

5º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Prospecção e Controle de Qualidade de Gasolinas Comerciais Brasileiras usando Perfis Espectrais de RMN ^{13}C e Análise Quimiométrica Multivariada de Reconhecimento de Padrões.

AUTORES:

Danilo Luiz Flumignan, Nivaldo Boralle, José Eduardo de Oliveira

INSTITUIÇÃO:

Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados – CEMPEQC, Departamento de Química Orgânica, Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, Rua Prof. Francisco Degni s/n, Quitandinha, 14800-900, Araraquara – SP, Brasil.

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 5º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 15 a 22 de outubro de 2009, em Fortaleza-CE. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 5ºPDPETRO.

Prospecção e Controle de Qualidade de Gasolinas Comerciais Brasileiras usando Perfis Espectrais de RMN ^{13}C e Análise Quimiométrica Multivariada de Reconhecimento de Padrões

Abstract

The identification of gasoline adulteration by organic solvents is not an easy task, because compounds that constitute the solvents are already in gasoline composition. In these work, the combination of Carbon Nuclear Magnetic Resonance (^{13}C NMR) spectroscopic fingerprintings with pattern-recognition multivariate Soft Independent Modelling of Class Analogy (SIMCA) chemometric analysis provides an original and alternative approach to screening Brazilian commercial gasoline quality in a Monitoring Program for Quality Control of Automotive Fuels. SIMCA, was performed on spectroscopic fingerprints to classify the quality of representative commercial gasoline samples selected by Hierarchical Cluster Analysis (HCA) and collected over a 6 month period from different gas stations in the São Paulo state, Brazil. Following optimized the ^{13}C NMR-SIMCA algorithm, it was possible to correctly classify 92.0% of commercial gasoline samples, which is considered acceptable. The algorithm is recommended for routine applications in Quality-Control Monitoring Programs, due its measurements are fast and can be easily automated. Also, police laboratories could employ this method for rapid screening analysis to discourage adulteration practices.

Introdução

Em todo país, questões envolvendo gasolina como combustível têm ocupado um grande espaço na mídia, estimulando discussões, dividindo opiniões e sendo alvo da ganância, do serviço sujo e do dinheiro fácil de certos empresários. A gasolina que movimenta a sociedade motorizada, também movimenta a conta bancária em milhões de dólares de verdadeiras “máfias” especializadas no ofício de fraudar e/ou adulterar a composição deste líquido. No Brasil, a gasolina automotiva é o principal responsável nas vendas de derivados de petróleo, sendo assim, largamente o combustível mais adulterado no mercado, trazendo, portanto sérios riscos ao motor do veículo e causando rombos nos cofres públicos com a sonegação de impostos. Do volume total comercializado, a região sudeste apresenta o maior volume de venda no país, representando 50% do combustível vendido. Dentro desta região o estado que mais se destaca é o de São Paulo com representação de cerca de 60%, ou seja, com volume maior que os volumes comercializados nas outras regiões da nação [1].

Originalmente, a gasolina era um produto colateral e indesejado na indústria de refino de petróleo, que estava interessada principalmente no querosene para iluminação. As refinarias desprezavam toda a gasolina obtida. No final do séc. XIX com o advento dos motores à combustão, a gasolina foi logo eleita como a melhor opção para combustível devido a algumas de suas características: alta energia de combustão, alta volatilidade e compressibilidade.

Atualmente, a gasolina é um dos combustíveis fósseis mais consumidos no mundo, sendo constituída por uma mistura de hidrocarbonetos líquidos voláteis e inflamáveis (parafínicos, isoparafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos) e, em menor quantidade, de produtos oxigenados e sulfurados. Estes hidrocarbonetos apresentam estruturas variadas em diferentes proporções, com cadeias carbônicas entre 5 e 12 átomos de carbono por molécula e pontos de ebulição entre 30 e 225 °C [2]. Tratando-se de uma mistura de hidrocarbonetos, a composição final da gasolina dependerá do tipo de petróleo usado no refinamento, do processo petroquímico usado para sua obtenção e das diferentes correntes petroquímicas usadas para a sua produção [3]. Estas diferentes características, propriedades, composições e proporções dos hidrocarbonetos presentes no combustível exercem influência nas características físico-químicas que determinam a qualidade da gasolina [4].

