

APLICAÇÃO DE REDES NEURAS ARTIFICIAIS NA IDENTIFICAÇÃO DE GASOLINAS ADULTERADAS COMERCIALIZADAS NA REGIÃO DE LONDRINA – PARANÁ

Dionísio Borsato*, Ivanira Moreira, Marcelo Medre Nobrega, Mariete Barbosa Moreira e Gabriel Henrique Dias

Departamento de Química, Universidade Estadual de Londrina, CP 6001, 86051-990 Londrina - PR, Brasil

Rui Sérgio dos Santos Ferreira da Silva

Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, CP 6001, 86051-990 Londrina - PR, Brasil

Evandro Bona

Coordenação de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Campo Mourão, CP 271, 87301-006 Campo Mourão – PR, Brasil

Recebido em 30/10/08; aceito em 25/5/09; publicado na web em 10/11/09

APPLICATION OF ARTIFICIAL NEURAL NETWORKS IN THE IDENTIFICATION OF TAMPERED GASOLINE COMMERCIALIZED IN THE REGION OF LONDRINA – PARANÁ. The multilayer perceptron network was used to classify the gasoline. The main parameters used in the classification were established by the Ordinance nº 309 of the Agência Nacional do Petróleo, but without informing the network the legal limits of these parameters. The network used had 10 neurons in a single hidden layer, learning rate of 0.04 and 250 training epochs. The application of artificial neural network served classify 100% of the commercialized gas in the region of Londrina-PR and to identify the tampered gasoline even those suspected of tampering.

Keywords: multilayer perceptron; tampered gasoline; distillation analysis.

INTRODUÇÃO

A gasolina automotiva é um combustível derivado do petróleo, de composição complexa, constituída basicamente por hidrocarbonetos saturados, olefínicos e aromáticos e, em menor quantidade, por substâncias cuja fórmula química contém átomos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais que conferem certo grau de instabilidade ao produto.¹ A gasolina apresenta hidrocarbonetos contendo de 5 a 13 átomos de carbono, com pontos de ebulição entre 35 e 220 °C, própria para utilização em motores de combustão interna com ignição por centelha. As gasolinas fornecidas pelas refinarias brasileiras são misturas criteriosas de destilados de diversas origens e, por força da legislação brasileira, a gasolina automotiva pode ser incorporada de álcool etílico que, dentro de certos limites, promove o aumento do poder antidetonante.¹ A Portaria nº 309, de 27/12/2001,² da Agência Nacional de Petróleo, estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto. O Regulamento Técnico nº 5 de 2001, contido na Portaria nº 309, estabelece as especificações para o ensaio de destilação da gasolina (10, 50 e 90% de evaporado, ponto final de ebulição e resíduo máximo), a massa específica a 20 °C e o teor de álcool.²

Muitos solventes são utilizados para adulterar, de forma fraudulenta, a gasolina C, porém o solvente de borracha, que é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, é o mais utilizado para esse fim. Ele evapora sem deixar resíduos oleosos e apresenta hidrocarbonetos que se encontram naturalmente na gasolina, pois, também é um derivado do petróleo com faixa de destilação intermediária à faixa de destilação apresentada pela gasolina.¹

As redes neurais artificiais (RNA) são um conjunto de técnicas baseadas em princípios estatísticos, não tão convencionais, que vêm crescentemente ganhando espaço no reconhecimento e classificação de padrões.^{3,4} As RNA são extremamente versáteis

para realizar o mapeamento de relações complexas e não lineares entre múltiplas variáveis de entrada e saída. A construção de regras de classificação baseadas apenas nos dados disponíveis, sem a imposição de um modelo a priori, é outro atrativo da técnica.⁵ Entre as desvantagens da metodologia citam-se: a necessidade de uma grande quantidade de dados de treinamento;³ dificuldade na escolha dos dados de treinamento e do tipo de rede mais adequado ao problema;⁶ variabilidade dos resultados devido à inicialização e amostragem.⁷ Porém, vários trabalhos vêm apresentando propostas promissoras para solucionar ou amenizar as desvantagens associadas às RNA.⁸⁻¹⁰

