

4 Procedimento Experimental

A gasolina, objeto de estudo deste trabalho, possui uma composição complexa podendo apresentar em torno de 250 componentes diferentes. Como o processo de produção consiste em se fazer “*blends*” com gasolinas oriundas de vários processos de fabricação, de modo a se obter uma octanagem específica, se tem como consequência do processo de produção, uma gasolina final com composição bastante variável, dificultando a previsão de todos os componentes.

O trabalho de identificação dos componentes da gasolina se torna mais acessível quando ela é identificada e classificada por grupos componentes, sendo para tal aplicado em grande escala o uso de métodos de referência já comprovados, tais como PONA (D 6733-01), O-PONA (D 6293-98(2003) e outros.

Para a realização desse estudo, os componentes da gasolina foram classificados como parafinas (P); olefinas (O); naftênicos (N); aromáticos (A) e etanol (E) – PEONA – sendo realizadas cinco fases durante o processo: obtenção de uma tabela base de referência; obtenção das amostras; obtenção do PEONA por cromatografia gasosa (CG); obtenção dos espectros FT-Raman das amostras e análise multivariada dos dados obtidos.

4.1. - Tabela de referência

Para se obter uma tabela de referência, foi utilizado um padrão com 139 hidrocarbonetos diferentes, distribuídos em grupos componentes de parafinas, olefinas, naftênicos e aromáticos. Para o etanol, foi feito uma curva de calibração com solução de etanol anidro industrial, o mesmo utilizado na adição de etanol à gasolina nas distribuidoras, e gasolina tipo A, com as concentrações em massa para o etanol de 14,08%; 18,73%; 21,88%; 26,38% e 31,72% respectivamente.

Os tempos de retenção (TR) para os hidrocarbonetos foram obtidos a partir da utilização do padrão PIANO (SUPELCO – P.O. número: P320367 – LOTE: 7466J1402), através de análise por cromatografia gasosa (CG) em um cromatógrafo SHIMADZU GC-

17A, equipado com coluna CBP1-PONA de 50 m, diâmetro interno de 0,15 mm e com espessura do filme interno de 0,42 μm , e gás hélio como gás de arraste.

As condições de análise utilizadas obedeceram ao programa do próprio equipamento GC-PONA que estabelece os seguintes parâmetros de ajuste:

- volume de injeção: 1 μL ;
- modo de injeção: split;
- temperatura de injeção: 250 $^{\circ}\text{C}$;
- pressão do gás de arraste: 380 kPa;
- fluxo total: 218 mL/min;
- fluxo na coluna: 0,78 mL/min;
- Split Ratio: 250;
- temperatura programada (TPR):

razão	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min)
-	35,0	20,00
3,0	155,0	0,00
6,0	215,0	15,00

- programação total de tempo total de análise: 85,00 min.

Inicialmente se procedeu à análise das frações de hidrocarbonetos padrão separadamente, determinando seus tempos de retenção e alocando-os de forma concatenada na tabela de referência. Em seguida, se realizou a análise da mistura de frações de hidrocarbonetos, corrigindo seus tempos de residência de acordo com os cromatogramas padrões PIANO de referência.

O etanol foi injetado para análise cromatográfica em solução com n-octano primeiramente e em seguida diluído em concentrações diversas com gasolina tipo A, com objetivo de se determinar seu tempo de residência médio e obtenção de uma curva de calibração com fator de correção para o mesmo. As condições cromatográficas foram mantidas as mesmas usadas para os padrões PIANO.

Da mesma forma, após a determinação experimental do tempo de retenção para o etanol, o mesmo foi alocado na tabela de referência, perfazendo-se um total de 140 compostos.

Mesmo assim foram detectados alguns picos significantes no cromatograma durante análise das gasolinas, os quais influenciavam no resultado do PONA final das amostras de gasolinas. Sendo, então, necessária uma análise por espectrometria de massas para identificação desses picos.

