



2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

CLASSIFICAÇÃO DE AMOSTRA DE GASOLINA EM RELAÇÃO A ADULTERAÇÃO POR SOLVENTE BASEADA NA ANÁLISE DE COMPONENTE PRINCIPAL (PCA) USANDO ESPECTROMETRIA FT-IR

Hilda Costa dos Santos, Leonardo Sena Gomes Teixeira

Universidade Salvador - Departamento de Engenharia e Arquitetura, Av. Cardeal da Silva,
132- Federação CEP- 40220-141, Salvador-BA E-mail: hildac69@hotmail.com

Resumo – Um método descritivo e exploratório para identificar adulteração com solvente em amostras de gasolina baseado na análise de componente principal (PCA) usando espectrometria FT-IR foi realizado. Óleo diesel, querosene, aguarrás e tiner foram os solventes adulterantes utilizados.

As amostras foram preparadas adicionando-se diferentes quantidades de solvente à amostra de gasolina tipo “A” de modo a manter o teor alcoólico em 25%. Após obtenção dos espectros de infravermelho foi feita análise de componente principal usando o programa MATLAB.

Os resultados mostraram que foi possível agrupar amostras de gasolina em diferentes grupos de acordo com o solvente utilizado. Além disso, amostras previamente analisadas no laboratório da Universidade Salvador, obedecendo a critérios de conformidade e não conformidade com as especificações vigentes no país, foram analisadas e classificadas quanto a presença ou não de solvente, além de informar qual o tipo de solvente utilizado na adulteração.

Palavras-Chave: gasolina; análise de componente principal; solvente

Abstract – A descriptive and exploratory method to identify adulteration with solvent in samples of gasoline based on the principal component analysis (PCA) using FT-IR spectroscopy was developed. Oil diesel, kerosene, turpentine spirit and thinner were the solvents tested.

The samples were added different amounts of solvent to the sample of gasoline type "A" in way to maintain the alcohol concentration in 25%. After obtaining of the spectrum of infrared was made analysis of principal component using the program MATLAB.

The results showed that it was possible to cluster samples of gasoline in different groups in agreement with the used solvent. Besides, samples previously analyzed at Universidade Salvador's laboratory, obeying conform criteria and no conform with the brazilian specifications, they were analyzed and classified as the presence or not of solvent, besides to inform which the solvent type used in the adulteration.

Keywords: gasoline; principal component analysi, solvent

1. Introdução

A prática abusiva de adulteração da gasolina foi iniciada com a abertura do mercado onde foram criadas diferentes distribuidoras agravando-se ainda mais com as facilidades introduzidas na legislação, como por exemplo, a redução do subsídio ao álcool hidratado e álcool anidro e liberação da importação de solventes, tornando seus custos significativamente inferior em relação à gasolina. Essa prática ilícita contribui para redução da qualidade da gasolina podendo influenciar tanto no desempenho do motor automotivo, como também causar danos ambientais. Além disso, afeta a economia brasileira já que ocorre perda de arrecadação para o estado (Ferreira, 1999).

Solventes tais como, querosene, aguarrás, tiner são compostos que podem ser adicionados ilegalmente à gasolina automotiva devido à fácil obtenção no mercado e ao baixo custo. Essa prática pode ser feita de modo que as especificações exigidas pela Portaria da Agência Nacional de Petróleo (Portaria nº 309, de 27 de dezembro de 2001) no país sejam obedecidas (Almeida, 2002). Portanto, este trabalho tem o objetivo de classificar e agrupar amostras de gasolina que contenham esses solventes em sua composição discriminando amostras de gasolina adulteradas. Além da adulteração com esses solventes, foi avaliada também a contaminação da gasolina com o óleo diesel.

Com a crescente sofisticação das técnicas instrumentais e análise química, impulsionada pela invasão de microprocessadores e microcomputadores no laboratório, técnicas de tratamentos de dados mais complexas do ponto de vista matemático e estatístico tornaram-se necessárias (Beebe, Kowalski, 1987).

A análise de dados é uma parte essencial em todo experimento, sendo univariada quando somente uma variável é medida sistematicamente para várias amostras. Há muito tempo a estatística univariada vem sendo aplicada a problemas químicos, mas a sua utilização tornou-se limitada. Nas últimas décadas, a análise multivariada foi introduzida no tratamento de dados químicos, ganhando rapidamente popularidade e dando origem a uma nova disciplina, batizada de *Quimiometria*. O modelo estatístico dos métodos multivariados considera a correlação entre muitas variáveis analisadas simultaneamente, permitindo a extração de uma quantidade muito maior de informação (Sena *et al.*, 2000).

