



José Flávio Martins Cruz

CARACTERIZAÇÃO DE GASOLINAS POR ESPECTROSCOPIA FT- RAMAN

TESE DE DOUTORADO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química da PUC-Rio como parte dos requisitos parciais para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadores: Prof^a Dr^a Maria Isabel Pais da Silva e
Prof. Dr. Claudio Alberto Téllez Soto

Rio de Janeiro
Janeiro de 2003



José Flávio Martins Cruz

CARACTERIZAÇÃO DE GASOLINAS POR ESPECTROSCOPIA FT- RAMAN

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Ciências-Química pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a. Dr^a. Maria Isabel Pais da Silva
Orientadora
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Dr. Claudio Alberto Téllez Soto
Orientador
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Dr. Dilson Norio Yshikawa
Universidade Estadual de Londrina

Prof. Dr. Ruy Luiz Milidin
Departamento de Informática – PUC-Rio

Prof. Dr. Ricardo Queiroz Aurélio
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Dr. Carmen Lúcia Porto da Silveira
Departamento de Química – PUC-Rio

Ney Augusto Dumont
Coordenador Setorial de Pós-Graduação e Pesquisa
do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 31 de janeiro 2003

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e da orientadora.

José Flávio Martins Cruz

Graduou-se em Química na Faculdade de Filosofia Ciência e Letras da Universidade do Estado da Guanabara, em 1970. Especialista em Geoquímica pela Universidade Federal Fluminense, em 1993. Mestre em Química pela Universidade Católica do Rio de Janeiro, em 1998.

Ficha Catalográfica

Cruz, José Flávio Martins

Caracterização de gasolinas por espectroscopia FT-RAMAN / José Flávio Martins Cruz; orientadores: Maria Isabel Pais da Silva e Claudio Alberto Téllez Soto. – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Química, 2003.

[11], 215 f. : il. ; 30 cm

Tese (doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

1. Química – Teses. 2. Espectroscopia Raman. 3. Petróleo. 4. Gasolina. 5. Mínimos quadrados parciais. I. Silva, Maria Isabel Pais da. II. Soto, Claudio Alberto Téllez. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Agradecimentos

Agradeço a todos que conviveram comigo na dura, porém profícua e enriquecedora caminhada, que foi a produção deste trabalho, em especial:

À minha família, pela compreensão e incentivo irrestritos.

Ao Marcelo e Jorginho, meus irmãos, pelo apoio qualificado nas questões relativas à Estatísticas e à comunicação em Língua Portuguesa

À Inêz, minha noiva, pelo companheirismo e paciência em digitar, nas horas de lazer, a versão inicial desta tese.

À Elaine Luz, colega de pós-graduação, pela generosidade em me oferecer toda sua experiência sobre Mínimos Quadrados Parciais. Sem este apoio esta tese não teria se realizado.

Ao Prof. Dr. Claudio Alberto Téllez Soto, pelo entusiasmo, grande formação humana e pela crença profunda na necessidade de interação dos diversos matizes da produção do conhecimento humano, pelo domínio do tempo necessário para que uma aprendizagem se realize.

À Prof^a Dr^a Maria Isabel Pais da Silva, pela compreensão e ajuda .

À PUC-RIO pela bolsa de isenção durante o período regular do programa de doutorado.

Aos professores e funcionários de apoio que, anonimamente, ajudam-nos na construção de nossos projetos.

À Fátima, secretária da pós-graduação, pelo eficaz apoio técnico-administrativo.

Aos colegas de curso que, com suas alegrias e ansiedades mantêm vivo o clima de relações humanas que embora, às vezes, esquecido é meio de cultura fundamental para alcançarmos nossos objetivos.

Resumo

Cruz, José Flávio Martins; Silva, Maria Isabel Pais da; Soto, Cláudio Alberto Téllez. **Caracterização de gasolinas por espectroscopia FT-RAMAN**. Rio de Janeiro, 2003, 215p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Visando determinar os teores dos componentes relevantes e as propriedades físicas de gasolinas comerciais e sintéticas foram tomados espectros Raman de 60 gasolinas comerciais e 52 misturas sintéticas simulando gasolinas. Os espectros foram tomados em um espectrômetro Nicolet FT Raman 950. Os espectros brutos obtidos foram tratados para evitar a influência da variabilidade de potência do laser excitante sobre as intensidades das linhas Raman. As variáveis independentes (intensidades Raman) e as variáveis dependentes (propriedades das gasolinas comerciais e misturas sintéticas) foram centradas em torno da média e submetidas à regressão por mínimos quadrados parciais, visando ajustar modelos que permitissem prever quantitativamente os teores de etanol, hidrocarbonetos saturados, insaturados e aromáticos além dos valores das propriedades MON, RON, densidade e pontos de ebulição inicial, final, a 10%, 50% e 90% das amostras em estudo. Os resultados obtidos mostraram a potencialidade da espectroscopia Raman, para o desenvolvimento de métodos confiáveis para a análise de diversas características das gasolinas estudadas.

