



# 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

## ESTUDO DE CORRELAÇÕES PARA PREVISÃO DE PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE AMOSTRAS DE ÓLEO DIESEL

Eliezer Gabriel Ramos<sup>1</sup>, Oscar Felipe Von Meien<sup>2</sup>, Carlos Itsuo Yamamoto<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Paraná (Centro Politécnico), 81531-970, Curitiba, Paraná, eliezer@engquim.ufpr.br

<sup>2</sup> Universidade Federal do Paraná (Centro Politécnico), 81531-970, Curitiba, Paraná, oscar@engquim.ufpr.br

<sup>3</sup> Universidade Federal do Paraná (Centro Politécnico), 81531-970, Curitiba, Paraná, ciyama@engquim.ufpr.br

**Resumo** – A determinação das características físico-químicas do óleo diesel é importante para o monitoramento de sua qualidade. O desenvolvimento de correlações para a previsão de propriedades físico-químicas dos combustíveis serve como instrumento útil para o monitoramento. O presente trabalho utiliza Cromatografia Gasosa para a determinação da composição química do óleo diesel e o conceito de pseudo-componentes como parâmetros a serem correlacionados às propriedades físico-químicas deste combustível. Foram utilizadas redes neuronais artificiais a fim de se estabelecer correlações pretendidas. Estas redes foram treinadas e testadas de modo a possibilitar a previsão de propriedades como densidade, curva de destilação e índice de cetano.

Palavras-Chave: Óleo diesel; Cromatografia gasosa; Correlações; Redes neuronais

**Abstract** – The determination of physicochemical characteristics of diesel oil is very important for the fuel quality control. The development of correlations for prediction of physicochemical properties of diesel works as a useful instrument. Gas Chromatography (GC) is used to obtain the chemical composition of the fuel with application of pseudocomponent concept in order to compare these results to the physicochemical properties. Neural networks have been applied as a means to establish correlations between chemical structure and physicochemical properties. The networks were trained and tested to predict properties such as density, distillation and cetane index.

Keywords: Diesel oil; Gas Chromatography; Correlations; Neural networks

## 1. Introdução

O monitoramento de combustíveis é uma ferramenta importante para o controle da qualidade dos mesmos. Para isso, são utilizadas diversas técnicas analíticas, a fim de se caracterizar os combustíveis, isto é, para se determinar suas características físico-químicas. Os métodos analíticos empregados na área de monitoramento de combustíveis, estão alicerçados em normas técnicas bem estabelecidas e consagradas pelo uso, as quais requerem um equipamento e um procedimento normalizado para cada análise. Melhorias nos métodos analíticos vêm ao encontro do aumento da demanda por análises, visto que a legislação tem se tornado cada vez mais severa. Diversas correlações têm sido desenvolvidas e são capazes de prever algumas propriedades físico-químicas [1-3].

Entretanto, as correlações de literatura não podem ser aplicadas diretamente ao óleo diesel brasileiro, pois o teor de leves do combustível nacional é mais alto por particularidades político-econômicas do Brasil, priorizando a produção de diesel em detrimento de combustíveis mais leves desde meados da década de 80.

Uma máquina que opera segundo o ciclo diesel requer um combustível com determinadas propriedades, dentre as quais as mais importantes são:

1. Curva de destilação ASTM [4], cujos principais pontos são:  
 $T_{10}$ : temperatura na qual 10% (em volume) do líquido foi destilado.  
 $T_{50}$ : temperatura na qual 50% do líquido foi destilado.  
 $T_{85}$ : temperatura na qual 85% do líquido foi destilado.

Cada um destes dados relaciona o desempenho do óleo diesel quanto à partida do motor, temperatura de operação, limite de pesos, autonomia.

2. Densidade - relaciona a massa por unidade de volume do óleo diesel.
3. Número de Cetano - avalia a qualidade da ignição do diesel, correlacionando o combustível com padrões de bom (n-hexadecano) e mau ( $\alpha$ -metil-naftaleno) desempenho. Contudo, o motor padronizado para o ensaio de cetano é de alto custo sendo facultado pela norma ASTM D976 [5] o cálculo do índice de cetano por correlações normalizadas a partir da densidade e de temperaturas intermediárias da curva de destilação.

Neste trabalho optou-se por obter correlações para a densidade e para a curva de destilação do óleo diesel a partir de sua composição química obtida por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama (CG-FID). O uso desta ferramenta analítica, que está baseada na partição do analito entre uma fase móvel gasosa e uma fase líquida imobilizada na superfície de um sólido inerte, se justifica pelo fato desta gerar resultados confiáveis e com boa resolução.