As redes do tipo perceptron de múltiplas camadas (MLP) têm sido aplicadas com sucesso para resolver diversos tipos de problemas de cunho geral, tais como aproximação, classificação, categorização e predição.¹¹ Tal flexibilidade, fez com que este tipo de rede fosse aplicada numa vasta gama de áreas, com destaque para controle de processos, previsão do tempo, processamento de sinais, reconhecimento de fala, tratamento de resíduos, engenharia de cerâmicas, detecção de incêndios, mercado financeiro e até mesmo como suporte ao diagnóstico médico.¹¹⁻¹⁴ Seu treinamento é realizado de forma supervisionada através do consagrado algoritmo de retropropagação de erro, o qual é baseado na regra de aprendizagem por correção de erro.¹⁵ Basicamente, a aprendizagem por retropropagação consiste em dois passos através das diferentes camadas da rede: um passo para frente, a propagação, e um passo para trás, a retropropagação. Especificamente, a resposta real da rede é subtraída de uma resposta desejada (alvo) para produzir um sinal de erro. Este sinal de erro é então propagado para trás através da rede, ajustando os pesos sinápticos de modo a fazer com que a resposta real da rede se mova para mais perto da resposta desejada.^{11,16,17}

Com base nos limites estabelecidos pela Portaria nº 309 da ANP,² foi testada a aplicação de redes neurais artificiais do tipo perceptron de múltiplas camadas, para a classificação de gasolinas em A, C e C adulterada e, ainda com base nas respostas da rede, estabelecer as características das gasolinas comercializadas na região de Londrina.

*e-mail: dborsato@uel.br

PARTE EXPERIMENTAL

Amostras de gasolina

As 30 amostras de gasolina A, 480 de C e 11 de gasolina C adulteradas, comercializadas na região de Londrina-PR, durante o período compreendido entre janeiro de 2007 a março de 2008, juntamente com as 10 amostras de gasolina C adulteradas, porém dentro das normas da ANP, produzidas no Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis, da Universidade Estadual de Londrina, foram submetidas a ensaio de destilação, determinação da massa específica a 20 °C e determinação do teor de álcool etílico. Os valores da massa específica, do teor de álcool, das temperaturas da primeira gota e dos 10, 50 e 90% evaporados, do ponto final e o teor de resíduo foram tabelados e analisados de acordo com as normas estabelecidas pela Portaria nº 309, de 27 de dezembro de 2001, da Agência Nacional de Petróleo.

Gasolinas adulteradas

As 11 amostras que não atenderam às especificações estabelecidas pela norma da ANP,² e aquelas produzidas no Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis, com teor de solvente de borracha variando de 20 a 40% foram, num total de 21 amostras, apresentadas à rede como gasolinas adulteradas.

Ensaio de destilação da gasolina

O ensaio de destilação da gasolina foi realizado de acordo com a norma ASTM D-86.¹⁸ Este ensaio teve como objetivo avaliar as características de volatilidade e desempenho da gasolina, bem como verificar possíveis adulterações fraudulentas. O método estabelece as temperaturas máximas admissíveis para os volumes evaporados (10, 50 e 90%), bem como o ponto final de ebulição e o resíduo.

Massa específica

A determinação da massa específica da gasolina foi realizada de acordo com as normas NBR 7148.¹⁹

Teor de álcool na gasolina

A determinação do teor de álcool na gasolina foi realizada de acordo com a norma NBR 13992.²⁰

Análise cromatográfica

Foi utilizado um cromatógrafo modelo GC-17^A, marca Shimadzu, com coluna DBPetro 100 (J&W Scientific) 100% dimetilpolissiloxano com 100 m de comprimento x 0,25 mm de d. i. x 0,5 µm de espessura de filme. A temperatura do injetor *split* foi de 200 °C e a temperatura do detector de ionização de chama (DIC) foi de 250 °C. A rampa de aquecimento da coluna iniciou com 30 °C por 5 min, aquecida na razão de 2 °C/min até 50 °C e, 4 °C/min até 180 °C permanecendo por 15 min. A vazão do gás de arraste (N₂) foi de 1,0 mL/min e o volume de injeção de 2,0 µL com razão de *split* 100. Os dados foram coletados por meio do Software CLASS-CR10 Shimadzu.