Neste artigo será apresentado um método descritivo e exploratório para identificar adulteração com solvente em amostras de gasolina baseado na análise de componente principal (PCA) usando espectrometria no infravermelho.

2. Métodos Descritivos e Exploratórios

Nas técnicas de reconhecimento de padrões as amostras podem ser classificadas de acordo com uma propriedade específica usando medida indiretas (Ex: espectro de NIR) relacionadas a propriedades de interesse (Ex: tipo de gasolina). Uma relação empírica ou regra de classificação pode ser desenvolvida para um conjunto de amostras para as quais a propriedade de interesse é conhecida (conjunto de treinamento). O conjunto de medidas que descreve cada amostra de determinada categoria é chamado de um padrão. Desta forma a determinação de uma propriedade de interesse que designa uma amostra para a sua respectiva categoria é chamada de reconhecimento de padrões. As relações são expressas em termos de similaridade e dissimilaridade entre os grupos de dados multivariado (Sena e colaboradores, 2000).

2.1. Análise de Componentes Principais (PCA)

A Análise dos Componentes Principais, PCA (Geladi e Kowalski, 1986) (do inglês “Principal Component Analysis”), tem por finalidade básica a redução de dados a partir de combinações lineares das variáveis originais. A PCA decompõe uma matriz de dados X (onde as m linhas são as amostras e as n colunas, as variáveis) de posto (“rank”) h , em uma soma de h matrizes de posto igual a 1, como na equação 1:

$$X = M1 + M2 + M3 + \dots + Mh \quad (1)$$

onde o posto expressa o número de vetores linearmente independentes de uma matriz. Essas novas matrizes de posto um, são produtos de vetores chamados “scores”, th , e “loadings”, ph . Estes “scores” e “loadings” podem ser calculados por um ajuste de mínimos quadrados. A operação é equivalente ao cálculo de autovetores e autovalores de uma matriz pela Decomposição em Valores Singulares (SVD, “Singular Value Decomposition”). A equação pode ser representada na forma vetorial,

$$X = t1 p'1 + t2 p'2 + \dots + th p'h \quad (2)$$

na forma matricial,

$$X = TP' \quad (3)$$

As novas variáveis, as PCs, são ortogonais entre si, e portanto, não correlacionadas. Normalmente, as primeiras PCs explicam a maior parte da variância total contida nos dados e podem ser usadas para representa-los.

2.2. Aplicações de Métodos Exploratórios em Análise de Gasolina

Análise de componente principal reduz a dimensionalidade do conjunto de dados retendo simultaneamente a informação presente nos dados. Neste método, para o agrupamento dos dados efetua-se a projeção destes de um espaço multidimensional para um espaço de menor projeção. Desta forma dados complexos são transformados de forma que as informações mais importantes e relevantes se tornem óbvias. Neste espaço de menor dimensão, a visualização dos dados pode revelar agrupamentos de amostras, tendências e outliers. Nesta visualização se pode observar as relações entre as amostras (scores) e as relações entre as variáveis (loadings). Na análise de gasolina as amostras podem ser classificadas de acordo com uma propriedade específica usando medida indiretas, como por exemplo, espectro de NIR, onde cada comprimento de onda representa uma variável que é relacionada a propriedades de interesse (Ex: tipo de gasolina).

3. Materiais e Método

As amostras foram preparadas a partir de gasolina tipo “A”, álcool anidro, querosene, óleo diesel, aguarrás, tiner, todos comerciais. Foram adicionadas diferentes quantidades dos solventes e do óleo diesel às amostras de gasolina tipo “A” de modo a manter o teor alcoólico em 25%. As tabelas 1, 2, 3 e 4 mostram a composição dessas amostras.

Tabela 1. Teor de tiner adicionado à gasolina

Amostra	Concentração (%)
1	10
2	15
3	20

Tabela 2. Teor de querosene adicionado à gasolina

Amostra	Concentração (%)
4	10
5	15
6	20
7	25
8	30
9	35
10	40
11	45
12	50
13	55

Tabela 3. Teor de diesel adicionado à gasolina

Amostra	Concentração (%)
14	10
15	15
16	20
17	25

Tabela 4. Teor de aguarrás adicionado à gasolina

Amostra	Concentração (%)
18	5
19	10
20	20
21	25
22	30
23	35
24	40
25	45
26	50
27	55
28	60

Para a análise multivariada foram utilizadas também amostras coletadas aleatoriamente em diferentes postos revendedores de combustível de Salvador. Conforme pode ser observado na tabela 5, utilizou-se quatro amostras dentro das especificações da ANP (Agência Nacional de Petróleo) e quatro não conformes previamente analisadas pelo laboratório da UNIFACS.

