

DISCRIMINAÇÃO GEOGRÁFICA DE GASOLINAS COMERCIAIS ATRAVÉS DA ANÁLISE EXPLORATÓRIA DOS PERFIS ESPECTRAIS DE RMN ^1H .

Tainara Rodrigues Maia Rigo, Danilo Luiz Flumignan, Fabrício de Oliveira Ferreira, Aristeu Gomes Tininis, José Eduardo de Oliveira – Sub-Área: Química – Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Petróleo e Derivados, CEMPEQC – Departamento de Química Orgânica – Instituto de Química – Campus de Araraquara.

A gasolina é uma mistura complexa de hidrocarbonetos voláteis e inflamáveis derivados do petróleo, sendo constituída por composto que apresentam entre C_4 e C_{12} átomos de carbono e pontos de ebulição variando entre 30 e 225 °C. No Brasil, de acordo com a portaria nº 309 - 2001 da Agência Nacional do Petróleo - ANP, a gasolina é classificada em A (isenta de conteúdo oxigenado) e C (adicionada de $25 \pm 1\%$ de álcool etílico anidro combustível - AEAC, conforme Portaria nº 266 - 2002 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento - MAPA)^{1,2}. Desde o ano 2000, a ANP estabeleceu os requisitos a serem atendidos pelas centrais de matérias-primas petroquímicas para o exercício das atividades de produção, transporte e comercialização de gasolina tipo A.³ A partir desta data não só as refinarias poderiam produzir gasolinas, como também as centrais petroquímicas poderiam obter autorização junto a ANP para produção deste combustível. Sendo uma mistura de hidrocarbonetos, a sua composição final dependerá do processo petroquímico usado para a produção do combustível e/ou das diferentes correntes petroquímicas usadas na sua elaboração. Estas diferenças exercem grande influência em seu perfil espectral. Neste novo cenário, trabalhos técnicos a respeito do processamento, transformação e mistura de cargas de refino e de diferentes correntes petroquímicas usadas na produção do combustível tem ganhado especial atenção.^{4,6} Este trabalho descreve a utilização da análise de componentes principais - ACP⁷ na diferenciação dos perfis espectroscópicos, e a obtenção de um método qualitativo para discriminação das regiões geográficas de comercialização.

A coleta das amostras foi feita diretamente da bomba dos postos revendedores de combustível, sendo armazenadas em recipientes apropriados e transportados sob condições adequadas por veículos especialmente preparados. Foram analisadas 72 amostras de gasolinas comerciais comuns e aditivadas provenientes de diferentes regiões e classificadas previamente como conforme e não-conforme, segundo as seguintes especificações regulamentadas pela Portaria nº 309 da ANP: cor, densidade (ASTM D4052), % de AEAC (NBR 13992), destilação (ASTM D86 - 10%, 50%, 90%, PFE, resíduo) e por aparelho portátil de infravermelho - MON, RON, IAD, benzeno (ASTM D6277), aromáticos, parafinas, olefinas, % de AEAC (ASTM D5845). Os equipamentos utilizados nestas análises foram: na análise de infravermelho foi utilizado o espectrômetro FTIR IROX2000 da Grabner Instruments v.2.02; na análise de densidade foi utilizado um densímetro automático Anton Paar DMA 4500 v.4.600.b. e nas destilações foram utilizados destiladores automáticos Normalab NDI 440 v.1.70C. Das 72 amostras analisadas 21 são provenientes de postos revendedores de derivados do petróleo (postos de combustíveis) da região Sudeste, 18 do Nordeste, 15 do Norte, 10 do Centro-Oeste e 8 do Sul. As análises espectroscópicas foram conduzidas em um espectrômetro de RMN VARIAN INOVA 500 MHz a 303,1K usando "probe broadband" de 5mm. O banco de dados obtido foi analisado com o software Pirouette, usando uma matriz 26713 x 72 x 1, representando as 26713 variáveis, as 72 amostras e as cinco regiões geográficas de comercialização. As variáveis foram auto-escaladas e submetidas à transformação logarítmica, sendo realizada seleção para melhor discriminação das regiões. A seleção removeu as faixas espectrais de baixa discriminação aumentando o poder de classificação.

A fim de ilustrar a complexidade do sistema investigado, espectros típicos de amostras provenientes de cada região avaliada são apresentados na Figura 1, da qual se pode ver a alta similaridade entre os perfis espectroscópicos. Claramente, uma inspeção visual destes perfis não será eficiente na identificação da origem geográfica das amostras. Sendo assim uma tentativa de distinguir estas regiões requer a aplicação de uma técnica quimiométrica de classificação e uma

quantidade alta de variáveis (intensidades espectroscópicas). A análise de componentes principais foi aplicada e revelou cinco clusters distintos de acordo com a região geográfica de origem.