As especificações para a comercialização de gasolinas automotivas e o controle de qualidade do produto são diferentes no mundo, isto é, EN-228 na Europa, ASTM D4814 no EUA, JIS K 2202 no Japão e IS 2796 na Índia, cada qual com seus próprios métodos padrões de avaliação. No Brasil, as características da gasolina são especificadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP de acordo com a Resolução ANP n°. 309 [5] e o teor de álcool etílico anidro combustível a ser misturado às gasolinas comerciais têm que estar em conformidade com a especificação estabelecida pela Portaria MAPA n°. 266 [6]. Estes protocolos de análise geralmente não permitem distinguir e caracterizar de forma confiável a adulteração, surgindo então a necessidade de realização de pesquisas objetivando propor metodologias analíticas alternativas para o controle de qualidade.

Internacionalmente, as técnicas espectroscópicas [7,8] e cromatográficas [9,10] encontram-se bem estabelecidas e repletas de artigos relacionando estas a produtos derivados do petróleo. Por outro lado, métodos quimiométricos de reconhecimento de padrões e de regressões multivariadas têm sido amplamente utilizados no intuito de classificar e prever amostras com parâmetros previamente definidos, geralmente obtidos por cromatografia gasosa e infravermelho. São, portanto, ferramentas avançadas muito importantes cuja finalidade é entender, melhorar e/ou obter resultados confiáveis para análises dos parâmetros previamente estabelecidos [11,12]. Estas ferramentas quimiométricas aliadas às técnicas analíticas espectroscópicas e cromatográficas, encontram-se largamente difundidas quando relacionadas a amostras de gasolina originadas de países onde não se adota a adição de etanol. Além disso, verificamos que as técnicas espectroscópicas nunca foram utilizadas como métodos exploratórios de não conformidades em gasolinas comercializadas no Brasil.

Sendo assim, vimos por meio deste trabalho aplicar e desenvolver uma metodologia analítica espectroscópica que possibilite promover uma ampla caracterização e comparação dos constituintes presentes em amostras de gasolinas comerciais brasileiras. A partir disto, viabilizar a utilização eficiente deste método na determinação da qualidade de amostras comerciais obtidos de acordo com a Resolução ANP n°. 309.

Metodologia

Parâmetros Físico-Químicos

2400 amostras de gasolina foram fornecidas pelo CEMPEQC, laboratório responsável monitoramento da qualidade de combustíveis no Centro-Oeste do Estado de São Paulo, e coletadas aleatoriamente durante seis meses. Após coletadas, as amostras foram armazenadas em frascos de polietilenotereftalato e transportadas em caixas refrigeradas, seguindo procedimentos oficiais da ANP. Ao chegar ao laboratório, 90 mL de amostra foram imediatamente recolhidas em frascos PET âmbar de 100 mL com tampa e batoque; em seguida, foram armazenadas em freezer para evitar a volatilização e para manutenção da integridade.

Diversos parâmetros físico-químicos, analisados de conforme métodos padrões estabelecidos na Resolução ANP n.º 309, tais como, temperaturas exigidas na destilação atmosférica (ASTM D86), densidade relativa (ASTM D4052), MON, RON e IAD (correlação com ASTM D2699/D2700) e porcentagem (v/v) de benzeno (ASTM D6277), álcool anidro (NBR 13992) e hidrocarbonetos (saturados, olefinas e aromáticos - correlacionada com a norma ASTM D1319), foram previamente determinados nas amostras de gasolinas coletadas. Os instrumentos utilizados nestas determinações foram destiladores automáticos (Normalab NDI440 v.1.70C), densímetro (Anton Paar DMA4500 v.4.600.b) e analisador portátil IR (Grabner IROX2000 v.2.02); o teor de álcool anidro (NBR 13992) foi determinada pelo método de extração aquosa, onde se usou 50 mL de gasolina e 50 mL de uma solução aquosa 10% (m/v) de NaCl.