Palavras-chave

Espectroscopia Raman; petróleo; gasolina; mínimos quadrados parciais.

Abstract

Cruz, José Flávio Martins; Silva, Maria Isabel Pais da; Soto, Cláudio Alberto Téllez. **Caracterização de gasolinas por espectroscopia FT-RAMAN**. Rio de Janeiro, 2003, ...p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The aim of this work was to determine the contents of the more important components and physical properties of commercial gasolines and synthetic mixtures with known composition, prepared in the laboratory. The Raman spectra of 60 gasolines and 52 mixtures were acquired with a Nicolet 950 Fourier Transform Raman (FT-Raman) spectrometer. The raw spectra were treated to avoid the laser potency variability on Raman lines intensities. The independent variables (Raman intensities) and the dependent variables (gasolines and mixtures properties) were mean centered and models were fit by partial least square regression seeking to predict the contents of ethanol, saturated, unsaturated and aromatic hydrocarbons. Also properties as MON, RON, density and boiling point values were determined by this procedure. The final results showed the potential of Raman spectroscopy for analysis of several properties of gasolines.

Keywords

Raman Spectroscopy; petroleum; gasoline; partial least squares.

Memória de Marina. Breve, porém marcante existência.

Sumário

1. Introdução	12
2. Petróleo e gasolina	15
2.1. Petróleo	15
2.2. Gasolina automotiva	19
2.2.1 – Obtenção de Gasolina	20
2.2.2 – Tipos de Gasolina	25
2.2.3 – Características e Requisitos de desempenho	26
2.2.4 – Especificações. Métodos de Análise e Seus Significados	26
3 – Espectroscopia Molecular	41
3.1 – Aspectos Gerais	41
3.2 – Espectroscopia Vibracional	47
3.2.1 – Vibrações Moleculares	49
3.2.2 – O Modelo Do Oscilador Harmonico Clássico	50
3.2.3 – Classificação das Vibrações	51
3.2.4 – A Espectroscopia Raman	53
3.2.5 – Análises Qualitativa e Quantitativa por Espectroscopia Raman	56
3.2.5.1 – Análise Qualitativa	56
3.2.5.2 – Análise Quantitativa	59
4. Revisão bibliográfica	61
5. Quimiometria	64
5.1 – Análise Exploratória de Dados	65
5.2 – Calibração Multivariada	66
5.2.1 – Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLSR)	67
6. Aspectos Experimentais	81
6.1 – A Espectroscopia Raman com Transformada de Fourier (FT-Raman)	82
6.2 – Preparo das Amostras de Gasolina Sintéticas e comerciais Analisadas	84
6.2.1 – Amostra de Gasolina Sintetica	84
6.2.2 – Amostra de Gasolinas comerciais	84
7. Resultados	86
7.1 – Misturas Sintéticas	88
7.2 – Gasolinas comerciais	106
8. Discussão e Conclusão	127
9. Referências Bibliográfica	129
Apêndice A	131
Apêndice B	135
Apêndice C	171

Lista de figuras

Fig. 2.2.1.1 – Principais processos de refinação de gasolinas	20
Fig. 2.2.1.2 – Distribuição de hidrocarbonetos em gasolinas	24
Fig. 2.2.4.1 – Curva de Destilação de gasolinas	31
Fig. 3.2.3.1 – Vibrações moleculares normais	52
Fig. 3.2.4.1 Espalhamento elástico e inelástico de uma radiação	54
Figura 3.2.4.2 – Linhas Stokes e anti-Stokes do CCl_4 líquido	55
Figura 3.2.4.3 – Espalhamento elástico e inelástico de um radiação	56
Fig. 3.2.5.1.1 – Espectros de gasolinas e componentes puros	58
Fig. 5.2.1.1.1 – RMSEP e números de componentes principais para o benzeno em gasolinas comerciais	80
Fig. 6.1.1 – Aspecto de um interferograma	82
Fig. 7.1.1 – Teor% de Etanol nas misturas sintéticas	94
Fig. 7.1.2 – Teor% de n-Heptano nas misturas sintéticas	95
Fig. 7.1.3 – Teor% de isooctano nas misturas sintéticas	96
Fig. 7.1.4 – Teor% de ciclo-hexano	97
Fig. 7.1.5 – Teor% de saturados	98
Fig. 7.1.6 – Teor% de ciclo-hexeno	99
Fig. 7.1.7 – Teor% de benzeno	100
Fig. 7.1.8 – Teor% de tolueno	101
Fig. 7.1.9 – Teor% de p-xileno	102
Fig. 7.1.10 – Teor% de m-xileno	103
Fig. 7.1.11 – Teor% de o-xileno	104
Fig. 7.1.12 – Teor% de aromáticos	105
Fig. 7.2.1 – Teor% de saturados	112
Fig. 7.2.2 – Teor% de benzeno	113
Fig. 7.2.3 – Teor% de aromáticos	114
Fig. 7.2.4 – Teor% de olefinas	115
Fig. 7.2.5 – Número de octanos (mon)	116
Fig. 7.2.6 – Número de octanos pesquisa (ron)	117
Fig. 7.2.7 – Índice antidetonante (iad)	118
Fig. 7.2.8 – Densidade relativa	119
Fig. 7.2.9 – Ponto de ebulição inicial	120
Fig. 7.2.10 – Ponto de ebulição- 10%	121
Fig. 7.2.11 – Ponto de ebulição- 50%	122
Fig. 7.2.12 – Ponto de ebulição- 90%	123
Fig. 7.2.13 – Ponto de ebulição final	124
Fig. 7.2.14 – Teor% em volume de etanol	125
Fig. 7.2.15 – Teor% em volume de Etanol(referência IROX)	126

