



PRH10
Planejamento e Otimização
de Processos de Petróleo e
Gás Natural



UTILIZAÇÃO DE REDES DE PERÍODO LONGO PARA A DETERMINAÇÃO DA PRESENÇA DE ADULTERANTES NA GASOLINA

**Rosane Falate, Márcia Müller, Hypolito J. Kalinowski, Claudiney S. Cordeiro,
Livia M. Assis, José L. Fabris**

Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica e Informática Industrial
Av. Sete de Setembro, 3165 80230-901 Curitiba – PR
Tel.: 41.310-4642 Fax: 41.310-4683 rfalate@cefetpr.br

***Resumo.** Este trabalho mostra os resultados obtidos com o uso de redes de período longo em fibras óticas na determinação da presença de adulterantes na gasolina. Foram usadas nas medidas gasolina pura, gasolina comercial e substâncias comumente usadas na adulteração como álcool anidro, nafta, tiner e aguarrás. Para uma análise quantitativa dos principais componentes existentes na gasolina, foi utilizada a cromatografia gasosa, que é uma técnica já bem estabelecida para este tipo de combustível.*

***Palavras-chave:** Redes de período longo, Controle de qualidade de combustíveis, Cromatografia Gasosa, Índice de refração, Sensores a fibra ótica*

1. INTRODUÇÃO

A gasolina é uma mistura de hidrocarbonetos líquidos voláteis e inflamáveis derivados do petróleo (Kersey, 1997) a qual tem uma temperatura de ebulição entre 180 e 200 °C. Os hidrocarbonetos que possuem essa faixa de temperatura de ebulição são aqueles compostos por quatro a doze carbonos em sua estrutura molecular, em geral parafinas, olefinas e aromáticos.

Gasolinas com composições diferentes devido não somente à constituição química mas também à estrutura molecular dos constituintes (Kersey, 1997), podem possuir a mesma octanagem. Raramente a gasolina produzida pelas técnicas de refino é usada diretamente, sendo necessário um estágio de mistura de cargas de refino e petroquímicas. A seleção de componentes e suas proporções na mistura são os maiores problemas numa refinaria, pois muitas correntes de hidrocarbonetos diferentes devem necessariamente ser misturados na formulação da gasolina para produzir uma gasolina de qualidade (Kersey, 1997), (Rebouças, 2003). No entanto, cada propriedade de cada componente é uma variável, sendo que o efeito final no produto gasolina é considerável. O problema pode ainda ser mais complicado pelas mudanças das propriedades nos compostos derivados devido às mudanças de processamento.

A ANP determina uma série de medidas para verificar se uma determinada amostra de gasolina está dentro dos padrões estabelecidos. As principais medidas são: destilação, octanagem, massa específica e composição (Agência Nacional do Petróleo, 2001).

Para a área de controle de qualidade na indústria petroquímica, os sensores óticos a fibra possuem a vantagem de ser eletricamente passivos, ou seja, não produzem faíscas, podendo ser instalados em locais que contenham materiais inflamáveis. Além disso, seu tamanho reduzido (Falate, 2002-A) garante que a estrutura de uma refinaria ou de um equipamento, como as bombas de gasolina presentes em postos de combustíveis, não precise ser alterada para agregar tal tecnologia.

As redes de período longo (LPG – *Long Period Gratings*) são sensores a fibra que possuem a propriedade de medir a variação do índice de refração do meio circunvizinho à fibra (Patrick, 1998), (Falciai, 2001), (Falate, 2002-B). Desse modo, sabendo-se que a gasolina comercial possui uma composição média de hidrocarbonetos, ou seja, um índice de refração médio, e que a adulteração caracteriza-se por uma menor quantidade de gasolina pura na amostra, um sensor que esteja calibrado para a gasolina comercial conforme poderá identificar a presença ou não de adulterantes.

A cromatografia gasosa destaca-se entre outros métodos de análise de materiais por poder efetuar a separação, identificação e quantificação das espécies químicas, por si mesma ou em conjunto com outras técnicas de análise como a espectrometria de massas (Collins, 1997). Desse modo, consegue-se determinar de uma amostra de gasolina quais os compostos majoritários da mesma e sua quantidade, e ainda é possível verificar se as estas estão dentro das especificações da ANP. Além disso, pela identificação das espécies químicas, a cromatografia gasosa permite determinar qual ou quais compostos estão sendo usados para adulterar esses combustíveis. No entanto, uma análise cromatográfica pode ser bastante demorada dependendo do composto a ser analisado. No caso da gasolina são necessárias mais de duas horas para a aquisição de um completo perfil cromatográfico.

