

Determinação do número de acidez total em resíduo atmosférico e de vácuo empregando ATR-FTIR/ biPLS.

Graciele Parisotto (PG)¹, Edson I. Müller (PG)¹, Aline L. Hermes (PG)¹, Maria F. P. dos Santos (PQ)², Regina C. L. Guimarães (PQ)², Marco F. Ferrão (PQ)³, Valderi L. Dressler (PQ)¹, Érico M. M. Flores (PQ)¹ flores@quimica.ufsm.br

¹ Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Maria, 97105-700, Santa Maria - RS.

² Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello - CENPES-PETROBRAS.

³ Departamento de Química - Universidade de Santa Cruz do Sul. Santa Cruz do Sul - RS.

Palavras Chave: resíduo de vácuo, resíduo atmosférico, número de acidez total, ATR-FTIR, biPLS.

Introdução

O petróleo, além de hidrocarbonetos, pode apresentar uma série de contaminantes que podem levar a sua desqualificação, tais como os ácidos naftênicos (NA), os quais são citados entre os principais causadores de corrosão nas refinarias. O controle da acidez total em produtos do petróleo é feito através da determinação do número de acidez total (TAN). O TAN é, normalmente, determinado de acordo com a norma ASTM D 664-04, baseada na titulação potenciométrica em meio não-aquoso. Como alternativa à metodologia oficial, o objetivo deste trabalho foi determinar o TAN para amostras de resíduo da destilação atmosférica (RAT) e de resíduo da destilação a vácuo (RV) do petróleo, utilizando a espectroscopia no infravermelho médio com transformada de Fourier e reflectância total atenuada (ATR-FTIR), associada a métodos quimiométricos.

Resultados e Discussão

Os conjuntos de calibração e previsão foram formados por 44 e 13 amostras, respectivamente, totalizando 16 amostras de RAT e 41 de RV. Os modelos de calibração foram desenvolvidos através do emprego de três métodos de seleção de variáveis: método dos mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS), método dos mínimos quadrados parciais por sinergismo (siPLS) e método dos mínimos quadrados parciais por exclusão (biPLS). Foram avaliados diferentes tratamentos e pré-processamentos para o desenvolvimento dos modelos. O tratamento da primeira derivada com o filtro de Savitzky-Golay, os dados centrados na média e o algoritmo biPLS produziram o melhor modelo (Figura 1). O espectro foi dividido em 20 intervalos sendo 5 intervalos combinados (2992 a 2826, 1823 a 1657, 1656 a 1490, 1489 a 1323, 821 a 655 cm^{-1}).

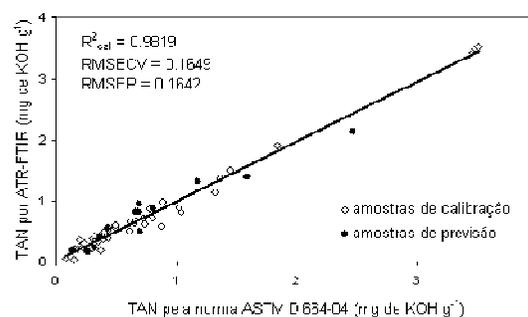


Figura 1. Valores de referência do TAN vs. valores preditos pelo modelo biPLS20 usando os intervalos selecionados para as amostras de RAT e RV.

Este modelo forneceu erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV) e erro quadrático médio de previsão (RMSEP) de 0,1649 mg.g^{-1} KOH de 0,1642 mg.g^{-1} KOH, respectivamente, apresentando coeficiente de determinação de 0,9819 e erro médio de 22,46%.

Conclusões

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e reflexão total atenuada (ATR-FTIR) combinada às técnicas quimiométricas, mostrou-se um método apropriado e rápido para a determinação do número de acidez total em amostras de resíduo de destilação atmosférica e de destilação a vácuo do petróleo. Esse método tem como principais vantagens: menor tempo para a realização da análise, análise não-destrutiva, facilidade no manuseio das amostras, baixo custo operacional frente a sua utilização diária em análises de processos.

Agradecimentos

CENPES/PETROBRAS, PPGQ-UFSM, CAPES, CNPq.