A análise foi realizada em espectrômetro de massas acoplado com um cromatógrafo (CG-MS) da SHIMADZU GCMS-QP5050A, equipado com coluna CBP1-PONA de 50 m, diâmetro interno de 0,15 mm e com espessura do filme interno de 0,42 μm , e gás hélio como gás de arraste.

As condições de análise obedeceram aos parâmetros do programa do próprio equipamento empregado para análise com os seguintes parâmetros de ajuste:

- temperatura de injeção: 250 °C;
- temperatura do detector: 270 °C;
- modo de injeção: split;
- pressão do gás de arraste: 339,7 kPa;
- fluxo da coluna: 0,7 mL / min.;
- split ratio: 346;
- fluxo total: 257 mL / min.;
- tempo de equilíbrio: 1,0 min.;
- temperatura programada (TPR):

razão	Temperatura (°C)	Tempo (min)
-	35,0	20,00
3,0	155,0	0,00
6,0	215,0	15,00

- tempo total de análise: 85 min.;
- razão íon-massa inicial: 30,00 m/z;
- razão íon-massa final: 300 m/z.

4.2. Análise das amostras por CG

As amostras de gasolinas foram obtidos no laboratório de controle de combustíveis da PUC-Rio, no período de janeiro a junho de 2004, de acordo com a disponibilidade do laboratório e chegada de novas amostras, após terem sido coletadas em postos de gasolinas do Estado do Espírito Santo.

De cada amostra foram separadas uma alíquota em torno de 20 mL para análise cromatográfica e posterior análise por espectroscopia FT-Raman. O processo de análise e o cromatógrafo a gás (CG) foram os mesmos utilizado na determinação da tabela de referência e as amostras foram injetadas diretamente, obtendo-se o cromatograma com

seus respectivos tempos de retenção para cada componente com suas áreas respectivas, identificadas de acordo com seus grupos de componentes.

4.3. - Análise das amostras por FT-Raman

Após a análise cromatográfica, as amostras eram levadas no mesmo dia para análise por FT-Raman. As análises foram realizadas em espectrômetro FT-Raman Nicolet 950, equipado com fonte laser Nd:YAG e transformada de Fourier, seguindo os seguintes parâmetros de ajuste:

- nº de scans: 90
- tempo de análise: 250 s
- resolução: 4
- frequência do laser: 9393 cm^{-1}
- intensidade da corrente: 8,6 Ma
- detector: InGaAs
- beamsplitter: CaF_2
- foco: 100
- abertura: 150

Os espectros obtidos não sofreram nenhum tratamento para a montagem dos modelos quantitativos. Esses espectros foram utilizados posteriormente para a análise dos componentes principais (PCA) e modelagem por regressão dos mínimos quadrados parciais (PLS).

Para aquisição dos espectros foi utilizada a região entre 3600 e 98 cm^{-1} . Os espectros obtidos foram transformados no formato csv (*'comma separated values'*), sendo em seguida transferidos para o programa UNSCRAMBLER 6.11 (CAMO S/A), com o qual foram processados usando a análise multivariada (PCA e PLS).

O espectro FT-Raman do cicloexano puro foi também obtido mantendo-se as mesmas condições de análise como citado para as amostras de gasolinas, com o objetivo de se obter bandas específicas para o grupo componente dos naftênicos além daquelas citadas na literatura.