O uso de redes neuronais é resposta à necessidade de se estabelecer correlações sem que, para isso, seja necessário especificar, a priori, um modelo matemático. O desenvolvimento de um modelo empírico satisfatório e da estimativa dos parâmetros, através, por exemplo, de técnicas de regressão não linear ou linear múltipla, chega a ser tedioso. A abordagem por redes neuronais gera modelos úteis tanto para sistemas lineares quanto não lineares em um curto espaço de tempo [1].

## 2. Experimental

O procedimento inicial foi a caracterização química das amostras de óleo diesel, ou seja, realizou-se o mapeamento da constituição química do óleo diesel, com o intuito de discriminar quais componentes eram os mais representativos. Para isso, selecionou-se os principais compostos presentes em um cromatograma típico de óleo diesel, atribuindo-se a estes "pseudônimos", isto é, trabalhou-se com a idéia de pseudocomponentes. Para a escolha dos "principais compostos", utilizou-se a informação da área abaixo de cada pico cromatográfico, informação esta fornecida pelo cromatógrafo, que denota a representatividade deste componente (concentração) no conjunto amostral.

No presente trabalho, utilizou-se 62 pseudocomponentes. Todavia, nem todos os pseudocomponentes foram aproveitados em todos os conjuntos de treino e teste, pois percebeu-se que, em certos casos, alguns daqueles não só deixavam de contribuir nos treinos das redes, mas, também, atrapalhavam. Por exemplo, para correlacionar os dados de densidade, lançou-se mão de todos os pseudocomponentes, visto que tal propriedade é função da totalidade da composição das amostras. Entretanto, para a correlação dos dados de temperatura 10% de destilados foram aproveitados somente os pseudocomponentes mais "leves", isto é, os com menor tempo de retenção na coluna cromatográfica. Para os dados de temperatura 90% de destilados usou-se do artifício mencionado ao contrário, isto é, utilizou-se apenas os pseudocomponentes mais "pesados".

Para a definição de quais seriam os pseudocomponentes aproveitados para cada propriedade, somou-se as áreas de todos os picos do cromatograma, extraindo-se desta soma os percentuais correspondentes às temperaturas de percentual vaporizado. Por exemplo, para o caso do  $T_{10}$ , a partir da soma das áreas, obteve-se os 10% de área iniciais, região de onde foram extraídos os pontos de entrada correspondentes a este dado físico-químico. E assim foi feito, também, para os dados de  $T_{50}$  e  $T_{90}$ .

Com esta informação em mãos, ou seja, quais eram os pseudocomponentes a serem utilizados, partiu-se para a quantificação destes pseudocomponentes, a partir da área representada por cada pico. Cada dado de entrada é, simplesmente, a área apresentada no cromatograma pelo pseudocomponente em questão.

A etapa seguinte é a determinação das propriedades físico-químicas das amostras. Nesta etapa foram realizadas as análises de destilação e de densidade. Tais análises foram feitas com um descompasso de, no máximo, 15 dias em relação às análises cromatográficas, a fim de evitar tanto quanto possível, qualquer diferença entre a composição química observada na cromatografia e aquela responsável pelos resultados físico-químicos.

A última etapa é o estabelecimento de correlações, fazendo-se uso de redes neurais. No uso de correlações para a previsão de propriedades físico-químicas, a partir da composição química do combustível, procede-se da seguinte forma: primeiramente, se estabelece dois bancos de dados distintamente, sendo que o primeiro e o segundo contém, respectivamente, os resultados das análises da composição química e os resultados das análises físico-químicas. Em seguida, relaciona-se tais dados com o auxílio de uma ferramenta computacional. Neste trabalho as correlações entre dados de entrada e saída foram redes neuronais artificiais com arquitetura tipo “*Feed-forward Backpropagation Neural Network*”.

O cromatógrafo utilizado é um Varian CP-3800 FID com uma coluna CP SIL 8 CB LOW BLEED/MS (Chrompack-Varian), com 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e espessura de filme de 0,25 µm. O detector funciona com uma temperatura de 300°C. A temperatura do injetor é de 300°C e a razão de split é de 200.

No uso de correlações para a previsão de propriedades físico-químicas, a partir da composição química do combustível, procede-se da seguinte forma: primeiramente, se estabelece dois bancos de dados distintamente, sendo que o primeiro e o segundo contém, respectivamente, os resultados das análises da composição química e os resultados das análises físico-químicas. Em seguida, relaciona-se tais dados com o auxílio de uma ferramenta computacional. Neste trabalho as correlações entre dados de entrada e saída foram redes neuronais artificiais com arquitetura tipo “*Feed-forward Backpropagation Neural Network*”.

