

Determinação da Relação Quantitativa Estrutura-Propriedade em Amostras de Gasolina Comerciais Brasileiras por RMN ¹³C e Regressão Multivariada (PLS)

Danilo Luiz Flumignan^{1,2} (PG)*, Nivaldo Boralle³ (PQ), José Eduardo de Oliveira¹ (PQ).

¹ 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. *dflumig@yahoo.com.br

² Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia – IFSP, Campus Avançado Matão; Rua José Bonifácio, 1176, Centro, Matão – SP, 15990 – 040.

³ Departamento de Química Orgânica; Instituto de Química – UNESP; Rua Francisco Degni, s/n, Araraquara – SP, 14801 – 970.

Palavras Chave: Gasolina Comercial, RMN 13C, Controle de Qualidade, PLS.

Introdução

As gasolinas seguem um rígido processo de controle de qualidade, monitorado no Brasil pela Agência Nacional do Petróleo, de acordo com sua Portaria¹ n°. 309, que estabelece as suas propriedades físico-químicas. Cada propriedade é, em geral, uma complicada função da composição química da gasolina, podendo ser representada por diversos tipos de correlações matemáticas. Entretanto estas correlações não estão ajustadas à gasolina brasileira, cuja composição química é modificada com a adição de AEAC. Por este motivo existe a necessidade de encontrar correlações apropriadas para a gasolina e aplicá-las para obtenção de previsões mais acuradas, com valores próximos as análises padrões ASTM ou NBR.

Este trabalho descreve a utilização inovadora de regressões por mínimos quadrados parciais (PLS)² como um método de correlação a análises espectroscópicas para previsão de algumas propriedades importantes da gasolina: curva de destilação, densidade, octanagem e composição.

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 RMN Varian Inova de 500 MHz a 303.1K usando uma "probe broadband" de 5 mm. O deslocamento químico foi referenciado em partes por milhão (ppm) relativo ao sinal do clorofórmio deuterado (CDCl₃) 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 x 150 x 1, representando as 32768 variáveis dependentes (intensidades espectrais), 150 amostras e 14 variáveis independentes (parâmetros físico-químicos), o qual

foram divididos em 100 (treinamento) e 50 amostras (previsão).

Os coeficientes de correlação para cada característica mais conveniente foram obtidos com diversos pré-processamentos e transformações dependendo da variável dependente que se estudava e os modelos de regressão construídos e gerados por PLS forneceram resultados com boa capacidade de previsão visto que os erros médios relativos para cada modelo encontrou-se próximos das faixas de incerteza de medição dos ensaios físico-químicos (Tabela 1).

Parâmetros Físico-Químicos	Modelo PLS-RMN ¹³ C		Método Oficial	
	RMSEC	RMSEP	r	R
Teor de Álcool	0,8	5,9	1	2
Massa Específica	0,0002	0,0009	0,0001	0,0005
Destilação				
10% evaporado (T10)	1,0	6,2	3,3	6,8
50% evaporado (T50)	0,5	9,6	7,3	19,0
90% evaporado (T90)	1,5	3,2	1,4	2,7
PFE	13,4	3,5	10,5	19,5
Resíduo	0,5	-	-	0,9
Octanagem				
MON	1,9	1,3	0,4	1,0
RON	2,1	2,1	0,4	1,1
IAD	2,1	1,7	-	-
Hidrocarbonetos				
Benzeno	0,19	0,21	0,045	0,095
Saturados	8,68	9,89	1,2	3,2
Olefinas	7,87	7,54	0,9	1,7
Aromáticos	2,96	3,33	0,8	1,8

Conclusões

O modelo de regressão PLS mostrou que os perfis espectrais podem ser correlacionados com parâmetros físico-químicos que determinam 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.

Agradecimentos

Fundunesp, ANP, CNPq, CAPES e Cempeqc.

¹ Agência Nacional de Petróleo, Portaria n° 309, D.O.U. 2001.

² Geladi, P.; Kowalski, B.R. *Anal. Chim. Acta.* v. 185, p. 1-17, 1986.