Redes neurais artificiais

Foi utilizado o módulo de redes neurais artificiais do software Statistica 7.1.²¹ A ordem de entrada dos parâmetros na rede foram os valores das temperaturas da primeira gota e dos 10, 50 e 90% evaporados, do ponto final, teor de álcool etílico, massa específica e

o teor de resíduo. Antes de serem alimentadas na rede neural, todas as variáveis de entrada foram transformadas para uma escala entre 0 e 1 (minimax). Foi utilizada uma rede do tipo perceptron de múltiplas camadas contendo uma camada oculta de neurônios que apresentavam a tangente hiperbólica como função de ativação. A camada de saída continha três neurônios, um para cada tipo de gasolina, com função de ativação do tipo logística.²¹ O algoritmo de aprendizagem utilizado foi a retropropagação,¹⁵ sendo que a sequência das amostras de treinamento foi aleatorizada para cada época. A correção de pesos foi baseada na soma dos erros quadráticos³ da rede e foi realizada após a apresentação de cada exemplo de treinamento.

Processamento

Todos os resultados dos experimentos foram processados em um computador Intel Pentium Core 2 Duo de 1,83 GHz e 2,0 Gb de memória RAM.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Segundo a Portaria nº 309, no intuito de coibir eventual presença de contaminantes, o valor da temperatura para os 90% (T90) de produto evaporado não poderá ser superior a 190 °C e inferior a 145 °C e, o ponto final (Tfinal) não poderá ser superior a 220 °C para a gasolina C. Das amostras de gasolina C analisadas, 6 delas apresentaram valores de T90 inferiores a 145 °C e uma apresentou Tfinal acima de 220 °C estando, portanto, em desacordo com as normas vigentes (Figura 1S, material suplementar).

A Portaria nº 309 também estabelece o valor máximo de 65 °C para os primeiros 10% e de 80 °C para os 50% de destilado. Os resultados dos ensaios de destilação mostraram 6 amostras de gasolina C com valores 10% acima do estabelecido pela legislação vigente, porém todas as gasolinas C analisadas estavam dentro do parâmetro estabelecido para os 50% de destilado (Figuras 2S e 3S, material suplementar).

Apesar da legislação não estabelecer parâmetros para o ponto inicial da destilação sua verificação é importante para indicar possíveis adulterações por solvente de borracha, um derivado do petróleo com faixa de destilação variando de 52 a 128 °C, cujos componentes químicos retêm por forças de van der Waals os hidrocarbonetos de menor cadeia carbônica presentes naturalmente na gasolina automotiva elevando, dessa forma, a temperatura de volatilização desses componentes.

Quanto à densidade da gasolina, mesmo não existindo parâmetro na legislação, seus valores podem indicar um teor de álcool etílico acima do estabelecido pela Portaria nº 309 ainda que esse teor possa ser facilmente verificado por meio de ensaio com proveta de 100 mL, com tampa, e solução aquosa de cloreto de sódio a 10%, de acordo com a norma NBR 13992 (Figura 4S, material suplementar).

De acordo com a Portaria nº 309 da ANP o teor de álcool etílico estabelecido, no período de realização dos ensaios, era de 25%. Das amostras comercializadas como gasolina C, os ensaios do teor de álcool mostraram que apenas 5 delas estavam em desacordo com a legislação vigente (Figura 5S, material suplementar).

O ensaio de destilação de uma gasolina C e de uma gasolina adulterada com 20% de solvente de borracha, produzida no Laboratório de Pesquisa e Análise de Combustíveis da Universidade Estadual de Londrina, mostrou curvas semelhantes (Figura 6S, material suplementar) e que ambas estavam de acordo com as normas da ANP.²

As Figuras 1, 2, 3 e 4 apresentam os perfis cromatográficos de diferentes gasolinas, todos conduzidos nas mesmas condições. As Figuras 1 e 2 mostram os perfis cromatográficos do solvente de borracha e de uma gasolina A, respectivamente. Observa-se na Figura 1 que os

picos 16 com 14,81% e 17 com 12,77% são as substâncias encontradas em maior concentração no solvente de borracha. Na Figura 2 essas substâncias correspondem aos picos 34 e 36 na concentração de 2,63 e 1,24%, respectivamente.