Utilizou-se a seguinte rampa de temperatura, durante os experimentos:

Tabela 1. Rampa de Temperatura

Temperatura (°C)	Taxa (°C/min)	Patamar(min)	Total (min)
35,0		15,0	15,0
140,0	2,0	0,0	67,5
300,0	3,0	5,0	125,83

Utilizou-se a seguinte rampa de pressão, durante os experimentos:

Tabela 2. Rampa de Pressão

Pressão (psi)	Taxa (°C/min)	Patamar(min)	Total (min)
20,0		15,0	15,0
33,2	1,0	50,0	78,2
38,0	2,0	45,0	125,6

### 3. Resultados

#### 3.1. Composição Química

Na figura abaixo, um cromatograma típico de óleo diesel é mostrado, como pode ser observado, existe a presença de grande quantidade de leves, uma característica do diesel nacional. Os pseudo-componentes são formados pelos maiores picos cromatográficos. Como ainda não existe uma identificação detalhada do diesel em detector de massa atômica, supõe-se que cada pico seja formado por um conjunto de compostos de mesma volatilidade relativa. A proporção de cada pico ou pseudo-componente varia de 0,5% a 3,5% (v/v), com boa resolução, dentro de um universo de 250 picos cromatográficos.

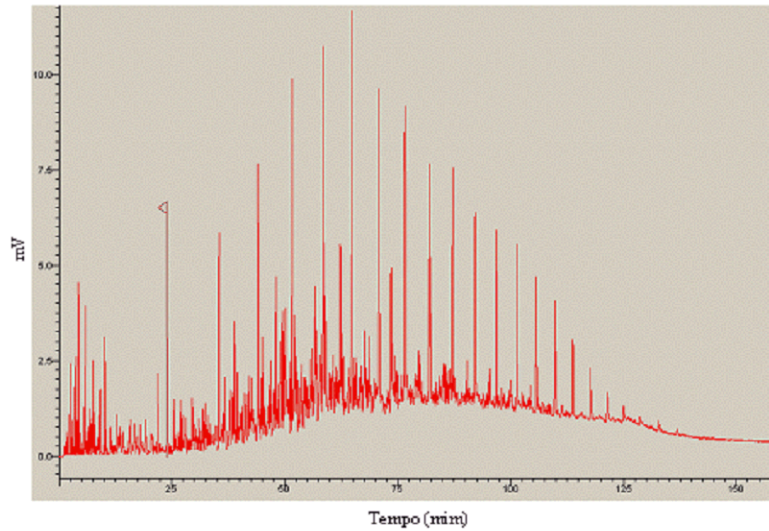


Figura 1. Cromatograma de Óleo Diesel "Total"

### 3.2. Correlações

Foram estabelecidas correlações entre a composição químicas e os seguintes pontos físico-químicos: densidade, T10, T50 e T90 (temperatura na qual 90% da amostra está vaporizado). Nas figuras abaixo, é possível ver os resultados obtidos.

Os gráficos abaixo estão divididos, cada um, em gráficos distintos, os quais representam os resultados dos conjuntos de treino e teste respectivamente.