De acordo com os resultados obtidos, as amostras foram classificadas em dois grupos: conforme (satisfazendo plenamente as especificações brasileiras) e não-conforme (não satisfazendo as especificações brasileiras). Dos parâmetros físico-químicos foi possível selecionar 150 amostras representativas de gasolina através da análise exploratória hierárquica de agrupamentos (HCA) para posterior análise de RMN ^{13}C . A análise exploratória foi executada utilizando o software *Pirouette 3.11* (Infometrix, Woodinville, USA) e aplicada nas planilhas dos parâmetros físico-químicos obtidos mensalmente.

Devido às diferentes intensidades de resposta advindas dos parâmetros físico-químicos considerados, utilizou-se neste conjunto de dados o préprocessamento autoescalado, no qual as variáveis são centradas na média e escaladas em função da variância dos resultados concomitantemente. Além disso, utilizou-se a distância euclidiana para cálculo da similaridade e a técnica de agrupamento denominada incremental, técnica na qual os agrupamentos são conectados pela distância média.

Análise de RMN ^{13}C

As amostras representativas selecionadas foram analisadas sem sofrer pré-tratamento, e somente com a adição de clorofórmio deuterado (CDCl_3), como componente de referência. Para cada análise, 200 μL de gasolina amostra foram diluídos em 600 μL de clorofórmio deuterado (CDCl_3) e 10 min foram utilizados como tempo de aquisição. Os perfis espectrais foram obtidos usando um

espectrômetro de RMN VARIAN INOVA 500 MHz a aproximadamente 300,1K acoplado a uma “probe broadband” de 5 mm. O deslocamento químico foi referenciado em partes por milhão (ppm) relativo ao sinal do clorofórmio (CDCl_3) δ 77,0 (no caso, de RMN ^{13}C), ou seja, os FIDs obtidos foram referenciados usando o sinal do solvente. Estes espectros foram registrados com 90° de pulso, 230 ppm de largura espectral, 296 “transients” e 0,904 s de “relaxation delays”. Além disso, foi realizada a correção da linha base manual e a transformada de Fourier em todos os perfis espectrais.

Previsão da Conformidade das Gasolinas pelo Método SIMCA de Reconhecimento de Padrões

Na análise quimiométrica de reconhecimento de padrões, as intensidades espectroscópicas foram utilizadas como variáveis independentes, enquanto a característica de qualidade como classe de supervisão. Os modelos matemáticos foram aplicados no banco de dados usando o software Pirouette 3.11 (Infometrix, Woodinville, USA).

O banco de dados foi dividido em dois conjuntos, treinamento e previsão, através de análise quimiométrica exploratória, onde foram selecionadas amostras de diferentes similaridades para fazer parte do conjunto externo de previsão. O conjunto de treinamento foi constituído de aproximadamente 75% das amostras representativas selecionadas, ou seja, 100 amostras comerciais, enquanto que o conjunto de previsão foi constituído por aproximadamente 25% das amostras representativas, ou seja, 50 amostras. Por outro lado, as intensidade espectrais, bem como a classe de supervisão foram constituídas nas mesmas quantidades, neste caso, 32768 intensidades e 1 classe.

Nas análises de reconhecimento de padrões supervisionado SIMCA, foram utilizadas diversas transformações matemáticas, bem como vários preprocessamentos, com intuito de melhor promover a melhor classificação das amostras de acordo com suas características de qualidade. Além disso, nesta análise foi definido um índice de confiança de 0,95 para obtenção de um melhor poder de modelagem no conjunto de treinamento.