Este trabalho mostra os resultados obtidos usando uma rede de período longo para a determinação da presença de adulterantes na gasolina, indicando o uso deste dispositivo como um detector para o controle de qualidade de combustíveis. Além disso, são apresentados os primeiros resultados obtidos no CEFET-PR com o uso de cromatografia gasosa para análise de gasolina. Foram usados nas análises amostras de gasolina pura (gasolina A), gasolina comercial ou gasolina C (gasolina A + álcool anidro), tiner, aguarrás, nafta, refinado e álcool anidro. O uso de sensores a fibra permite explorar algumas vantagens da fibra ótica como a multiplexação e o sensoriamento remoto, permitindo que monitorações simultâneas possam ser realizadas numa única central de análise.

2. DESENVOLVIMENTO

2.1 Redes de período longo

As redes de período longo são dispositivos escritos na fibra ótica pela modulação periódica do índice de refração da fibra ao longo de seu comprimento (Vengsarkar, 1996). Essa modulação periódica permite que o modo de núcleo da fibra ótica possa trocar energia com alguns dos modos de casca co-propagantes, deixando no espectro de transmissão da fibra ótica vários vales. As localizações desses vales podem ser calculadas pela seguinte condição de casamento de fase (Vengsarkar, 1996):

$$I_m = (n_{eff_co} - n_{eff_cl}^m) \cdot L \quad (1)$$

onde I_m representa o comprimento de onda de ressonância entre o modo de núcleo e o m -ésimo modo de casca, n_{eff_co} e $n_{eff_cl}^m$ correspondem ao índice de refração efetivo do modo de núcleo e do m -ésimo modo de casca, respectivamente, e L representa o período da rede.

O princípio de funcionamento da rede de período longo como sensor de índice de refração baseia-se na dependência do índice de refração efetivo do modo de casca com o índice de refração no núcleo, na casca e no meio circunvizinho à fibra (Abramov, 1999). Assim, uma mudança no índice do meio externo acarreta numa alteração no n_{eff-cl}^m e, conseqüentemente, numa variação no comprimento de onda de acoplamento, conforme pode ser verificado pela Eq. (1). As LPG são sensíveis também a variações de temperatura e de tensão longitudinal (Vengsarkar, 1996), (Abramov, 1999). Com isso, ao se utilizar esse dispositivo para sensoriamento, cuidados em relação a evitar variações naqueles parâmetros são necessários.

O sistema experimental usado para a caracterização de combustíveis é mostrado na Fig. 1, e consiste de um recipiente de vidro com quatro saídas, duas delas para a inserção da fibra e as outras duas para adicionar e retirar o fluído que se deseja analisar. Para evitar a influência de variações na temperatura e na tensão longitudinal, a temperatura foi mantida em $20,0 \pm 1,5$ °C, e as variações de tensão foram controladas pela fixação da fibra e do vidro. Um LED, com comprimento de onda central de 1530,3 nm e largura de banda de 52,0 nm juntamente com um analisador de espectros óticos (OSA), com uma resolução de 0,1 nm, foram usados para fazer as medidas do espectro de transmissão da fibra. A LPG usada nesses experimentos foi fabricada utilizando a técnica de escrita ponto-a-ponto usando o arco elétrico de uma máquina de emendas de fibras (Falate, 2002-C), com parâmetros de arco de 12 mA e 0,5 s. A rede foi produzida com período de 649 μ m e 53 pontos de interação.

