

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Marcos Antonio Gonzalez Ferreira

**Uso de análise multivariada para determinar a
composição de gasolina a partir da espectroscopia
FT-Raman e cromatografia gasosa**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica do Departamento de Química do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Orientadora: Prof^a. Maria Isabel Pais da Silva

Co-Orientador: Prof. Cláudio Alberto Téllez Sotto

Rio de Janeiro

Novembro de 2004

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

Marcos Antonio Gonzalez Ferreira

Graduou-se em Bacharelado em Química e Licenciatura Plena em Química na Faculdade de Humanidades Pedro II – FAHUPE – em 1996. Trabalhou na produção de catalisadores para refino de petróleo por craqueamento catalítico em sistema de processo contínuo na FCC. Professor de Química do Ensino Médio do C. E. Aurelino Leal. Professor e Coordenador de Química do Instituto Superior de Educação do Rio de Janeiro – FAETEC.

Ficha catalográfica

Ferreira, Marcos Antonio Gonzalez

Uso de análise multivariada para determinar a composição de gasolina a partir da espectroscopia FT-Raman e cromatografia gasosa / Marcos Antonio Gonzalez Ferreira; orientadora: Maria Isabel Pais da Silva; co-orientador: Cláudio Alberto Téllez Sotto. – Rio de Janeiro: PUC-Rio, Departamento de Química, 2004.

109 f.: il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química.

Inclui referências bibliográficas

1. Química - Teses. 2. Cromatografia. 3. Gasolina. 4. FT- Raman. 5. Pona. I. Silva, Maria Isabel Pais da. II. Téllez Sotto, Claudio Alberto. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química . IV. Título.

CDD: 540

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA
DO RIO DE JANEIRO



Marcos Antonio Gonzalez Ferreira

**Uso de análise multivariada para determinar a
composição de gasolina a partir da espectroscopia
FT-Raman e cromatografia gasosa**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química Inorgânica do Departamento de Química do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a. Maria Isabel Pais da Silva

Orientadora

Departamento de Química – PUC-Rio.

Prof. Cláudio Alberto Téllez Sotto

Co-Orientador

Instituto de Química - UFF

Dr^a. Heloisa de Araújo Lima Borges

Agencia Nacional de Petróleo - ANP

Prof. José Walkimar de Mesquita Carneiro

Instituto de Química - UFF

Prof. José Marcus de Oliveira Godoy

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 19 de novembro de 2004

A meus pais em memória.

Agradecimentos

A minha orientadora Maria Isabel, que esteve sempre ao meu lado me estimulando a continuar o processo deste aprendizado, nos momentos difíceis pelos quais passei concomitantemente com o desenvolvimento de minha dissertação, concluindo-na com êxito dentro do prazo pré-determinado.

Ao Claudio Téllez, que me orientou no aprendizado da técnica de espectroscopia FT-Raman, depositando confiança, respeito, compreensão e paciência no nosso relacionamento.

A Isabel Moreira, pelo apoio, compreensão e por acreditar na minha capacidade.

A Maria Therezinha Nóbrega da Silva – Diretora do Centro Biomédico da UERJ – quando Diretora do Instituto Superior de Educação do Rio de Janeiro (ISERJ) apoiou o projeto elaborado por professores, para cursos de especialização para Docentes da FAETEC e por intermédio da Secretaria de Ciência e Tecnologia do Estado do Rio de Janeiro firmou convênio com a PUC-Rio.

À equipe do Laboratório de Combustíveis da PUC-Rio, Cecília, Ana Paula, Saulo, Marcelo, Glorinha, Claudia, Monique e Ricardo.

Aos meus companheiros de turma Sonia, Mônica, Jaqueline e Jhonny, pelo incentivo e carinho dedicados.

Aos funcionários Fátima, Carla, Henrique e Noberto, por toda a colaboração recebida.

Aos meus amigos, pelo carinho e apoio.

Aos meus filhos Marcos e Gabrielle, pelo carinho e apoio.

A minha esposa Rita de Cassia, por sua paciência, carinho, apoio e dedicação.

A “Deus e a Meishu-Sama” pela permissão e oportunidade concedidas de evoluir culturalmente e espiritualmente.