Tabela 5. Amostra coletadas em postos revendedores de combustível

	Amostras
Não conforme as especificações	29, 30, 31 e 32
Conforme as especificações	33, 34, 35 e 36

Foram também preparadas amostras tipo “C” utilizando gasolina tipo “A” de diferentes produtores (amostras 37 a 44).

3.2. Característica Físico-química dos solventes

O óleo diesel é um líquido mais viscoso que a gasolina, de cor que varia do amarelo ao marrom, com uma faixa de pontos de ebulição variando entre 150°C e 370°C e cadeia carbônica entre doze e vinte átomos de carbonos. O querosene é um intermediário entre gasolina e óleo diesel no qual predominam hidrocarbonetos parafínicos, com ponto de ebulição que varia de 150°C a 300°C, contendo de nove a dezesseis átomos de carbono. A aguarrás mineral é também conhecida como essência de terebentina. Este solvente é uma nafta constituída por uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos com faixa de destilação entre 170°C e 210°C. Incolor, não corrosivo, quimicamente estável,

caracterizando-se por ponto de fulgor elevado e secagem lenta. As especificações desse solvente limitam sua densidade 20/4°C na faixa de 0,760 a 0,768 e ponto de fulgor mínimo em 38°C. O solvente tiner (do inglês thinner) é um solvente que se adiciona à tinta com o intuito de torná-la menos viscosa. Este solvente é geralmente um líquido incolor, inflamável, de rápida evaporação, com vapores invisíveis, ponto de fulgor elevado e forte odor característico. Além disso, esse solvente, composto basicamente de hidrocarbonetos aromáticos e álcoois, podem conter ainda outras substâncias, como acetatos, cetonas e glicóis, mas não contém benzeno e nem produtos clorados. .

3.3. Instrumentação

O equipamento empregado na obtenção dos espectros foi um analisador FT-IR portátil de gasolina – IROX 2000 (Grabner Instruments). Após obtenção dos espectros de infravermelho foi feita análise de componente principal usando o programa MATLAB.

4. Discussão dos Resultados

A análise multivariada foi feita a partir da compressão de dados por combinações lineares das variáveis originadas pelos espectros do infravermelho próximos individuais de cada amostra. Desta forma, as variáveis originais foram transformadas em novas variáveis chamadas componentes principais (PC). Pelos resultados apresentados pela PCA mostrados na tabela 6 pode-se observar que 5 PCs são suficientes para explicar 98,92% da variância nos dados no total de 44 PCs fornecidos pelo programa MATLAB.

Tabela 6. Resultado PCA

Número de Componente Principal	Covariância (X)	Variância Capturada (%)	Variância Capturada Total (%)
1	8,57	80,22	80,22
2	$9,73 \times 10^{-1}$	9,11	89,33
3	$4,47 \times 10^{-1}$	4,19	93,51
4	$3,42 \times 10^{-1}$	3,20	98,03
5	$1,40 \times 10^{-1}$	1,31	98,92

A fig. 1 mostra o gráfico dos scores (PC1 x PC5) onde se pode observar cinco grupos bem distintos (um para cada categoria) evidenciando que as amostras tipo “C” preparadas a partir da gasolina tipo “A” de diferentes produtores foram separadas das amostras contendo solvente. Além disso, foi possível a separação das amostras contendo solvente nas diversas categorias. Desta forma se pode classificar as amostras previamente analisadas pelo laboratório da UNIFACS segundo as especificações exigidas pelas leis vigentes como amostras não conformes (29, 30, 31 e 32) e amostras conformes (33, 34, 35 e 36). Com os resultados apresentados observa-se que as amostras não conformes 29 e 32 não pertencem ao grupo da gasolina tipo “C” especificadas e portanto são amostras adulteradas. Não foi discriminado qual os solventes utilizados na adulteração podendo inclusive se tratar de amostras adulteradas com misturas de solventes. Para as amostras 30 e 31 além da confirmação da não conformidade foi possível distinguir o solvente usado (querosene). Das amostras ditas conformes, as 34, 35 e 36 foram classificadas segundo a categoria das amostras gasolina tipo “C” confirmando a não adulteração, porém a amostra 33, que obedeceu as especificações da ANP (Agência Nacional de Petróleo), ficou classificada como gasolina adulterada, ficando, inclusive, na categoria das amostras que utilizam querosene na composição, mostrando assim a possibilidade de se obter amostras de gasolina que obedecem as especificações brasileira mas no entanto estão adulteradas.