Lista de tabelas

Tab. 2.1 – Impurezas oleofílicas	17
Tab. 2.2 – Regulamentação técnica CNP nº 04/79	27
Tab. 2.3 – Características antidetonantes de combustíveis	36
Tab. 2.4 – Condições de operação em motores CFR	38
Tab. 2.5 – Aditivos comerciais de gasolinas	40
Tab. 3.1.1 – Regiões do espectro eletromagnético	44
Tab. 7.1 – RMSEP e coeficientes de correlação. Misturas Sintéticas	86
Tab. 7.2 – RMSEP e coeficientes de correlação. Gasolinas Comerciais	87
Tab. A1 – Composição de gasolinas sintéticas	131
Tab. A2 – Composição de gasolinas comerciais	132
Tab. B1 – Teor % de etanol - calibração	135
Tab. B2 – Teor % de etanol – validação	136
Tab. B3 – Teor % de etanol – predição	137
Tab. B4 – Teor % de etanol – resultado do teste de normalidade de resíduo	137
Tab. B5 – Teor % de n-heptano – calibração	138
Tab. B6 – Teor % de n-heptano – validação	139
Tab. B7 – Teor % de n-heptano – predição	140
Tab. B8 – Teor % de n-heptano – resultado do teste de normalidade de resíduo	140
Tab. B9 – Teor % de isooctano – calibração	141
Tab. B10 – Teor % de isooctano – validação	142
Tab. B11 – Teor % de isooctano – predição	143
Tab. B12 – Teor % de isooctano – resultado do teste de normalidade de resíduo	143
Tab. B13 – Teor % de ciclo-hexano – calibração	144
Tab. B14 – Teor % de ciclo-hexano – validação	145
Tab. B15 – Teor % de ciclo-hexano – predição	146
Tab. B16 – Teor % de ciclo-hexano – resultado do teste de normalidade de resíduo	146
Tab. B17 – Teor % de saturados – calibração	147
Tab. B18 – Teor % de saturados – validação	148
Tab. B19 – Teor % de saturados – predição	149
Tab. B20 – Teor % de saturados – resultado do teste de normalidade de resíduo	149
Tab. B21 – Teor % de ciclo-hexeno – calibração	150
Tab. B22 – Teor % de ciclo-hexeno – validação	151
Tab. B23 – Teor % de ciclo-hexeno – predição	152
Tab. B24 – Teor % de ciclo-hexeno – resultado do teste de normalidade de resíduo	152
Tab. B25 – Teor % de benzeno – calibração	153
Tab. B26 – Teor % de benzeno – validação	154
Tab. B27 – Teor % de benzeno – predição	155
Tab. B28 – Teor % de benzeno – resultado do teste de normalidade de resíduo	155
Tab. B29 – Teor % de tolueno – calibração	156
Tab. B30 – Teor % de tolueno – validação	157
Tab. B31 – Teor % de tolueno – predição	158
Tab. B32 – Teor % de tolueno – resultado do teste de normalidade de resíduo	158
Tab. B33 – Teor % de p-xileno – calibração	159
Tab. B34 – Teor % de p-xileno – validação	160
Tab. B35 – Teor % de p-xileno – predição	161
Tab. B36 – Teor % de p-xileno – resultado do teste de normalidade de resíduo	161
Tab. B37 – Teor % de m-xileno – calibração	162
Tab. B38 – Teor % de m-xileno – validação	163
Tab. B39 – Teor % de m-xileno – predição	164
Tab. B40 – Teor % de m-xileno – resultado do teste de normalidade de resíduo	164
Tab. B41 – Teor % de o-xileno – calibração	165
Tab. B42 – Teor % de o-xileno – validação	166
Tab. B43 – Teor % de o-xileno – predição	167
Tab. B44 – Teor % de o-xileno – resultado do teste de normalidade de resíduo	167
Tab. B45 – Teor % de aromático – calibração	168
Tab. B46 – Teor % de aromático – validação	169
Tab. B47 – Teor % de aromático – predição	170
Tab. B48 – Teor % de aromático – resultado do teste de normalidade de resíduo	170
Tab. C1 – Teor % de saturados – calibração	171
Tab. C2 – Teor % de saturados – validação	172
Tab. C3 – Teor % de saturados – predição	173