Resumo

Gonzalez, Marcos. **Uso de análise multivariada para determinar a composição de gasolina a partir da espectroscopia FT-Raman e cromatografia gasosa.** Departamento de Química – PUC-Rio, 2004. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A determinação de componentes da gasolina, e a contribuição destes na qualidade e desempenho final, tem levado há um grande número de estudos que possam criar rotinas para o monitoramento deste combustível. O objetivo deste trabalho é identificar e quantificar os principais grupos de compostos que compõem a gasolina comercial distribuída em parte da região sudeste, através de análise multivariada de dados de espectroscopia FT-Raman, através de regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS – “*Partial Least Squares*”) e utilizando à análise dos componentes principais (PCA). Foram utilizadas 120 amostras aleatórias, do laboratório de combustíveis da PUC-Rio no período de janeiro a junho de 2004, as quais fazem parte do programa de controle de combustível. Todas as amostras foram submetidas à análise por cromatografia gasosa (CG) e espectroscopia FT-Raman no mesmo dia. Foram coletados todos os espectros FT-Raman, e foram determinados a concentração dos principais grupos componentes da composição das gasolinas comerciais pelo método PONA/PEONA para parafinas(P), olefinas(O), naftênicos(N), aromáticos(A) e etanol(E). Os dados obtidos foram tratados por PLS/PCA de modo a se obter uma correlação de cada região específica dos espectros FT-Raman com os resultados obtidos por CG através dos métodos PONA/PEONA.

Palavras chaves:

Gasolina; FT-Raman; PONA; cromatografia, PLS.

Abstract

Gonzalez, Marcos. **Use of multivaried analysis to determine the gasoline composition from the FT-Raman spectroscopy and gaseous chromatography.** Departamento de Química – PUC-Rio, 2004. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The determination of the gasoline components, and the contribution of these in the quality and final performance, had in the past a great number of studies that can create routines for the monitoramento of this fuel. The objective of this work is to identify and to quantify the main groups of composites that compose the distributed commercial gasoline in part of the Southeastern region, through multivaried analysis of data of FT-Raman spectroscopy, through regression for Squared Minimums Partial (PLS - "*Partial Least Squares*") using for the analysis of the main components (PCA), 120 random samples of the fuel laboratory of PUC-Rio in the period of January the June of 2004, which is part of the program of fuel control. All the samples had been submitted to the analysis for gaseous chromatography (GC) and FT-Raman spectroscopy in the same day. The FT-Raman spectra had been all collected, and had been determined the concentration of the main component groups of the composition of the commercial gasolinas for method PONA/PEONA for paraffin(P), olefin(O), naphthene(N), aromatic(A) and ethanol(E). The experimental data had been treated by PLS/PCA in order to get a correlation of each specific region of the FT-Raman spectra with the results giving for GC through methods PONA/PEONA.

Keywords:

Gasoline; FT-Raman; PONA; chromatography, PLS.

Sumário

Agradecimentos	5
Resumo	6
Abstract	7
1 Introdução	16
2 Fundamentos	18
2.1. A Gasolina.	18
2.1.1. Tipos de Gasolinas	21
2.1.2. Especificações e metodologias	23
2.2. Espectroscopia Raman	23
2.2.1. Espalhamento Raman	23
2.2.2. Tipos de espalhamento	24
2.2.3. As vibrações moleculares	25
2.2.4. Como a luz interage com as vibrações moleculares	27
2.2.5. O espalhamento Raman e a absorção no infravermelho	30
2.2.6. O espectro Raman	32
2.3. Cromatografia Gasosa	33
2.3.1. Introdução	33
2.3.2. Instrumentação Básica	34
2.3.3. Parâmetros Fundamentais	36
2.3.4. Fases Estacionárias	37
2.3.5. Colunas Capilares	38
2.3.6. Detectores: Características Básicas	40

2.3.6.1. Detector por Ionização em Chama (DIC)	41
2.3.7. Análise Quantitativa	42
2.4. Espectroscopia de Massa	43
2.4.1. Introdução	43
2.4.2. Parâmetros de desempenho	44
2.4.3. Constituição de um Espectrômetro de Massas:	44
2.4.3.1. Unidade de entrada ou de admissão de amostras	45
2.4.3.2. Sistema de fluxo molecular	45
2.4.3.3. Fonte de íons: ionização por impacto eletrônico	47
2.4.3.4. Sistema acelerador de íons	48
2.4.3.5. Sistema analisador magnético de íons	48
2.4.3.6. Coletor de íons	49
2.5. Análise Multivariada	51
2.5.1. Introdução	51
2.5.2. Organização dos Dados	52
2.5.3. Técnica Multivariada	54
2.5.4. Análise dos Componentes Principais (PCA)	55
2.5.4.1. Posto de uma Matriz	55
2.5.4.2. Autovetores e Autovalores	55
2.5.4.3. O Espaço de fatores	55
2.5.4.4. Descrição Matemática da PCA	56
2.5.5. A Regressão por Mínimos Quadrados Parciais	58
2.5.6. Pré-tratamento dos Dados	61
 3 Revisão Bibliográfica	 64
 4 Procedimento Experimental	 84
4.1. - Tabela de referência	84
4.2. Análise das amostras por CG	86
4.3. - Análise das amostras por FT-Raman	87
4.4. Calibração PLS	88

