplicações do algoritmo de máquinas de vetor de suporte (support vector machines – SVM) para obtenção de modelos de regressão e utilização em controle de qualidade demonstram um grande potencial por apresentar resultados mais eficazes que os obtidos com o PLS<sup>1-2</sup>. A construção de modelos de regressão por SVM pode ser bastante apropriada devido a possibilidade de modelar relações não lineares e com elevado poder de generalização.

Nesse trabalho explorou-se o potencial do algoritmo SVM em regressão utilizando dados de espectroscopia no infravermelho próximo (NIR). Obteve-se um modelo de calibração para o ponto de anilina, um dos parâmetros de qualidade utilizados na produção do óleo diesel, e comparou-se o resultado com o obtido com o modelo PLS.

## Resultados e Discussão

Para construção dos modelos foram obtidos espectros na região do infravermelho próximo, entre 8936 cm<sup>-1</sup> e 6444 cm<sup>-1</sup> com resolução de 2 cm<sup>-1</sup>, para 88 amostras. Obtiveram-se modelos utilizando 60 amostras de calibração e 28 amostras para previsão. O objetivo é que o RMSEP do modelo fique abaixo da reprodutibilidade estabelecida pela norma ASTM D 611, que para esse tipo de amostra é de 0,5 °C. Utilizando o algoritmo PLS, o melhor resultado foi obtido utilizando como pré-processamento dos dados a primeira derivada.

Tabela 1. Resultados dos modelos de calibração

modelo	RMSECV (°C)	RMSEP (°C)	R <sup>2</sup>
PLS	1,2531	1,0227	0,758
SVM	0,5837	0,5443	0,935

O modelo utilizou 5 variáveis latentes, que explicam 99,9 % da variância dos dados. Os resultados são mostrados na tabela 1. O melhor modelo obtido com o SVM, com as mesmas amostras de calibração e validação e o mesmo pré-processamento, foi utilizando uma função kernel polinomial.

33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Uma otimização paramétrica foi realizada utilizando algoritmo genético para auxiliar a determinação dos parâmetros do modelo SVM.

A figura 1 ilustra o gráfico dos valores previstos pelo modelo SVM e os valores obtidos pela norma D 611. Pode-se verificar uma excelente correlação entre os valores previstos e os esperados para o parâmetro anilina.

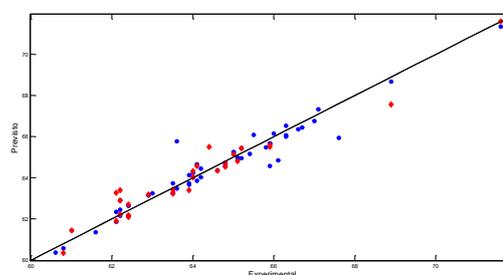


Figura 1 – Resultados do modelo SVM (●) são as amostras de calibração e (◊) são as amostras de validação.

## Conclusões

A utilização do modelo de regressão baseado no algoritmo SVM proporcionou a obtenção de excelentes resultados na previsão do ponto de anilina das amostras de diesel. Com esse modelo, o RMSEP obteve uma melhora de aproximadamente 50% em relação aos resultados do modelo PLS. Assim, torna-se possível a utilização da espectroscopia no infravermelho próximo no controle de qualidade da produção de óleo diesel, obtendo um considerável ganho de agilidade e eliminando-se a produção de resíduos de solventes orgânicos na realização desse ensaio. Novos estudos estão sendo realizados para obtenção de modelos SVM para outros parâmetros de qualidade do óleo diesel.

## Agradecimentos

CAPES

<sup>1</sup> Ustun, B.; Melssen, W. J.; Oudenhuijzen, M. e Buydens, L. M. C. *Anal. Chim. Acta.* **2005**, *544*, 292.

<sup>2</sup> Thissen, U.; Peppers, M.; Ustun, B.; Melssen, W. J. e Buydens, L. M. C. *Chemom. Intel. Lab. Syst.* **2004**, *73*, 169.