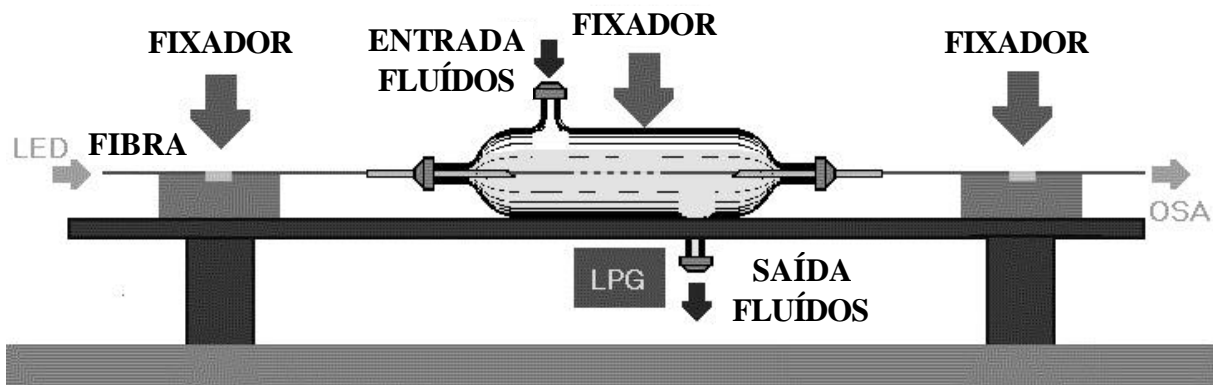


Figura 1 – Montagem experimental usada na caracterização de gasolinas.

Na Figura 2 é mostrada a curva de resposta da LPG para amostras puras de álcool anidro, aguarrás, nafta, e tiner. A grande variação em comprimento de onda para cada um dos compostos indica que a presença de qualquer um desses elementos em uma amostra padrão de gasolina irá alterar o índice de refração de forma significativa.

O comportamento do vale de atenuação para a LPG quando álcool anidro, aguarrás, nafta, e tiner foram adicionados na gasolina comercial conforme com 20 % de álcool anidro é mostrado na Fig. 3. A linha sólida representa a resposta da rede quando álcool anidro é adicionado na gasolina pura (gasolina A). Ao adicionar solventes na gasolina comercial (gasolina C), verifica-se que a rede responde de maneira diferente para cada composto, indicando que somente para uma amostra conforme de gasolina C a curva de acréscimo de álcool irá se sobrepôr a curva de calibração, como indicado pelos círculos abertos.

A Tabela 1 mostra o procedimento de cálculo adotado para encontrar os valores de concentração de álcool de alguns dos pontos do gráfico da Fig. 3. Considerando a concentração de álcool anidro na gasolina comercial conhecida, um acréscimo de solvente corresponde a uma redução na concentração de álcool anidro presente na amostra, conforme

Tabela 1. A gasolina comercial usada nesses experimentos tinha 20 % de álcool anidro em sua composição.

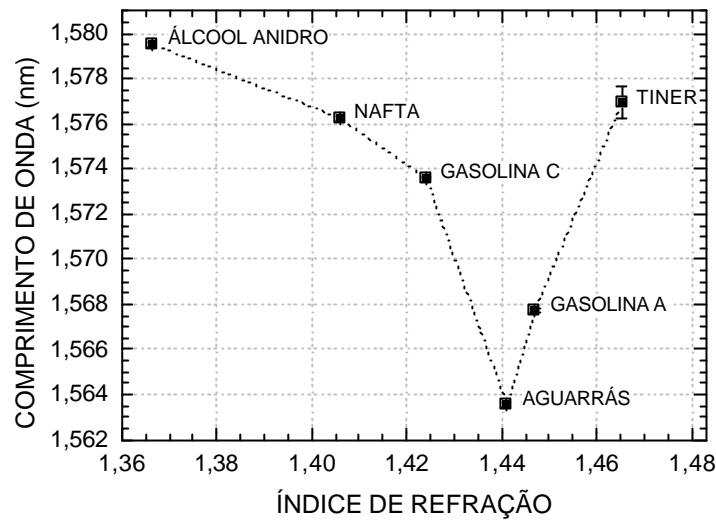


Figura 2 – Resposta da rede de período longo para diferentes compostos.