5 Resultados e Discussão	92
5.1. Cromatografia dos padrões PIANO	92
5.2. Fator de correção para o etanol	97
5.3. - Análise dos componentes principais (PCA) dos Espectros FT-Raman	102
5.4. - Seleção de variáveis	105
5.5. - Determinação dos modelos de regressão PLS	106
5.5.1. - Modelo PLS para parafinas	107
5.5.2. - Modelo PLS para olefinas	111
5.5.3. - Modelo PLS para naftênicos	114
5.5.4. - Modelo PLS para aromáticos	118
5.5.5. - Modelo PLS para etanol	122
6 Conclusões	126
7 Referências Bibliográficas:	128

Lista de figuras

Figura 1 – Espalhamento elástico	24
Figura 2 – Espalhamento inelástico	25
Figura 3 – Movimento de translação (a) e rotação (b)	25
Figura 4 – Possíveis vibrações moleculares	26
Figura 5 – Fóton absorvido pela molécula	28
Figura 6 – Estados de energia no espalhamento Rayleigh	28
Figura 7 – Estados de energia para os processos Stokes e anti-Stokes	29
Figura 8 – Absorção de energia pela molécula de HCl	30
Figura 9 - Momento de dipolo da molécula de HCl	31
Figura 10 – Interação do campo elétrico da luz com o momento de dipolo	31
Figura 11 – Estiramento simétrico da molécula de CO ₂	32
Figura 12 – Oscilação da amplitude da onda de luz a frequência de vibração	32
Figura 13 – Espectro de CCl ₄ e seus respectivos modos vibracionais	33
Figura 14 – Esquema básico de um cromatógrafo a gás	35
Figura 15 – Esquema básico de um DIC	41
Figura 16 Fonte de ionização por impacto eletrônico e sistema acelerador de íons	45
Figura 17 – Esquema de fracionamento isotópico	46
Figura 18 Fonte de ionização por impacto eletrônico e sistema acelerador de íons	47
Figura 19 Tipos de analisadores de setor magnético	49
Figura 20 Espectrômetro de massas analisador de deflexão magnética	50
Figura 21 Espectro característico para compostos orgânicos.	50
Figura 22 - Representação da matriz de dados X decomposta em produtos de matrizes de posto igual a um (39).	57
Figura 23 - Um componente principal no caso de duas variáveis: (A) <i>loadings</i> são os cossenos dos ângulos do vetor direção; (B) <i>scores</i> são as projeções das	

amostras 1 a 6 na direção do componente principal (39).	57
Figura 24 - Pré-processamento dos dados.	62
Figura 25 – Espectro Raman de três gasolinas diferentes.	65
Figura 26 – Espectros infra-vermelho e Raman da amostra de MTBE.	66
Figura 27 – Espectro Raman amostra de gasolina do período de 1998.	67
Figura 28 – Espectro FT-Raman do Benzeno e Heptano puros. As bandas características de cada composto estão indicadas no espectro acima.	68
Figura 29 – Espectro FT-Raman do benzeno/heptano em função da concentração de benzeno. A letra “B” indica as bandas de benzeno e a letra “H” indica as bandas de heptano.	69
Figura 30 – Proporção da área A(benzeno) / A(heptano) em função do percentual em volume de benzeno.	70
Figura 31 – Espectro FT-Raman (3100-2800 cm ⁻¹) de tolueno, orto-, meta- e para-xileno (curvas de baixo), etilbenzeno (curva tracejada-pontilhada), benzeno (curva pontilhada), e amostra de gasolina 98 (curva tracejada).	71
Figura 32 – Espectro NIR Raman individuais de BTE e outros alcanos obtidos com excitação laser diodo de 805 nm.	74
Figura 33 – Espectro NIR Raman com fibra-óptica (805 nm excitação) de solução de combustíveis e petróleo simulados: (a) amostra 2b; (b) amostra 9b; (c) amostra 10b.	75
Figura 34 – Dois espectros Raman da mesma amostra de combustível simulado, onde observa-se o fenômeno <i>mode-hop</i> .	76
Figura 35 – Espectro Raman dispersivo com fibra-óptica de três diferentes gasolinas comerciais.	77
Figura 36 – Marcação gráfica do fator de análise da gasolina.	78
Figura 37 – Cromatograma de uma amostra de gasolina, obtido em condições relatadas na tabela 6.	82
Figura 38 – Cromatograma em fase gasosa da amostra de gasolina 7514.	97
Figura 39 – Teor de etanol corrigido (% m); $R^2 = 0,9945$ para fator de correção de 1,56.	98