4.4. Calibração PLS

As amostras foram divididas em dois subconjuntos: conjunto calibração com um total de 84 amostras e um conjunto teste com um total de 36 amostras, conforme tabela 03 e 04, respectivamente, com seus resultados da análise cromatográfica PONA:

Tabela 3 – conjunto calibração

amostras	% aromáticos	% etanol	% naftênicos	% olefinas	% parafinas
7263	15,11	25,67	14,39	17,75	27,09
7271	15,36	25,71	13,84	17,70	27,40
7279	14,61	25,79	13,08	18,23	28,29
7284	14,70	25,44	14,29	17,66	27,92
7285	15,06	25,42	13,43	17,43	28,66
7289	14,54	25,45	14,39	16,86	28,76
7292	15,31	25,43	13,78	17,29	28,19
7295	15,14	25,41	13,49	17,26	28,70
7296	15,32	25,78	14,44	16,79	27,67
7300	15,57	25,19	13,39	17,61	28,23
7303	13,61	24,04	16,03	18,09	28,23
7305	15,97	27,01	12,58	19,34	25,10
7306	14,44	25,63	12,76	20,87	26,29
7311	15,84	25,66	13,22	17,45	27,84
7312	14,95	28,05	12,73	16,95	27,32
7313	16,11	25,82	13,49	17,27	27,31
7314	16,06	25,74	13,45	17,21	27,22
7321	15,29	25,49	13,40	17,80	28,02
7325	15,16	25,36	14,05	17,50	27,94
7329	15,14	25,61	13,83	17,35	28,07
7337	14,17	25,34	14,34	17,62	28,53
7341	14,85	25,49	14,29	17,46	27,91
7345	15,40	25,29	14,00	17,10	28,21
7361	15,56	25,33	13,53	17,26	28,32
7377	14,16	25,85	13,97	16,33	29,69
7393	15,22	26,09	13,95	16,95	27,78
7401	14,74	25,19	13,45	16,29	30,33
7402	15,37	25,14	14,52	18,29	26,67
7406	15,11	25,64	12,56	21,62	25,06
7502	15,49	25,44	12,61	16,84	29,62
7507	14,97	24,86	13,55	16,87	29,75
7508	16,17	25,00	12,72	17,19	28,91
7512	16,11	24,97	12,46	16,93	29,53
7514	15,94	25,80	12,10	16,20	29,97
7590	12,54	25,03	13,79	16,38	32,25

7594	15,45	24,87	13,11	17,68	28,88
7599	15,75	25,51	13,50	17,03	28,21
7600	14,63	24,91	12,73	17,20	30,54
7603	14,65	25,04	12,90	17,19	30,23
7605	13,62	25,47	13,65	16,25	31,01
7606	15,33	25,63	13,30	17,09	28,65
7610	15,53	25,38	13,18	17,30	28,60
7611	16,04	25,68	13,75	17,12	27,41
7615	12,70	25,23	14,02	16,03	32,03
7618	11,83	25,18	13,61	15,86	33,53
7627	15,53	25,40	13,44	17,51	28,12
7629	14,24	25,49	13,71	17,95	28,61
7631	14,23	25,40	13,19	17,62	29,56
7634	15,92	25,81	11,46	19,62	27,20
7635	15,94	25,76	13,09	16,84	28,36
7639	14,22	25,25	13,90	18,20	28,43
7643	14,83	24,51	13,16	17,91	29,60
7645	14,44	25,03	12,73	18,43	29,36
7649	15,19	24,96	13,84	17,77	28,24
7650	15,36	25,23	13,78	17,57	28,06
7651	14,38	25,61	13,86	17,79	28,36
7652	14,38	25,31	13,79	17,86	28,66
7654	12,06	25,21	14,08	16,33	32,31
7656	15,62	25,54	13,54	17,30	28,00
7658	16,16	24,95	11,62	17,01	30,26
7661	16,58	24,88	12,84	17,57	28,13
7662	16,04	24,88	12,55	17,51	29,02
7694	16,11	25,03	12,55	17,32	28,99
7696	16,93	25,46	11,55	16,45	29,60
7699	16,47	24,99	12,48	17,33	28,73
7700	16,10	25,66	12,80	17,33	28,11
7701	16,27	24,92	12,12	17,89	28,80
7702	15,79	25,83	11,00	16,85	30,53
7703	16,47	25,76	11,15	16,87	29,75
7706	16,29	25,02	11,45	17,36	29,88
7707	16,82	25,02	12,48	16,05	29,64
7710	16,57	24,81	12,09	17,15	29,39
7711	16,00	24,95	12,39	17,55	29,11
7717	15,35	24,84	10,77	15,27	33,78
7720	20,15	25,00	9,58	17,47	27,81
7722	19,49	26,06	7,61	21,25	25,58
7724	19,35	25,54	8,14	18,58	28,39
7726	15,52	24,99	12,19	17,44	29,87
7727	14,92	24,66	10,84	15,44	34,14
7728	17,87	25,08	9,08	16,74	31,24
7729	15,93	25,32	11,87	17,10	29,77
7730	19,13	25,34	8,91	17,60	29,02