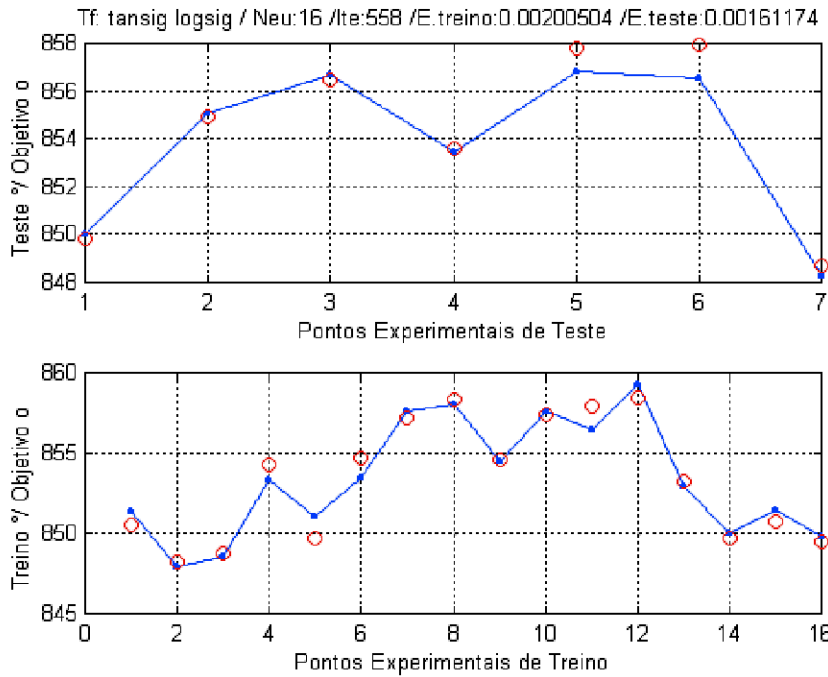


Figura 2. Resultados para Densidade

Nos resultados obtidos acima, utilizou-se 16 neurônios na camada oculta. A função de transferência da camada de entrada foi tangencial e a de saída foi sigmoidal.

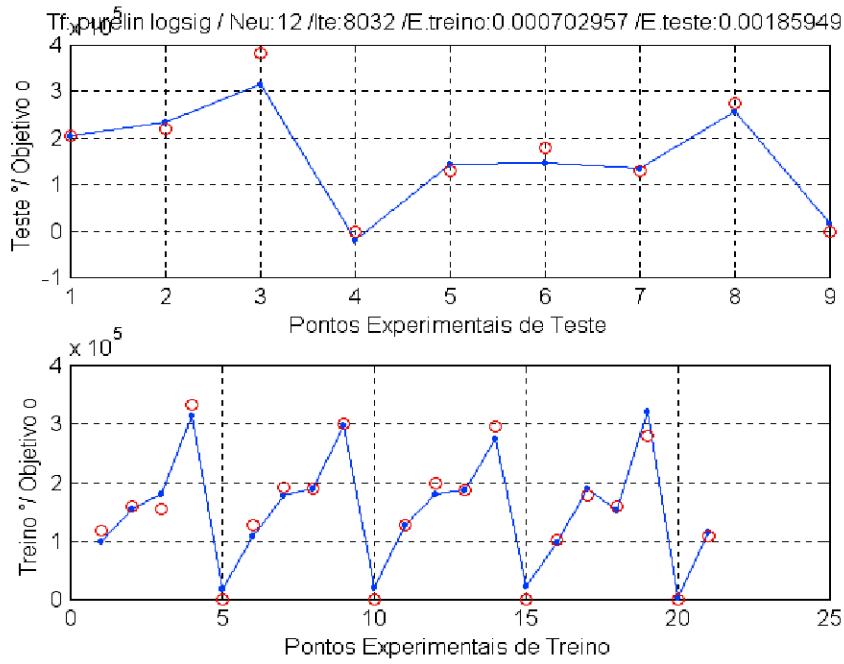


Figura 3. Resultados para T10

Nos resultados obtidos acima, utilizou-se 12 neurônios na camada oculta. A função de transferência da camada de entrada foi linear e a de saída foi sigmoideal.

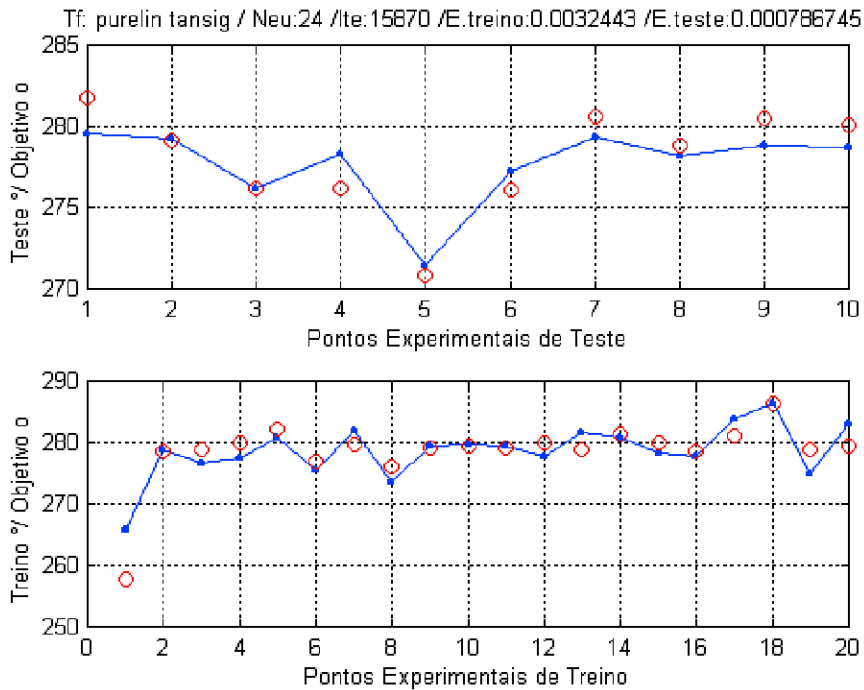


Figura 4. Resultados para T50

Nos resultados obtidos acima, utilizou-se 24 neurônios na camada oculta. A função de transferência da camada de entrada foi linear e a de saída foi tangencial.