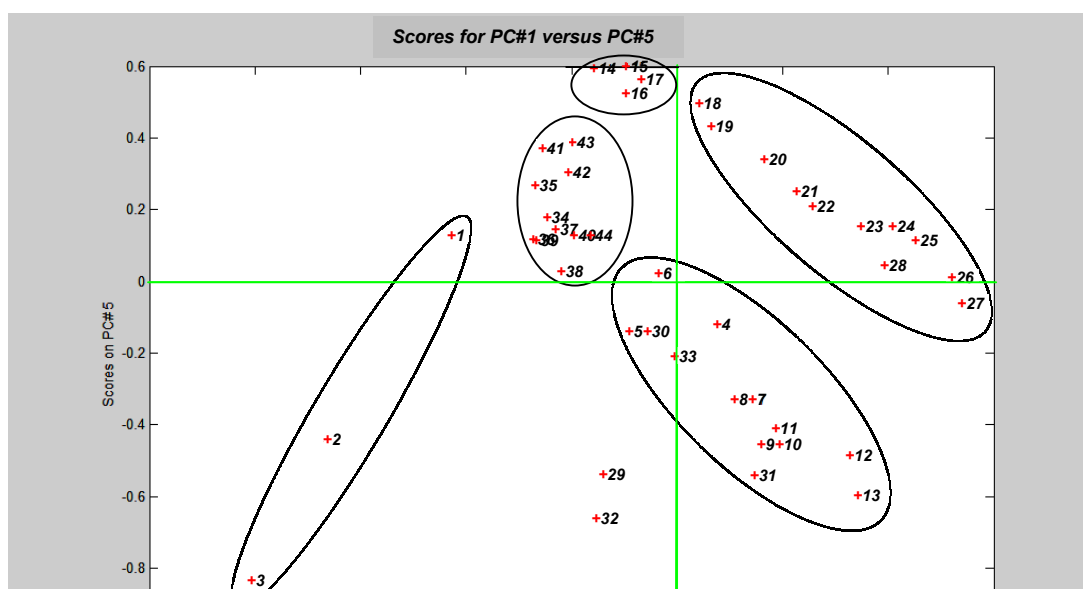


Figura 1. Gráfico dos scores obtido após PCA dos dados relacionados para as amostras de gasolina tipo “C” e dos dados da tabela 1,2,3,4 e 5

5. Conclusão

Os resultados mostraram que é possível a classificação de amostras adulteradas com solventes utilizando análise multivariada em diferentes categorias a depender do solvente utilizado na adulteração.

Amostras de gasolina especificada podem conter solvente em sua composição entretanto a análise multivariada desenvolvida pode classificar estas amostras.

Solventes distintos dos abordados neste trabalho, que apresentem viabilidade na adulteração, devem ser investigados, adicionalmente deve se fazer um estudo também com mistura de solventes.

6. Agradecimentos

Este trabalho foi financiado pela FINEP/CTPETRO e CNPq. Os autores agradecem a TRANSPETRO e BRASKEN pelo fornecimento da gasolina tipo “A”.

7. Referências

- ALMEIDA, S.Q. Estudo do efeito da adição de solventes nos parâmetros físico-químicos que caracterizam a qualidade da gasolina automotiva. Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Salvador. Novembro, 2002.
- BEEBE, K. R.; KOWALSKI, B. R. An Introdução to multivariate Calibration and Analysis. v. 59, n. 17, p. 1007 A, 1987.
- FERREIRA, R. N. Na trilha do Sucesso: Uma História da Revenda de Combustíveis. Brasília. 1999.
- BRASIL. Portaria nº 309, de 28 de dezembro de 2001.
- GELADI, P.; KOWALSKI, B. R. Partial Least-Squares Regression: A tutorial. Anal. Chim. Acta, v. 185, n.1 , p. 1-17, 1986.
- SENA, M. M.; POPPI, R. J.; FRIGHETTO, R. T. S.; VALARINI, P. J. Avaliação do Uso de Métodos Quimiométricos em Análise de Solos. Quim. Nova, v. 23, n. 4, p. 547-556, 2000.