7731	18,80	25,04	8,82	17,21	30,13
7732	16,37	25,16	11,49	17,09	29,88

Tabela 4 – conjunto teste

amostra	% aromáticos	% etanol	% naftênicos	% olefinas	% parafinas
7277	14,52	25,15	14,02	17,96	28,35
7286	14,78	25,47	14,66	16,72	28,37
7294	15,64	25,70	13,58	17,10	27,97
7298	15,01	25,35	13,84	17,65	28,15
7301	14,97	25,88	13,53	17,28	28,35
7304	15,25	25,39	13,37	17,36	28,63
7307	14,47	26,53	14,58	17,25	27,16
7308	15,39	25,29	13,66	17,64	28,02
7309	15,01	25,35	13,84	17,65	28,15
7317	13,63	27,60	12,61	16,85	29,30
7365	15,36	25,47	13,15	17,12	28,90
7369	14,04	25,49	13,65	16,81	30,01
7381	15,25	25,69	13,77	17,31	27,99
7403	15,45	25,32	14,38	17,90	26,95
7503	16,08	25,34	13,10	17,35	28,12
7510	15,83	24,78	12,76	17,31	29,32
7511	16,76	25,17	13,45	17,19	27,42
7591	14,22	25,77	13,75	16,00	30,27
7595	15,59	25,34	13,62	17,89	27,56
7598	14,76	25,56	12,81	16,55	30,31
7601	14,85	25,18	13,00	17,37	29,61
7602	15,62	24,85	13,05	17,47	29,01
7604	13,89	25,29	14,06	18,15	28,60
7607	16,37	26,35	10,95	22,17	24,15
7624	13,89	25,03	13,70	18,23	29,14
7638	14,24	25,42	13,78	18,00	28,56
7641	16,46	24,95	12,69	17,02	28,88
7647	14,41	25,60	13,01	18,80	28,18
7648	14,60	24,82	12,91	19,06	28,61
7653	16,30	24,77	13,44	17,65	27,84
7655	16,17	25,30	10,40	18,66	29,47
7657	15,24	25,53	13,81	16,14	29,28
7682	16,66	24,77	11,95	17,35	29,26
7697	15,43	25,33	12,76	17,72	28,76
7714	19,34	24,79	9,04	17,77	29,06
7725	18,86	24,90	9,15	17,49	29,60

Vários modelos de regressão PLS foram gerados a partir dos espectros (variáveis x) versus os valores das propriedades (variáveis y), para as amostras de gasolinas comerciais, variando-se parâmetros referentes ao método.

Cada modelo obtido a partir do conjunto calibração foi avaliado por padronização, validação cruzada e centralização dos dados em torno da média. O modelo que apresentou um valor de erro de predição (RMSEP – *'root mean square error of prediction'*) mínimo, de acordo com a variação do número de componentes principais, foi selecionado e aplicado para escolha de um modelo final. Como o objetivo é comparar a capacidade dos diferentes modelos em prever a composição PEONA de novas amostras, os resultados encontrados para um conjunto independente de amostras (conjunto teste) serviram de base para a avaliação dos diferentes modelos obtidos.