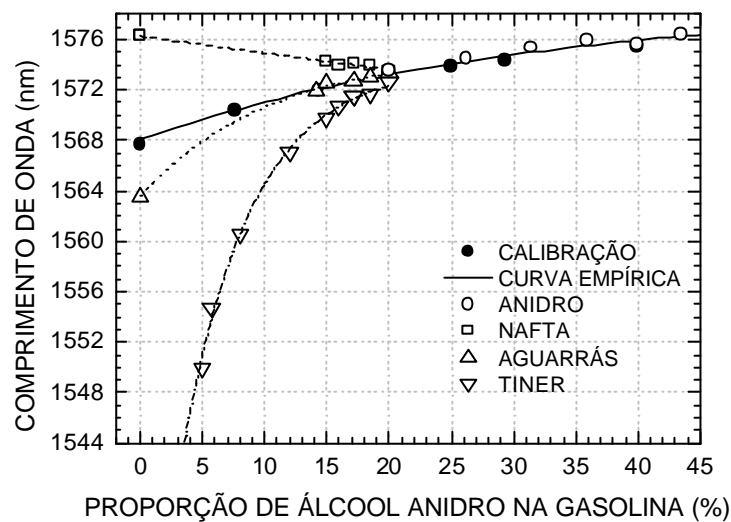


Figura 3 – Resposta da rede de período longo para diferentes solventes.

Tabela 1. Cálculo das concentrações de álcool na gasolina quando é adicionado solvente.

Gasolina comercial (ml)	Álcool anidro (ml)	Solvente (ml)	Gasolina final (ml)	Concentração (%)
<i>GC</i>	<i>AN</i>	<i>SO</i>	<i>GC+SO</i>	$AN/(GC+SO)$
6,0	1,2	0,0	6,0	20,0
6,0	1,2	0,5	6,5	18,5
6,0	1,2	1,0	7,0	17,1
6,0	1,2	1,5	7,5	16,0
6,0	1,2	2,0	8,0	15,0
0,0	0,0	100,0	100,0	0,0

Desse modo, pode-se verificar que os elementos sensores a fibra ótica, em especial, as redes de período longo, apresentam potencial aplicação na determinação da presença de adulterantes na gasolina. Esse tipo análise mostra a possibilidade de se usar as LPG para indicar se uma amostra está conforme os critérios estabelecidos pela ANP, o que é o suficiente em termos de controle de adulteração. Além disso, essa técnica, associada com a multiplexação e sensoriamento remoto, permite que vários postos de gasolina possam ser monitorados numa central remota de análise, ou então, uma rápida análise no próprio local da amostra, quando se tratar de um equipamento portátil cujo sensor é uma LPG.

2.2 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica físico-química de separação de compostos com alto poder de resolução e sensibilidade, tornando possível análises quantitativas e a identificação de dezenas de substâncias em uma mesma amostra (Collins, 1997). Para isso, o método usa duas fases que estão em contato íntimo: uma estacionária e outra móvel. Durante a passagem da fase móvel para a fase estacionária, os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela fase estacionária, resultando em migrações diferenciais destes componentes. A separação dos componentes pode ser por processos físicos, químicos ou mecânicos. Quando se trata de um sólido como fase estacionária, a adsorção do soluto ocorre na interface entre o sólido e a fase móvel, devido à presença de grupos ativos nas suas superfícies.

A técnica de desenvolvimento usada nas medidas a seguir e também a mais usada em cromatografia gasosa é a eluição (Collins, 1997). Uma corrente de gás passa continuamente pela coluna e quando a amostra vaporizada é introduzida rapidamente nesta corrente de gás, ela é arrastada através da coluna. As substâncias presentes na amostra, depois de separadas, chegam ao detector, que gera um sinal para o registrador, resultando em picos separados para cada componente da amostra no cromatograma ou perfil cromatográfico.

Durante o processo de análise, a temperatura da coluna poderá variar ou não. No caso da cromatografia gasosa, a programação de temperatura pode ser um procedimento interessante, uma vez que ela pode melhorar a separação entre os componentes e reduzir o tempo de análise. A programação por temperatura consiste em começar a análise com a coluna numa temperatura mais baixa, para que solutos de baixo ponto de ebulição possam eluir como picos separados. Então, durante a análise, a temperatura da coluna é gradativamente aumentada, com o objetivo de diminuir a retenção de substâncias de maior ponto de ebulição (Collins, 1997). Esse procedimento é bastante interessante quando a amostra possui substâncias com grande diferença em seus pontos de ebulição, como no caso da gasolina.

