

Determinação de Metano, Etano, Propano e Butano em Misturas Gasosas Utilizando Espectroscopia NIR e Calibração Multivariada.

*Camila Manara Franco (IC)¹, Heitor Luís Fernandes (PG)¹, Jarbas J. R. Rohwedder (PQ)¹

¹Instituto de Química – UNICAMP – CP 6154 – CEP 13084-971 – Campinas – SP e-mail: g015613@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Gás Natural, Espectroscopia NIR, Calibração Multivariada

Introdução

Em trabalho apresentado anteriormente foi demonstrado a possibilidade de utilizar a espectroscopia NIR associada à calibração multivariada para determinação de misturas binárias contendo metano e um dos seguintes gases: etano ou propano ou butano.

O objetivo deste trabalho é determinar o teor destes quatro hidrocarbonetos em uma mesma mistura gasosa, cujos teores destas espécies são semelhantes àqueles encontrados no Gás Natural (GN) e no Gás Natural Veicular (GNV), empregando espectroscopia NIR e calibração multivariada (PLS). Os resultados encontrados foram comparados com aqueles fornecidos pelo método padrão (ASTM D1945), que faz uso da cromatografia gasosa com detector por ionização em chama (CG-FID.)

Experimental

Os espectros das misturas gasosas foram obtidos num espectrofotômetro construído no laboratório empregando um AOTF (Brimrose) como seletor de comprimento de onda, um detector de PbS (Ealing), uma lâmpada de W como fonte de radiação e uma cela de multi-reflexões (Infrared Analysis) com caminho óptico variável de 3 a 107 m e volume interno de 16 L. Para a obtenção dos cromatogramas utilizou-se um cromatógrafo a gás (Shimadzu, GC-2010) com detector de ionização em chama (FID). Para a análise cromatográfica foram construídas curvas de calibração, a partir da injeção individual dos gases puros, nas seguintes faixas de concentração: metano (67,5 a 97,5% v/v), etano (2,0 a 21,2% v/v), propano (0,5 a 6,5% v/v) e butano (0,2 a 4,0% v/v). Para a espectroscopia, um conjunto de 63 amostras foi preparado diretamente no interior da cela de multi-reflexões com auxílio de seringas gastight (100, 50, 10 e 1 mL Hamilton) apresentando as seguintes faixas de concentração: metano (70,5 a 96,0% v/v), etano (2,5 a 20,0% v/v), propano (1,0 a 6,0% v/v) e butano (0,5 a 2,8% v/v). Das 63 amostras, 43 foram utilizadas na construção do modelo de calibração empregando PLS-1 e 20 foram utilizadas como conjunto de validação externa. O tratamento quimiométrico foi realizado utilizando-se o programa Unscrambler 9.1 (Camo).

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Resultados e Discussão

Diversos tipos de pré-tratamento dos dados espectrais foram realizados e os melhores resultados foram obtidos quando utiliza-se a região entre 2160 e 2555 nm com correção de linha base.

A Tabela 1 mostra os resultados de previsão obtidos considerando como valor esperado os resultados encontrados pela técnica padrão.

Tabela 1. Resultados obtidos para os modelos de previsão considerando como valor esperado os resultados fornecidos pela CG-FID.

Gás	RMSEP*	R	Inclin.	Interc.
Metano	1,83% (v/v)	0,965	0,934	5,779
Etano	0,72% (v/v)	0,993	0,975	0,203
Propano	0,50% (v/v)	0,934	0,968	0,082
Butano	0,53% (v/v)	0,912	0,661	0,670

*RMSEP = root mean square error of prediction

A Tabela 2 mostra os valores da estimativa dos desvios médios obtidos para o estudo de repetibilidade de 20 replicatas para as técnicas NIR e cromatografia gasosa.

Tabela 2. Estimativa dos desvios médios obtidos para cada gás nas duas técnicas estudadas.

Técnica	Metano % (v/v)	Etano % (v/v)	Propano % (v/v)	Butano % (v/v)
CG - FID	2,0	0,2	0,1	0,08
NIR / PLS	0,5	0,4	0,4	0,4

n = 20

Conclusões

Os resultados mostram que é possível utilizar a espectroscopia NIR associada a métodos quimiométricos para determinar a concentração dos constituintes majoritários do gás natural. Os valores de inclinação obtidos mostram a concordância entre os valores da cromatografia e da espectroscopia, exceto para o butano, provavelmente devido a sua baixa concentração. Exceto para o metano, os valores de coeficiente linear mostram que não há erros sistemáticos.

Agradecimentos

FAPESP, CT-PETRO / CNPq