

Desenvolvimento de uma Célula Espectroscópica para a Determinação de hidrocarbonetos em Misturas Gasosas Utilizando a Espectroscopia NIR e Calibração Multivariada.

*Camila Manara Franco (PG)¹, Jarbas J. R. Rohwedder (PQ)¹

¹Instituto de Química – UNICAMP – CP 6154 – CEP 13084-971 – Campinas – SP, e-mail: Jarbas@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 da composição de misturas gasosa contendo metano, etano, propano e butano, com o auxílio de uma célula de medida de múltiplas reflexões com caminho óptico de 36 m.

Com base nos resultados anteriores foi desenvolvida uma cela de medida empregando tubo de alumínio e janela de vidro cujas principais características são a facilidade de introdução da amostra, limpeza e robustez, visando sua aplicação diretamente na linha de produção. A nova célula e o método proposto foram avaliados na determinação dos teores de hidrocarbonetos em 4 amostra padrão certificada cujos teores são semelhantes àqueles encontrados no Gás Natural (GN) e no Gás Natural Veicular (GNV). 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

A célula de medida de 540 mm de caminho óptico e volume interno de 490 mL, foi construída em laboratório a partir de segmentos cilíndricos feitos em alumínio unidos por flanges vedados através de O-rings de Viton. Foram empregadas janelas de vidro de borossilicato de 5,5 mm de espessura e 55 mm de diâmetro. A esta célula foram adaptadas válvulas tipo esfera (Comap) para introdução dos gases e para a limpeza da cela (purga), um manômetro (Turotest) e um septo de silicene. As 39 misturas gasosas para a construção do modelo de calibração foram preparadas diretamente na célula de medida através do uso de fluxímetros (AALBORG), apresentando as seguintes faixas de concentração: metano (69 a 99% v/v), etano (1,8 a 21,3% v/v), propano (0,9 a 7,0% v/v) e butano (0,6 a 4,6% v/v). Para avaliar o método proposto e a célula desenvolvida, foram analisadas quatro amostras certificadas (White Martins), com concentração variando entre 78,4 e 95,8% para metano, 2,5 e 15,0% para etano, 1,2 e 4,5% para propano e 0,5 e 2,1% para butano.

29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

Para a análise cromatográfica foi utilizado um cromatógrafo a gás (Shimadzu, GC-2010) com detector de ionização em chama (FID). O tratamento quimiométrico foi realizado utilizando-se o programa Unscrambler 9.2 (Camo).

Resultados e Discussão

Diversos tipos de pré-tratamento dos dados espectrais foram realizados e os melhores resultados foram obtidos quando os espectros sofreram o pré-tratamentos de correção de linha de base, suavização Savisky-Golay (janela 5 pontos) e cálculo de segunda derivada.

A Tabela 1 mostra os resultados de previsão obtidos para as amostras certificadas considerando como valor esperado as concentrações indicadas pelo fabricante.

Tabela 1. Resultados obtidos para as amostras certificadas considerando como valor esperado as concentrações fornecidas pelo fabricante.

Gás	RMSEP*	Correlacã	Inclinação	Linear
Metano	1.07% (v/v)	0.9993	1.1143	-10.7809
Etano	0.27% (v/v)	0.9987	0.9977	0.1153
Propano	0.22% (v/v)	0.9848	0.9730	0.0073
Butano	0.16% (v/v)	0.9754	1.0652	-0.0261

* RMSEP = root mean square error of prediction

Conclusões

Os resultados mostram que a espectroscopia NIR é um método alternativo para determinar a concentração dos constituintes majoritários do gás natural uma vez que os resultados obtidos mostram uma excelente concordância com os valores certificados. A célula desenvolvida apresenta um caminho óptico apropriado para sua aplicação na análise do GN por espectroscopia NIR uma vez que permite determinar, em uma mesma amostra, concentrações de espécies cuja razão de concentração é de aproximadamente 100 vezes como é o caso da razão de concentração entre o metano e o butano.

Agradecimentos

FAPESP, CT-PETRO / CNPq