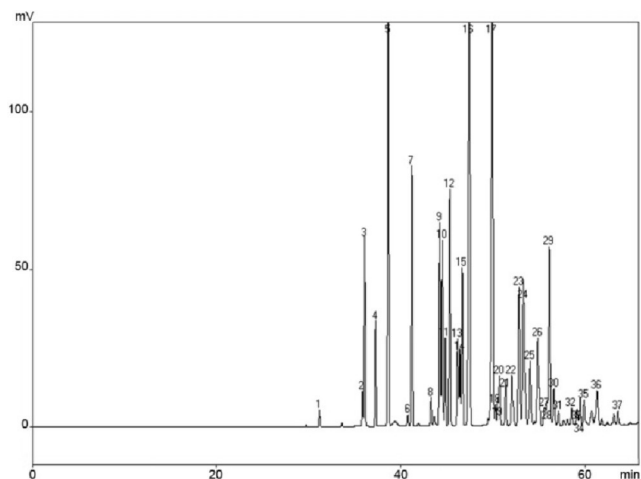


Figura 1. Perfil cromatográfico do solvente de borracha

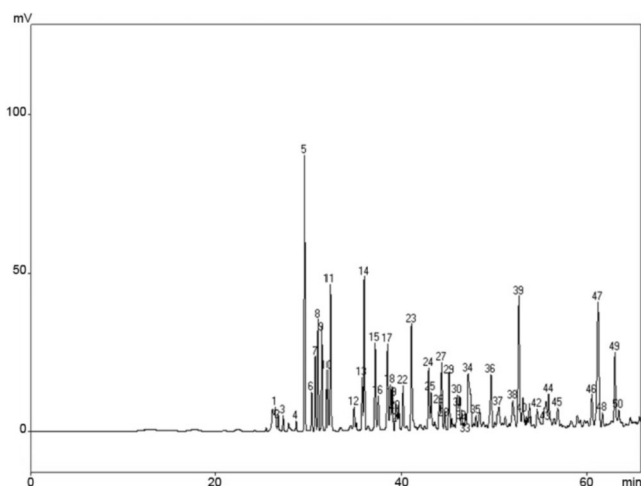


Figura 2. Perfil cromatográfico da gasolina A

As Figuras 3 e 4 apresentam os perfis cromatográficos da gasolina C contendo 25% de álcool etílico, e de uma gasolina adulterada composta de 25% de álcool etílico, 20% de solvente de borracha e 55% de gasolina A. Os dois picos anteriormente citados agora correspondem aos picos 36 e 37 com 1,38 e 1,56% de concentração, respectivamente, na gasolina C, valores menores que na gasolina A devido à adição de álcool, e pico 36 com 6,73% de concentração e 37 com 5,18% de concentração na gasolina adulterada. Portanto essas substâncias estão presentes tanto no solvente de borracha como na gasolina A, porém com diferentes concentrações, e a sua presença na gasolina não indica adulteração o que dificulta a suspeição de adição de solvente de borracha na gasolina C.

Desta forma, como os componentes do solvente de borracha já estão naturalmente presentes na gasolina A e quando adicionado nesta, em pequena proporção, torna difícil a identificação da adulteração por análise do perfil cromatográfico.

Tanto o ensaio de destilação da gasolina como a análise dos cromatogramas mostra a dificuldade na identificação das gasolinas adulteradas com até 40% de solvente de borracha, visto que os componentes do solvente já estão presentes, naturalmente, na gasolina C

comercializada no Brasil. Algumas distribuidoras mais tradicionais, com o intuito de coibir ou mesmo identificar possíveis adulterações adicionam marcadores, com concentrações definidas, nos combustíveis que comercializam.