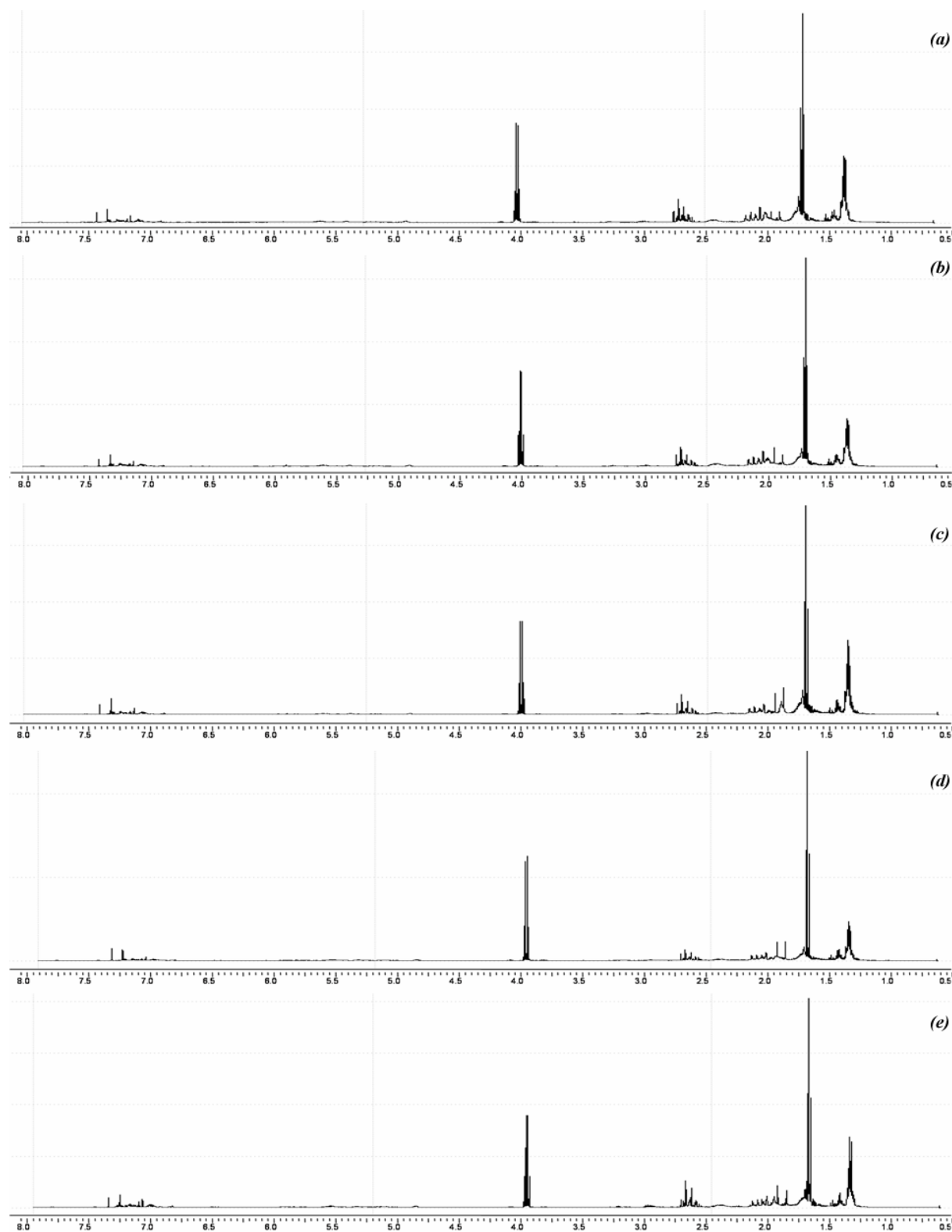


Figura 1. Espectros típicos de RMN ^1H (500MHz in CDCl_3) de amostras de gasolinas comerciais provenientes das diferentes regiões: (a) Sudeste, (b) Nordeste, (c) Norte, (d) Centro-Oeste, e (e) Sul.

A análise de componentes principais classificou cinco conjuntos claramente distintos de acordo com a origem comercial da região (Figura 2), sendo que 88,8% da variância total foram descritas pelas duas primeiras componentes principais como segue: o grupo superior de amostras do norte (cor cinza) é discriminado claramente dos outros, exceto das amostras da região sul (cor azul) onde há uma leve sobreposição entre algumas amostras. As amostras do nordeste (cor rósea) encontram-se vagamente dispersas, porém claramente separadas dos outros conjuntos. Já em relação as amostras provenientes das regiões sudeste (cor verde) e centro-oeste (cor vermelha) verificamos uma relevante sobreposição entre os conjuntos. Este fato é possível, pois não existem refinarias na região centro-oeste e as gasolinas comercializadas por esta região são provavelmente provenientes de refinarias localizadas na região sudeste, visto que estas refinarias são as mais próximas geograficamente, aumentando assim a viabilidade econômica na sua aquisição.