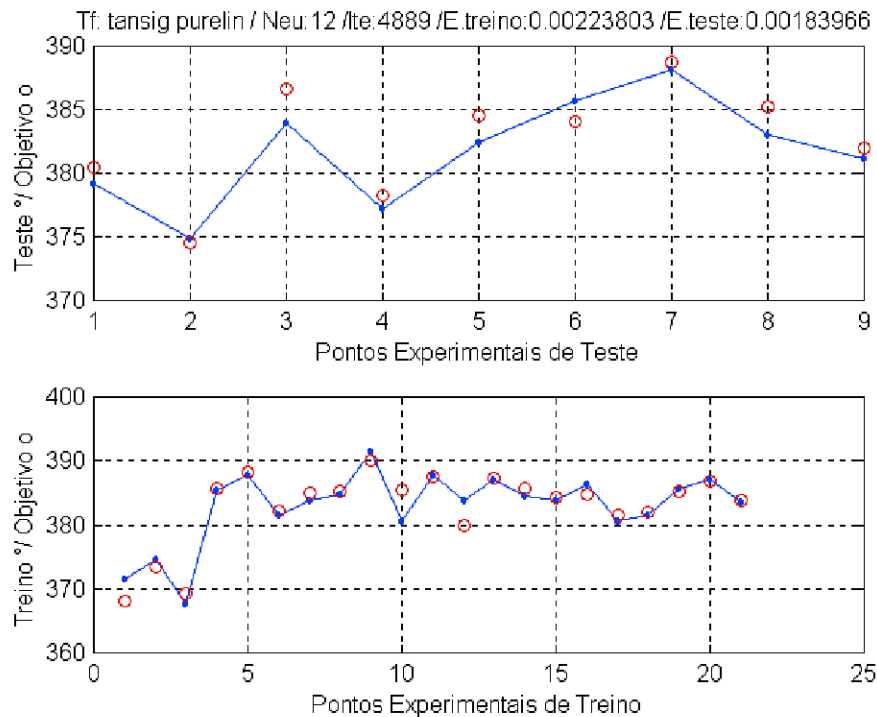


Figura 5. Resultados para T90

Nos resultados obtidos acima, utilizou-se 12 neurônios na camada oculta. A função de transferência da camada de entrada foi tangencial e a de saída foi linear.

#### 4. Conclusões

A utilização da idéia dos pseudocomponentes permitiu o mapeamento da composição química de amostras de óleo diesel. A partir dos resultados obtidos, vê-se que é possível estabelecer correlações entre as características químicas do diesel e as suas características físico-químicas, tendo-se em mãos uma ferramenta como redes neurais, e que a previsão de outras propriedades promete bons resultados.

#### 5. Agradecimentos

À Agência Nacional do Petróleo pela concessão da bolsa de estudos e à FINEP/CTPETRO pelo financiamento dos equipamentos utilizados para a elaboração do presente trabalho.

#### 6. Referências

- [1] YANG, H., RING, Z., BRIKER, Y., McLEAN, N., FRIESEN, W., FAIRBRIDGE, C. Neural network prediction of cetane number and density of diesel fuel from its chemical composition determined by LC and GC-MS, *Fuel*, v. 81, n1, pp 65-74, 2002.
- [2] ALLEN, C.A.W., WATTS, K.C., ACKMAN, R.G., PEGG, M.J. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition, *Fuel*, v. 78, n. 11, pp. 1319-1326, 1999.
- [3] COUTINHO, J.A.P., DAUPHIN, C., DARIDON, J.L. 2000. Measurements and Modelling of wax in diesel fuels, *Fuel*, v. 79, n.6, pp. 607-616, 2000.
- [4] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. NBR 9619: Produtos de petróleo – determinação das propriedades de destilação. Rio de Janeiro, 1998.
- [5] AMERICAN STANDARD TESTING MATERIAL – ASTM D976: Standard test method for calculated cetane index of diesel fuel. 1991.