Figura 40 – Espectro FT-Raman de 120 amostras de gasolina, na região de 98 – 3600 cm^{-1} . 102

Figura 41 – Gráfico da variância, indicando 3 componentes principais para o modelo descrito a partir dos espectros FT-Raman de amostras de gasolinas. 104

Figura 42 – Gráfico dos “scores” nos três primeiros componentes principais dos espectros FT-Raman das amostras de gasolinas da figura 37. Os pontos marcados com um círculo (●) representam amostras outliers. 104

Figura 43 – Gráfico de influência dos espectros FT-Raman de amostras de gasolinas da figura 37. Os pontos marcados com um círculo (●) representam amostras outliers. 105

Figura 44 – Gráfico RMSEP *versus* o número de componentes principais, do modelo PLS construído para a determinação do teor de etanol nas amostras de gasolinas. 107

Figura 45 – Teor de parafinas nas amostras de gasolinas conjunto calibração ($R^2 = 0,8098$); — teórico. 110

Figura 46 – Teor de parafinas nas amostras de gasolinas conjunto validação ($R^2 = 0,6188$); — teórico. 110

Figura 47 – Teor de parafinas nas amostras de gasolinas conjunto predição ($R^2 = 0,5975$); — teórico. 111

Figura 48 – Teor de olefinas nas amostras de gasolinas conjunto calibração ($R^2 = 0,80$); — teórico. 113

Figura 49 – Teor de olefinas nas amostras de gasolinas conjunto validação ($R^2 = 0,65$); — teórico. 113

Figura 50 – Teor de olefinas nas amostras de gasolinas conjunto predição ($R^2 = 0,78$); — teórico. 114

Figura 51 - Espectro FT-Raman amostra de gasolina e cicloexano. 115

Figura 52 – Teor de naftênicos nas amostras de gasolinas conjunto calibração ($R^2 = 0,82$); — teórico. 116

Figura 53 – Teor de naftênicos nas amostras de gasolinas conjunto validação ($R^2 = 0,55$); — teórico. 116

Figura 54 – Teor de naftênicos nas amostras de gasolinas conjunto predição ($R^2 = 0,68$) ;	— teórico.	117
Figura 55 – Teor de aromáticos nas amostras de gasolinas conjunto calibração ($R^2 = 0,93$) ;	— teórico.	121
Figura 56 – Teor de aromáticos nas amostras de gasolinas conjunto validação ($R^2 = 0,58$) ;	— teórico.	121
Figura 57 – Teor de aromáticos nas amostras de gasolinas conjunto predição ($R^2 = 0,7$) ;	— teórico.	122
Figura 58 – Teor de etanol nas amostras de gasolinas conjunto calibração ($R^2 = 0,9999$) ;	— teórico.	124
Figura 59 – Teor de etanol nas amostras de gasolinas conjunto validação ($R^2 = 0,40$) ;	— teórico.	124
Figura 60 – Teor de etanol nas amostras de gasolinas conjunto predição ($R^2 = 0,26$) ;	— teórico.	125

Lista de tabelas

Tabela 1 Correlação entre composição química e octanagem (4).	20
Tabela 2 Condições operacionais do GC para análise de amostras de gasolina	80
Tabela 3 – conjunto calibração	88
Tabela 4 – conjunto teste	90
Tabela 5 – Tabela de referência obtida por CG-MS	92
Tabela 6 – Cálculo do fator de correção para o etanol.	98
Tabela 7 – Resultados de PONA para amostras de gasolinas – conjunto calibração.	99
Tabela 8 – Resultados de PONA para amostras de gasolinas – conjunto teste.	101
Tabela 9 – Modelo PLS selecionado para predição das propriedades das amostras de gasolinas.	107
Tabela 10 – Dados de referência, predição, erro relativo do conjunto teste para parafinas.	109
Tabela 11 – Dados de referência, predição e erro relativo do conjunto teste para olefinas.	112
Tabela 12 – Dados de referência, predição e erro relativo do conjunto teste para naftênicos.	118
Tabela 13 – Dados de referência, predição e erro relativo do conjunto teste para aromáticos.	120
Tabela 14 – Dados de referência, predição e erro relativo do conjunto teste para etanol.	123