As análises das amostras de gasolina foram feitas com um cromatógrafo da Shimadzu modelo GC-17A. A coluna PONA utilizada possui um comprimento de 100 m e diâmetro de 0,25 mm. A detecção das substâncias foi feita usando um FID (*Flame Ionization Detector* - Detector de Ionização de Chama). As condições de análise das amostras são as mesmas usadas por (Guimarães, 2003) e está mostrada na Tabela 2, resultando num tempo de 140 minutos para cada amostra de gasolina.

Para a determinação da composição média da gasolina comercial, foram analisadas 16 amostras. Para referência, foram realizadas análises de mais duas amostras provenientes da refinaria (gasolina A, gasolina C). Após a obtenção dos perfis cromatográficos para todas as gasolinas citadas, outros compostos como querosene, álcool anidro, tolueno, xileno, butano, e parafinas, foram analisados sob as mesmas condições, permitindo realizar a marcação temporal destes compostos e obter algumas faixas de destilação da gasolina.

Tabela 2. Condições de análise usadas na cromatografia gasosa.

Temperatura do Injetor	200 °C		
Razão de Split	1:200		
Gás de Arraste	H ₂		
Vazão	1,0 ml/min		
Programação de temperatura			
Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Permanência (min)	Total (min)
35	-	15,00	15,00
60	1,0	20,00	60,00
200	2,0	10,00	140,00

Figura 4 mostra os perfis cromatográficos obtidos para o álcool anidro, tolueno, tiner, nafta, e aguarrás. O critério adotado para a identificação dos picos foi a de marcar aqueles com concentração maior que 0,3 %. No caso do álcool anidro e do tolueno, existe somente um pico localizado em 10,218 e 40,401 min, respectivamente. Para as outras amostras, a análise forneceu respectivamente 9, 47, e 84 picos para o tiner, nafta e aguarrás. Os tempos para os compostos majoritários, mais que 50 % de concentração, presentes nessas amostras é dado na Tabela 3.