Resultados e Discussão

Mudanças significativas nos parâmetros físico-químicos das gasolinas automotivas brasileiras podem ter sido causadas devido ao excesso de álcool anidro e/ou solventes adulterantes, especialmente, benzeno, querosene, tolueno, solvente de borracha, nafta petroquímica, diesel, aguarrás e thinner. Estes produtos quando misturados a gasolina dão origem a variações na densidade relativa, na octanagem, na composição de hidrocarbonetos e na curva de destilação. 2400 amostras de gasolina comercial foram coletadas no interior do Estado de São Paulo durante um período de seis meses e 150 amostras representativas (79 amostras conforme a especificação brasileira e 71 não-conforme) foram selecionadas por análise exploratória HCA. Seis dendrogramas (Figura 1), cada constituído de 400 amostras e obtido levando-se em consideração à distância Euclideana e a técnica de agrupamento incremental, resultou em vinte e cinco grupos (representados pelas diferentes cores. De cada dendrograma mensal, 25 amostras representativas foram selecionadas para análise de RMN ^{13}C , mantendo a representatividade do banco de dados.

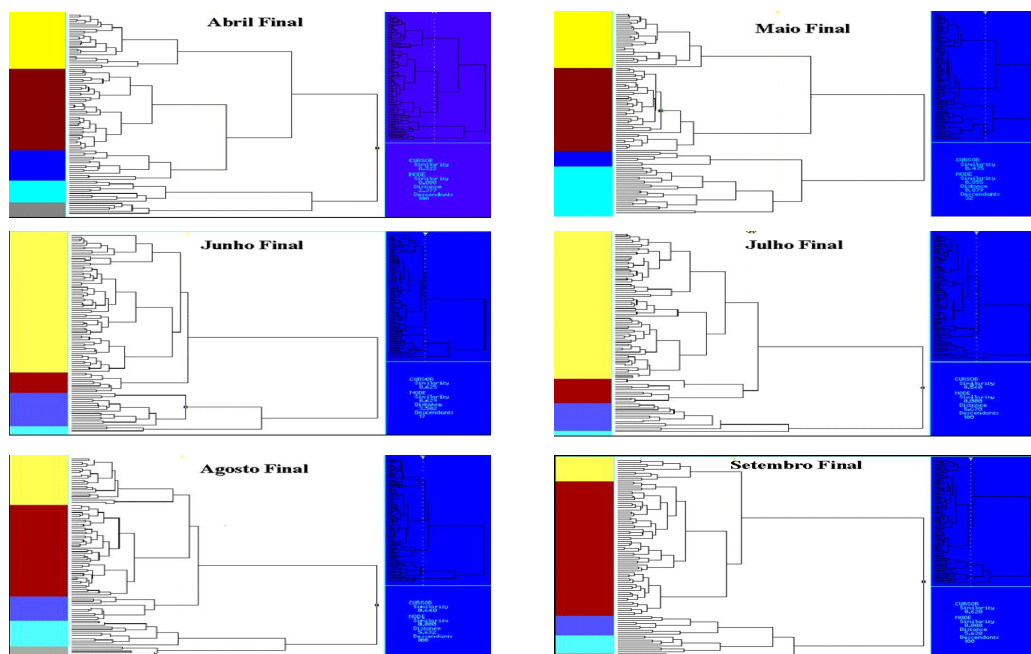


Figura 1. Dendrogramas obtidos da análise quimiométrica exploratória para seleção das amostras de gasolinas comerciais representativas.

O perfil espectral de RMN ^{13}C é muito complexo, apresentando sinais em quase todas as regiões do espectro. Com o propósito de ilustrar a complexidade do sistema investigado, os perfis espectrais típicos de RMN ^{13}C das amostras representativas selecionadas são apresentados na Figura 2. Além disso, todos os perfis são muito similares, pois as amostras provêm do mesmo processo de refino. Portanto, fica claro que uma inspeção visual destes perfis não será eficiente na identificação da qualidade das amostras, ou seja, existe a necessidade da aplicação de ferramentas quimiométricas de classificação e da utilização de uma alta quantidade de variáveis, neste caso, as intensidades espectroscópicas.