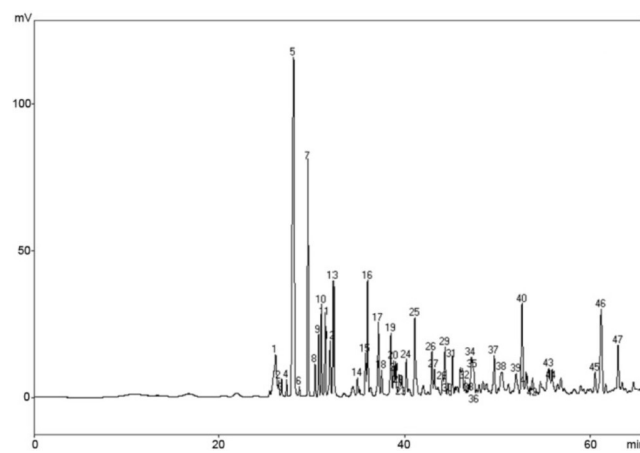


Figura 3. Perfil cromatográfico da gasolina C contendo 25% de álcool etílico

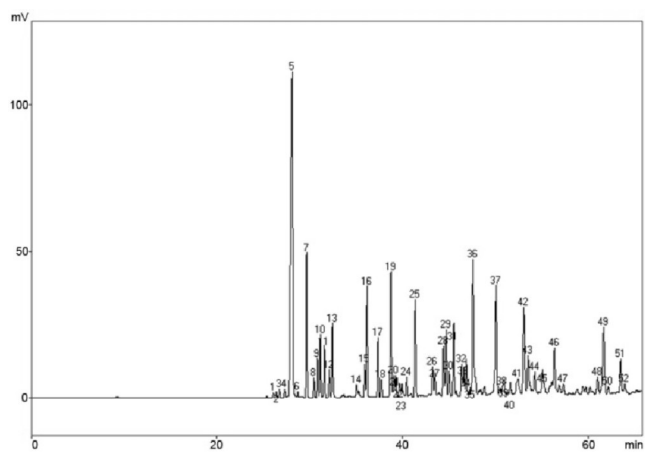


Figura 4. Perfil cromatográfico da gasolina C contendo 25% de álcool etílico, 20% de solvente de borracha e 55% de gasolina A

A análise dos resultados, levando-se em consideração as normas estabelecidas pela Portaria 309, mostrou que apenas 11 amostras estavam em desacordo e, outras 10, produzidas no Laboratório de Pesquisa e análise de Combustíveis, mesmo sendo adulteradas enquadravam-se dentro da referida norma.

Todas as gasolinas analisadas foram submetidas à classificação utilizando-se uma rede neural do tipo perceptron de múltiplas camadas.

Foi utilizada uma rede com 10 neurônios em única camada oculta, uma taxa de aprendizagem de 0,04, uma constante de momento de 0,3 e 250 épocas de treinamento. Estas características foram utilizadas porque testes realizados previamente apresentaram melhores respostas quanto à classificação das gasolinas. As amostras foram divididas em duas partes sendo que a primeira consistiu no conjunto de treinamento da rede, e foi formada com 75% das amostras de gasolinas C, A e C adulterada. O segundo grupo, chamado seleção ou teste, foi composto com 25% das amostras. Esse último conjunto teve por objetivo verificar a capacidade de generalização da rede treinada, pois para fazer a classificação, a rede aprende uma regra utilizando os exemplos de treinamento.

A rede foi alimentada com os 6 parâmetros estabelecidos pelo ensaio de destilação, com o teor de álcool etílico e o valor da massa

específica. A mesma apresentou 10 neurônios na camada oculta e a saída da primeira rede foi para a gasolina C, a segunda para a C adulterada e a terceira para a gasolina A.

Para a gasolina C, os parâmetros de entrada de maior importância foram às temperaturas do T90 e do Tfinal. Para esta resposta, os neurônios da camada oculta mais importantes foram o primeiro e o último (Figura 7S-I, material suplementar). Enquanto que, para a gasolina C adulterada, as entradas mais importantes foram as temperaturas da primeira gota e dos 10 mL evaporados, sendo que os principais neurônios da camada oculta foram os dois últimos (Figura 7S-II, material suplementar).

Para o perfil de ativação da gasolina A, as entradas mais importantes foram as temperaturas dos 50, 90 mL e final. Os principais neurônios da camada oculta foram o primeiro, o último e dois neurônios intermediários (Figura 7S-III, material suplementar).