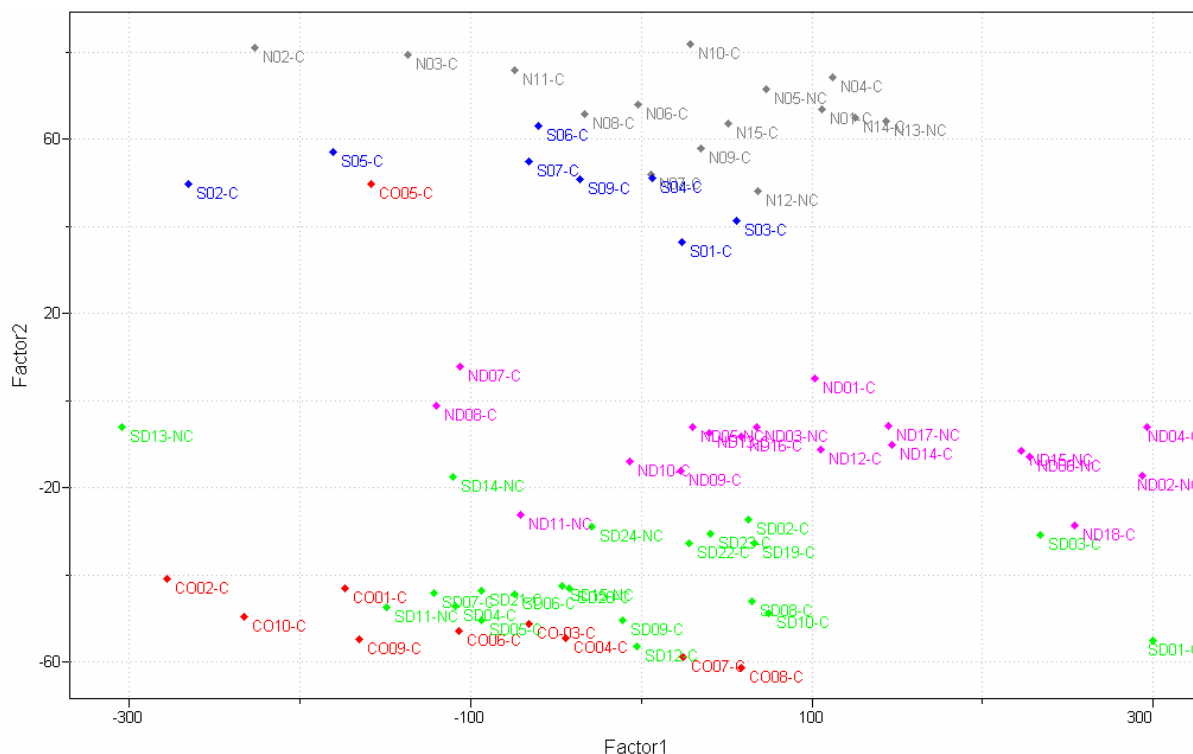


Figura 2. Escore das amostras de gasolinas comerciais provenientes das diferentes regiões descrito pelas CP1xCP2. Note: SD - Sudeste, ND - Nordeste, N - Norte, CO - Centro-Oeste, e S - Sul.

De acordo com os resultados, a análise exploratória de dados claramente mostrou que os perfis espectroscópicos acoplados a ferramentas quimiométricas apresentam uma grande vantagem em diferenciar amostras comerciais de gasolinas de acordo com a suas origens geográficas. A vantagem deste método está no tempo reduzido de análise, do volume reduzido de amostra e da amostra não necessitar de pré-tratamento.

1. BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. **Portaria nº 309**, D.O.U. 2001.
2. BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Portaria nº 226**, D.O.U. 2002.
3. BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. **Portaria nº 56**, D.O.U. 2000.
4. Rebouças, M. V.; Gomes, A. T.; Teixeira, L. S. G., *2º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo & Gás*, Rio de Janeiro - RJ, **2003**.
5. Tamanqueira, J. B.; Dias, J. C. M.; Gonçalves, F. T. T.; Landau, L.; Azevedo, D. A., *10th International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry*, Águas de Lindóia - SP, **2006**.
6. Dias, J. C. M.; de Aguiar, P. F., *10th International Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry*, Águas de Lindóia - SP, **2006**.
7. Geladi P.; Kowalski B.R. *Anal. Chim. Acta* **1986**, 185, 1-17.