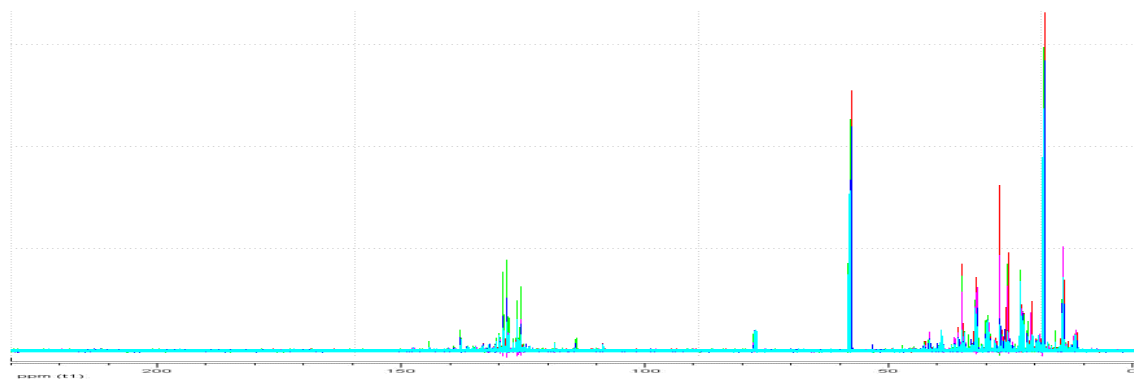


Figura 2. Espectros típicos sobrepostos de RMN ^{13}C (500MHz in CDCl_3) das 150 amostras de gasolinas comerciais representativas.

O método de reconhecimento de padrões SIMCA foi selecionado, pois permite a classificação de uma amostra desconhecida baseado em regras definidas em um conjunto de treinamento. No presente estudo, os perfis espectrais de 100 amostras representativas de gasolina, compreendendo 54 conformes e 46 não conformes, foram usados no conjunto de treinamento. As 50 amostras representativas restantes, sendo 25 conformes e 25 não conformes, formaram o conjunto de previsão. A seleção das amostras presentes no conjunto de previsão foi realizada através da análise exploratória

quimiométrica (HCA), e as categorias, conforme e não conforme, foram definidas através dos diversos parâmetros físico-químicos analisados pelos métodos estabelecidos na Resolução ANP n°. 309.

No conjunto de treinamento, seis componentes principais descreveram 70% da variabilidade do conjunto de dados. A maior porcentagem de amostras corretamente classificadas no conjunto de treinamento foi obtida usando dados autoescalados e transformados logaritmicamente. Pode ser observado pela inspeção visual das projeções de classe 3D (Figura 3), que este tipo de processamento e transformação utilizado deu a melhor tendência na formação dos agrupamentos.

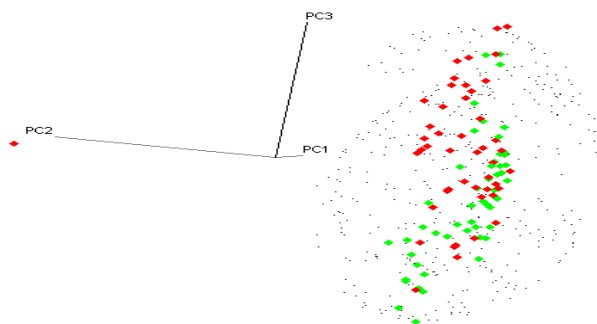


Figura 3. Projeção 3D das classes de amostras no gráfico de scores.

Nota: Pontos verdes e vermelhos representam a classe conforme e não conforme, respectivamente.

A classificação do conjunto de calibração (Figura 4) mostra que 99% das amostras presentes foram classificadas corretamente em comparação com a classificação obtida através dos parâmetros físico-químicos (Resolução ANP n°. 309), exceto uma amostra. Esta amostra, com não conformidade no teor de álcool anidro (35% v/v), foi classificada por SIMCA como conforme.

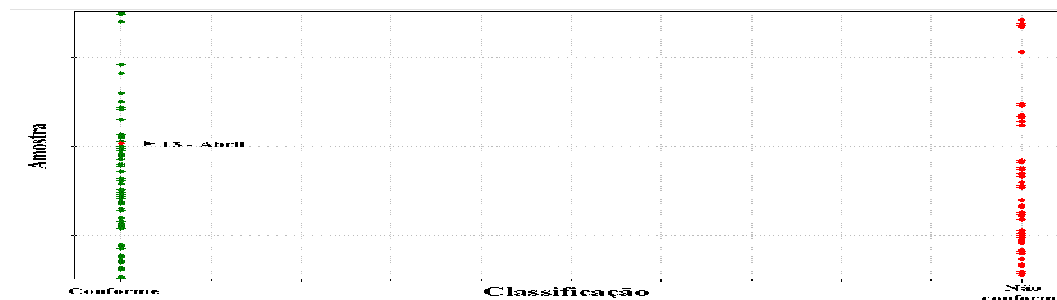


Figura 4. Classificação, de acordo com a conformidade prescrita pela Resolução ANP n°. 309, do conjunto de treinamento.