A partir da rede treinada foi possível estipular uma ordem de importância para as variáveis de entrada.²² A temperatura dos 50 mL de evaporado foi identificada como a mais importante, para a rede neural, seguida da temperatura da primeira gota, da T90, Tfinal, teor de álcool etílico, da temperatura dos primeiros 10 mL de destilado, do resíduo e a densidade, devido à pequena variabilidade dos dados, a menos importante. As especificações estabelecidas pela agência Nacional do Petróleo não foram utilizadas para fim de treinamento da rede, isto é, não foram informadas para a rede.

Todas as amostras de gasolina C normal e gasolina A foram classificadas corretamente pela rede utilizada. Dentre todas as amostras consideradas, para efeito de treinamento da rede, como gasolina adulterada, apenas uma foi classificada como gasolina C embora, em algumas situações, ao se reinicializar o programa, esta mesma amostra foi classificada como gasolina adulterada comprovando a variabilidade dos resultados devido à inicialização e amostragem produzindo, neste caso, um acerto de 100% na identificação das adulterações. Porém, esta gasolina, apesar de apresentar características diferentes das gasolinas comercializadas na região de Londrina, no que se refere apenas ao ponto final de ebulição que resultou muito abaixo do normal, se encontrava dentro dos parâmetros de conformidade estabelecidos pela ANP.

As Figuras 5, 6 e 7 mostram a resposta da rede levando em consideração as duas variáveis classificadas como as mais importantes, isto é, a temperatura dos primeiros 50 mL e da primeira gota para os três tipos de gasolinas estudados. Pode-se observar na Figura 5 que as regiões compreendidas entre 65 e 77 °C, e 30 e 45 °C, para os primeiros 50 mL e primeira gota, respectivamente, apresentam a condição de contorno que melhor identifica a gasolina C normal.

Na Figura 6, que representa a gasolina C adulterada, a melhor resposta que identifica esta gasolina, está compreendida entre 65 e 80 °C para os primeiros 50 mL e 60 e 65 °C para a primeira gota. A análise das Figuras 5 e 6 mostra que o melhor indicativo para a rede diferenciar estes dois tipos de gasolinas é a temperatura da primeira gota do evaporado, pois pequenas variações desse parâmetro provocam maiores mudanças na resposta.

Na Figura 7, nota-se que grandes variações da temperatura da primeira gota provocam pequenas variações na resposta estudada. Porém, pequenas variações da temperatura dos primeiros 50 mL destilados provocam grandes variações na resposta tornando essa variável independente a mais importante na identificação da gasolina A pela rede, pelo menos para esses dois parâmetros estudados.

CONCLUSÕES

A aplicação da rede neural artificial do tipo MLP, para classificação de gasolinas, serviu para estabelecer as características da gasolina comercializada na região de Londrina-PR. A análise de sensibilidade das variáveis de entrada em relação à rede treinada permitiu, tam-

bém, identificar que as temperaturas para os primeiros 50 mL e da primeira gota são determinantes para identificação das gasolinas pela rede. As superfícies de resposta obtidas, usando as duas variáveis identificadas como mais importantes, demonstraram, com clareza, a diferença de comportamento das gasolinas A, C e C adulterada. Assim, a utilização de redes neurais mostrou ser uma ferramenta útil para identificar gasolinas adulteradas já que foi possível reconhecer 100% das amostras analisadas. Os parâmetros estabelecidos pela ANP não permitem identificar algumas adulterações em gasolinas e o emprego da MLP sugere uma maior abrangência dos critérios atualmente utilizados, com base em variáveis adicionais de entrada, que venham a possibilitar a suspeição de uma gasolina.

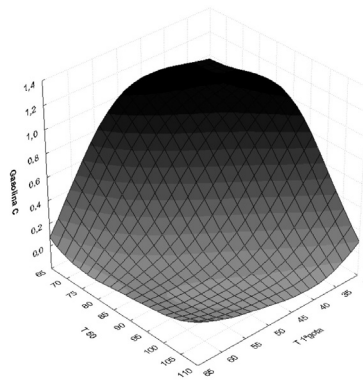


Figura 5. Superfície de resposta criada pela rede treinada para a gasolina C

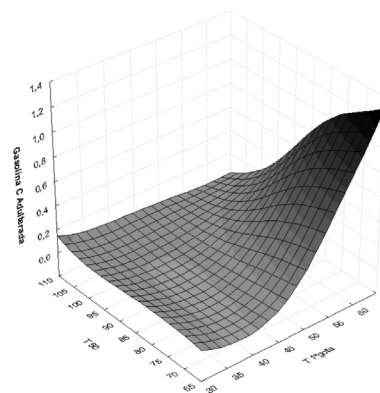


Figura 6. Superfície de resposta criada pela rede treinada para a gasolina adulterada