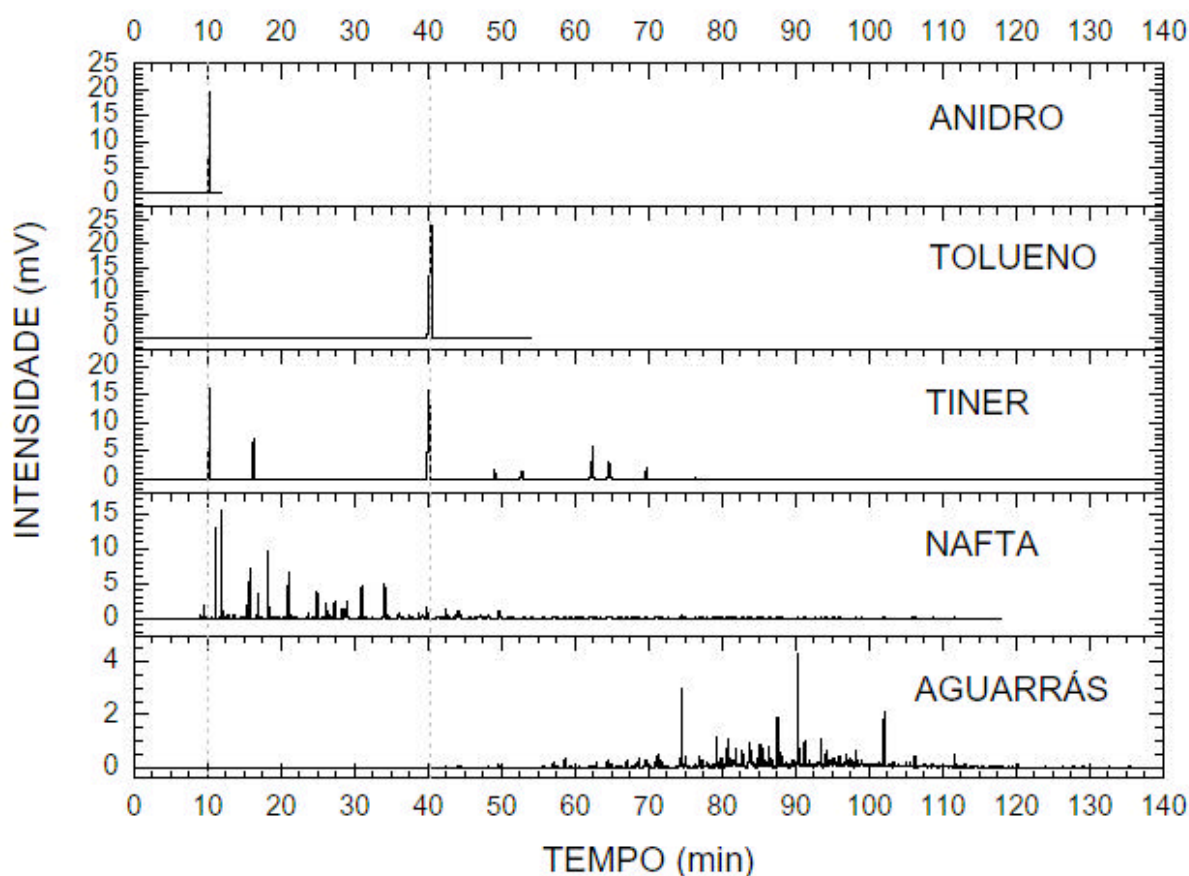


Figura 4 – Cromatogramas obtidos para álcool anidro, tolueno, tiner, nafta e aguarrás.

Tabela 3. Tempos de retenção para os compostos com concentração maior que 5 % nas amostras de tiner, nafta e aguarrás.

Composto	Tempo 1 (min)	Tempo 2 (min)	Tempo 3 (min)	Tempo 4 (min)	Tempo 5 (min)	Tempo 6 (min)	Tempo 7 (min)
Tiner	10,202	16,226	40,138	62,436	-	-	-
Nafta	11,071	11,940	15,700	18,272	20,962	30,951	34,084
Aguarrás	74,515	90,346	-	-	-	-	-

Os perfis cromatográficos de três diferentes amostras de gasolina: (a) gasolina tipo A, (b) gasolina tipo C e (c) uma gasolina não conforme, são mostrados na Fig. 5. Enquanto que o perfil cromatográfico para a gasolina C difere daquele da gasolina A somente pelo acréscimo do álcool anidro (tempo de retenção em aproximadamente 10,218 min), o cromatograma da gasolina adulterada apresenta a presença de outros picos majoritários além daqueles das gasolinas anteriores. A maior diferença é no pico presente em 39,906 minutos, que corresponde a uma concentração de aproximadamente 9,09 %, enquanto que o mesmo composto para a gasolina C tem uma concentração de aproximadamente 4,10 %. Da Fig. 4 pode-se verificar que esse pico adicional pode ser atribuído ou à presença adicional de tiner ou então à de tolueno na amostra, uma vez que ambos possuem um componente num tempo de retenção próximo de 39,906 min.