Após calibração, efetuou-se a previsão no conjunto teste, composto por 25 amostras conformes e 25 não conformes. Das amostras presentes no conjunto teste, 84% foram classificadas corretamente, e oito amostras estão discordantes em relação com a classificação proveniente dos parâmetros físico-químicos (Resolução ANP n°. 309), sendo cinco amostras classificadas como conformes e três como não conformes.

As não conformidades presentes nestas amostras foram: teor de álcool anidro, MON e PFE. As não conformidades de MON e PFE são discutíveis, pois alguns resultados encontram-se próximos aos limites estabelecidos, que no caso é: PFE, temperatura de 221 °C sendo o limite máximo 220°C, e MON, octanagem entre 81,3 e 81,9 sendo o limite mínimo 82,0. Os valores obtidos segundo os métodos padrões estabelecidos pela Resolução ANP n°. 309, como mostrado estão dentro do limite de confiabilidade do método, restando apenas às amostras com teor de AEAC, elevando para 92% de

acertos na caracterização da conformidade das gasolinas. Tal valor quando comparado com trabalhos publicados na literatura mostra-se dentro de uma faixa aceitável, principalmente por se tratar de amostras obtidas diretamente no comércio varejista (postos revendedores de combustíveis).

Conclusões

Uma aplicação analítica, baseada na análise quimiométrica SIMCA de reconhecimento de padrões de perfis espectrais de RMN ^{13}C , foi desenvolvida a fim de determinar a qualidade de gasolina comercial brasileira conforme especificado na Resolução ANP n°. 309. A técnica de RMN ^{13}C tem elevado potencial na determinação da qualidade da gasolina brasileira e classificações resultantes da utilização dos perfis espectrais foram satisfatórias. Por fim, cabe ressaltar a viabilidade da utilização do algoritmo RMN ^{13}C – SIMCA, como metodologia analítica alternativa no controle de qualidade de gasolinas comerciais por parte de laboratórios governamentais.

Agradecimentos

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, a FUNDUNESP, ao CNPq e ao CEMPEQC (Centro de Monitoramento e Pesquisa na Qualidade de Combustíveis, Biocombustíveis, Petróleo e Derivados).

Referências Bibliográficas

1. BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. Vendas, pelas distribuidoras, dos derivados combustíveis de petróleo (metros cúbicos). Acesso em: 20 maio 2009.
2. Petrobrás – REGAP – Refinaria de Gabriel Passos, Gasolina Automotiva. Betim-MG; 1997.
3. Rebouças, M.V. et al. *2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, p. 399; 2003.
4. Assis, J.C.R. et al. *2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, p. 396; 2003.
5. BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução n°. 309. Diário Oficial, Brasília, 28 dez. 2001.
6. BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Portaria n°. 266. Diário Oficial, Brasília, 21 jun. 2002.
7. Iob, A. et al. *Fuel*, v. 74, n. 2, p. 227-231, 1995.
8. Sarpal, A.S. et al. *Fuel*, v. 80, p. 521-528, 2001.
9. Van Leeuwen, J.A. et al. *Chemom. Intell. Lab. Systems*, v. 25, p. 325-340, 1994.
10. Barman, B.N. et al. *Critical Review in Analytical Chemistry*, v. 30, n. 2/3, p. 75-120, 2000.
11. Ferreira, M.M.C. et al. *Química Nova*, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.
12. Parreira, T.F. *Utilização de métodos quimiométricos em dados de natureza multivariada*. 2003. 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) – UNICAMP, Campinas, 2003.