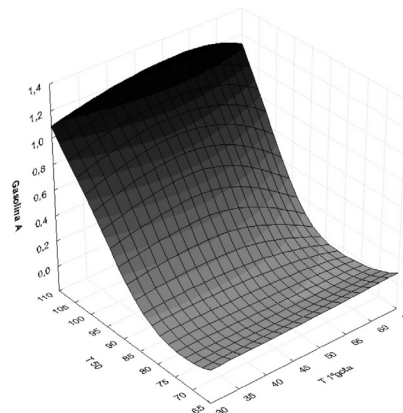


Figura 7. Superfície de resposta criada pela rede treinada para a gasolina A

MATERIAL SUPLEMENTAR

No material suplementar, disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, na forma de arquivo PDF, com acesso gratuito, encontram-se as Figuras 1S a 7S.

REFERÊNCIAS

1. Borsato, D.; Galão, O. F.; Moreira, I.; *Combustíveis Fósseis: Carvão e Petróleo*, Ed. Autores: Londrina, 2005.
2. Brasil, Portaria nº 309, de 27 de dezembro de 2001, ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis; Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas no Brasil, *Diário Oficial da União*, 28/12/2001.
3. Bishop, C. M.; *Neural Networks for Pattern Recognition*, 1ª ed., University Oxford: Oxford, 1995.
4. Werner, B.; Misra, M.; *The Am. Stat.* **1996**, *50*, 284.
5. Sablani, S. S.; *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* **2008**, *7*, 130.
6. Curry, B.; Morgan, P. H.; *Eur. J. Op. Res.* **2006**, *170*, 567.
7. Bodt, E.; Cottrell, M.; Verleysen, M.; *Neural Networks* **2002**, *15*, 967.
8. Looney, C. G.; *IEEE Trans. Know. Data Eng.* **1996**, *8*, 211.
9. Ludermir, T. B.; Yamazaki, A.; Zanchetin, C.; *IEEE Trans. neural networks* **2006**, *17*, 1452.
10. Windeatt, T.; *IEEE Trans. neural networks* **2006**, *17*, 1194.
11. Braga, A. P.; Carvalho, A. C. P. L. F.; Ludermir, T. B.; *Redes Neurais Artificiais: Teoria e Aplicações*, 1ª ed., LTC: Rio de Janeiro, 2000.
12. Mukesh, D.; *J. Chem. Educ.* **1996**, *73*, 431.
13. Azevedo, F. M.; Brasil, L. M.; Oliveira, R. C. L.; *As Redes Neurais com Aplicações em Controle e em Sistemas Especialistas*, 1ª ed., Bookstores: Florianópolis, 2000.
14. Hammond, M. H.; Riedel, C. J.; Rose-Pehrsson, S. L.; Williams, F. W.; *Chem. Intell. Lab. Syst.* **2004**, *71*, 73.
15. Haykin, S.; *Redes Neurais: princípios e práticas*, 1ª ed., Bookman: Porto Alegre, 2001.
16. Hirose, Y.; Yamashita, K.; Hijiya, S.; *Neural Networks* **1991**, *4*, 61.
17. Hiler González, J. R.; Martínez Hernando, V. J.; *Redes neuronales artificiales: fundamentos modelos y aplicaciones*, 1ª ed., Editorial Alfaomega: Madrid, 2000.
18. ASTM D-86; *Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products*, American Society for Testing Materials: Easton, 1986.
19. ABNT NBR 7148; *Determinação da massa específica, densidade relativa e API - Método do densímetro*, 2001.
20. ABNT NBR 13992; *Determinação do teor de álcool etílico anidro na gasolina*.
21. *Statística V 7.1 For Windows*; Statsoft Inc. Software, Tulsa, 2006.
22. Hunter, A.; Kennedy, L.; Henry, J.; Fergusom, I.; *Comput. Methods Prog. Biomed.* **2000**, *62*, 11.