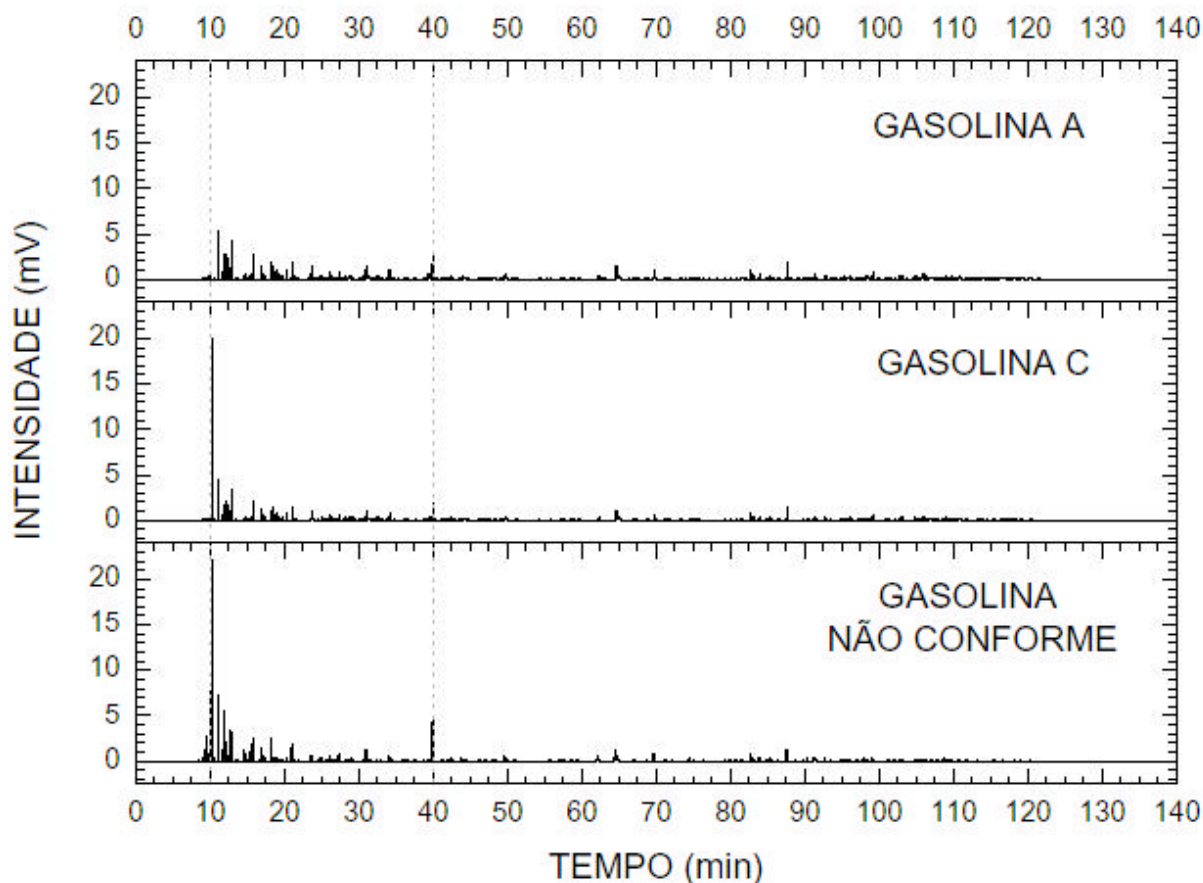


Figura 5 – Cromatogramas obtidos para gasolina A, gasolina C e gasolina não conforme.

Desse modo, pode-se verificar que, conforme dito anteriormente, a cromatografia gasosa é um método útil para a determinação e quantificação dos componentes de uma amostra

complexa. No entanto, esse método possui algumas desvantagens quando se trata de análise local ou em campo para a determinação da conformidade ou não da gasolina. Além do longo tempo necessário para cada amostra, a cromatografia gasosa possui uma grande quantidade de elementos associados durante uma análise como: necessidade de cilindros de hidrogênio, de ar sintético e de nitrogênio, microcomputador, uma coluna própria adequada para esse tipo de análise, e o próprio cromatógrafo, o que deixa o transporte de todos esses elementos difícil.

3. CONCLUSÕES

Este trabalho propõe a utilização das redes de período longo para a determinação da presença de adulterantes na gasolina. Comparado com a cromatografia gasosa, que fornece a composição e a quantidade com grande precisão das substâncias presentes numa amostra, e com isso, permite identificar se uma amostra está ou não conforme, o uso desses sensores a fibra possibilitam de uma maneira rápida e em campo a mesma identificação da conformidade. A comparação das técnicas de análise, com uso de um sensor a fibra ótica e com a cromatografia gasosa, pode ser verificada com o auxílio de uma amostra não conforme, cujo adulterante era tiner. Quando a concentração de tiner era aumentada na gasolina, tanto a LPG como a cromatografia responderam a essa variação. No caso da LPG essa resposta foi através de uma variação em comprimento de onda do vale de atenuação e, no caso da cromatografia, a resposta à variação da concentração de tiner foi verificada por aumento na amplitude do pico no tempo de retenção correspondente a esse material. Um sistema de sensoriamento baseado num sensor intrínseco à fibra possui a versatilidade de se utilizar um enlace de fibra ótica para o envio das correspondentes variações em comprimento de onda para uma central de controle remota, evitando o deslocamento de pessoal especializado para esse fim. A flexibilidade oferecida pelas fibras óticas também permite que uma mesma central monitore a gasolina de vários pontos de venda ao mesmo tempo e utilizando o mesmo equipamento de análise de sinal.