Tab. C4 – Teor % de saturados – resultado do teste de normalidade de resíduo	173
Tab. C5 – Teor % de benzeno – calibração	174
Tab. C6 – Teor % de benzeno – validação	175
Tab. C7 – Teor % de benzeno – predição	176
Tab. C8 – Teor % de benzeno – resultado do teste de normalidade de resíduo	176
Tab. C9 – Teor % de aromáticos – calibração	177
Tab. C10 – Teor % de aromáticos – validação	178
Tab. C11 – Teor % de aromáticos – predição	179
Tab. C12 – Teor % de aromáticos – resultado do teste de normalidade de resíduo	179
Tab. C13 – Teor % de olefinas – calibração	180
Tab. C14 – Teor % de olefinas – validação	181
Tab. C15 – Teor % de olefinas – predição	182
Tab. C16 – Teor % de olefinas – resultado do teste de normalidade de resíduo	182
Tab. C17 – Número de octanos motor (MON) – calibração	183
Tab. C18 – Número de octanos motor (MON) – validação	184
Tab. C19 – Número de octanos motor (MON) – predição	185
Tab. C20 – Número de octanos motor (MON) – resultado do teste de normalidade	185
Tab. C21 – Número de octanos pesquisa (RON) – calibração	186
Tab. C22 – Número de octanos pesquisa (RON) – validação	187
Tab. C23 – Número de octanos pesquisa (RON) – predição	188
Tab. C24 – Número de octanos pesquisa (RON) – resultado do teste de normalidade	188
Tab. C25 – Índice antidetonante – calibração	189
Tab. C26 – Índice antidetonante – validação	190
Tab. C27 – Índice antidetonante – predição	191
Tab. C28 – Índice antidetonante – resultado do teste de normalidade de resíduo	191
Tab. C29 – densidade relativa – calibração	192
Tab. C30 – densidade relativa – validação	193
Tab. C31 – densidade relativa – predição	194
Tab. C32 – densidade relativa – resultado do teste de normalidade de resíduo	194
Tab. C33 – Ponto de ebulição inicial – calibração	195
Tab. C34 – Ponto de ebulição inicial – validação	196
Tab. C35 – Ponto de ebulição inicial – predição	197
Tab. C36 – Ponto de ebulição inicial – resultado do teste de normalidade de resíduo	197
Tab. C37 – Ponto de ebulição 10% destilado – calibração	198
Tab. C38 – Ponto de ebulição 10% destilado – validação	199
Tab. C39 – Ponto de ebulição 10% destilado – predição	200
Tab. C40 – Ponto de ebulição 10% destilado – resultado do teste de normalidade	200
Tab. C41 – Ponto de ebulição 50% destilado – calibração	201
Tab. C42 – Ponto de ebulição 50% destilado – validação	202
Tab. C43 – Ponto de ebulição 50% destilado – predição	203
Tab. C44 – Ponto de ebulição 50% destilado – resultado do teste de normalidade	203
Tab. C45 – Ponto de ebulição 90% destilado – calibração	204
Tab. C46 – Ponto de ebulição 90% destilado – validação	205
Tab. C47 – Ponto de ebulição 90% destilado – predição	206
Tab. C48 – Ponto de ebulição 90% destilado – resultado do teste de normalidade	206
Tab. C49 – Ponto de ebulição final – calibração	207
Tab. C50 – Ponto de ebulição final – validação	208
Tab. C51 – Ponto de ebulição final – predição	209
Tab. C52 – Ponto de ebulição final – resultado do teste de normalidade de resíduo	209
Tab. C53 – Teor % de etanol em volume – calibração	210
Tab. C54 – Teor % de etanol em volume – validação	211
Tab. C55 – Teor % de etanol em volume – predição	212
Tab. C56 – Teor % de etanol em volume – resultado do teste de normalidade de resíduo	212
Tab. C57 – Teor % de etanol IROX – calibração	213
Tab. C58 – Teor % de etanol IROX – validação	214
Tab. C59 – Teor % de etanol IROX – predição	215
Tab. C60 – Teor % de etanol IROX – resultado do teste de normalidade de resíduo	215