Agradecimentos

Este trabalho teve o apoio financeiro das seguintes agências de fomento: CAPES, CNPq, CTPETRO, Agência Nacional do Petróleo - ANP - e da Financiadora de Estudos e Projetos - FINEP - por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás - PRH-ANP/MCT (PRH10-CEFET-PR).

REFERÊNCIAS

- Abramov, A. A., Eggleton, B. J., Rogers, J. A., Espindola, R. P., Hale, A., Windeler, R. S., & Strasser, T. A., 1999, Electrically Tunable Efficient Broad-Band Fiber Filter, IEEE Photonics Technology Letters, vol. 11, n. 4, pp. 445-447.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (Brasil), 2001, Portaria nº 309, de 28 de dezembro de 2001. Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto, Diário oficial, Dezembro 27, Brasília-DF.
- Collins, G. L. B. & Bonato, P. S., 1997, Introdução a métodos cromatográficos, Editora da UNICAMP, Campinas-SP.
- Falate, R., 2002-A, Produção e Caracterização de Redes de Período Longo para Aplicações em Sensoriamento, Dissertação de Mestrado, Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná (CEFET-PR), Curitiba, Paraná, Brasil.

- Falate, R., Kalinowski, H. J., Fabris, J. L., & Müller, M., 2002-B, Long period grating application for fuel quality control, Proceedings of the Sixth International Conference on Optoelectronics, Fiber Optics and Photonics, December 14-18, Mumbai, [SNSP06.pdf].
- Falate, R., Fugihara, M. C., Müller, M., Kalinowski, H. J. & Fabris, J. L., 2002-C, Produção e Caracterização de Redes de Longo Período Gravadas com Arco Elétrico, Anais do X Simpósio Brasileiro de Microondas e Optoeletrônica, Sociedade Brasileira de Microondas e Optoeletrônica, Agosto 12-16, Recife, vol. 1, pp. 78-82.
- Falciai, R., Mignani, A. G., Vannini, A., 2001, Long period gratings as solution concentration sensors, Sensors and Actuators B, vol. 74, pp. 74-77.
- Guimarães, A. P., Cesídio, E. H., Martins, M. T., Azevedo, D. C. S. & Cavalcante Jr., C. L., 2003, Utilização da Técnica de CG/EM para a Caracterização de Gasolinas, Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Junho 15-18, Rio de Janeiro, vol. 1, [4030.pdf].
- Kersey, A. D., Davis, M. A., Patrick, H. J., LeBlanc, M., Koo, K. P., Askins, C. G., Putman, M. A., & Friebele, E. J., 1997, Fiber Grating Sensors, Journal of Lightwave Technology, vol. 15, n. 8, pp. 1442-1463.
- Patrick, H. J., Kersey, A. D., Bucholtz, F., 1998, Analysis of the Response of Long Period Gratings to External Index of Refraction, Journal of Lightwave Technology, vol. 16, n. 9, pp. 1606-1612.
- Rebouças, M. V., Gomes, A. T., Teixeira, L. S. G., 2003, Avaliação da Qualidade da Gasolina Automotiva Formulada a partir de Diferentes Correntes Petroquímicas, Anais do 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás, Junho 15-18, Rio de Janeiro, vol. 1, [7030.pdf].
- Vengsarkar, A. M., Lemaire, P. J., Judkins, J. B., Bhatia, V., Erdogan, T. & Sipe, J. E., 1996, Long-Period Fiber Gratings as Band-Rejection Filters, Journal of Lightwave Technology, vol. 14, n. 1, pp. 58-65.

USE OF LONG PERIOD GRATING TO DETERMINE THE PRESENCE OF IRREGULAR COMPOUNDS IN GASOLINE BLENDS

Abstract. *This work shows results obtained with long period gratings in optical fibers to determine the presence of the irregular compounds in gasoline blends. The measurements were performed using pure gasoline, commercial gasoline, and some compounds which are usually employed to adulterate gasoline such as anhydrous alcohol, naphtha, thinner and turpentine. To have a quantitatively analysis of the main compounds in gasoline blends, we have used the gas chromatography method which is a standard procedure to analyze gasoline blends.*

Key words: *Long period gratings, Fuel quality control, Gas chromatography, Refractive index, Optical fiber sensors.*