

Classification of legal and illegal gasoline by FT-IR spectroscopy and principal component analysis

Gustavo Tapia-Mórelo, Student¹, Carlos Anillo-Ortega, Student¹, Eduardo Espinosa-Fuentes, Ph.D² and John R. Castro-Suarez, Ph.D¹, Leonardo Pacheco-Londoño, Ph.D³

¹ Molecular Spectroscopy, Research Group, Fundación Tecnológica Antonio de Arévalo, Tecnar, Cartagena, Colombia, john.castro@tecnar.edu.co

² GESSA, Research Group, Department of environmental Sciences, Corporación Universidad de la Costa (CUC), Barranquilla, Colombia

³Environmental Engineering Program, Vice-Rectoría for Research, Universidad ECCI, Bogotá, Colombia

Abstract– The present manuscript is reporting a method to differentiate illegal and legal gasoline from two neighbouring countries. The methodology is based on infrared spectroscopy and principal component analysis. The results showed that it was possible to classify domestic and foreign fuel types. Finally, the methodology used is very prominent to stop the traffic of illegal fuels by local competent authorities.

Keywords-- MIR Spectroscopy; Gasoline detection; Chemometrics; counterfeit Gasoline; PCA.

I. INTRODUCCIÓN

En materia energética los derivados de los combustibles fósiles ocupan un lugar muy importante en la sociedad moderna para la generación de energía eléctrica entre otras aplicaciones importantes; de allí la importancia sobre este eje social sobre el cual recaen todos los procesos mercantiles. Así pues que el control sobre los combustibles fósiles es un aspecto considerablemente importante para las entidades encargadas, principalmente por el tráfico de combustibles que se ha venido presentando entre las naciones vecinas a Colombia. El desarrollo de metodologías rápidas e inequívocas para la identificación de gasolina ilegal en los entornos es una práctica atractiva en materia de seguridad nacional.

La mayoría de los estudios que se han reportado en materia de detección y diferenciación de combustibles se basan mayormente en técnicas cromatográficas, las cuales toman un tiempo de 2 a 4h análisis por muestra, además de su dificultad para implementarse en puntos de calientes de análisis en línea. También se han reportado estudios de diferenciación de hidrocarburos por espectroscopia vibracional infrarroja [1-4], lo cual ofrece factibilidad en la implementación de metodologías rápidas y seguras obteniéndose límites de detección muy bajos y alta confiabilidad. Adicionalmente los métodos de análisis multivariado fortalecen la habilidad de las técnicas espectroscópicas vibracionales para elucidar mezclas de sustancias químicas.

En los últimos años, los métodos analíticos basados en el uso de la espectroscopia en especial las vibracionales Infrarrojo (IR) y Raman han demostrado ser útiles para el análisis de productos y materias primas, desde el proceso de

manufactura hasta validación del producto final [5]. Dentro del infrarrojo, la espectroscopia de infrarrojo cercano (NIRS, por sus siglas en inglés) ha sido ampliamente usada en aplicaciones industriales y científicas [6]. Adicionalmente, la espectroscopia vibracional ha demostrado ser valiosa para la detección de explosivos de gran potencia, compuestos industriales tóxicos y explosivos caseros. En particular, la espectroscopia de infrarrojo (IRS) en diversas modalidades ha jugado un papel único en la detección de compuestos de amenaza [7-9]. IRS también puede adaptarse para la detección de otro tipo de sustancias, tales como hidrocarburos, alcoholes entre otras, las cuales poseen amplia información espectral inequívoca que puede ser usada para su identificación en cualquier escenario. Por otro lado, las técnicas espectroscópicas tienen la ventaja de ser adaptables en aplicaciones de campo, para facilitar la adquisición de datos y tener información rápida, lo que permitiría tomar decisiones basadas en resultados confiables, lo cual es un aspecto muy útil en materia de seguridad social e industrial.

Considerando los aspectos positivos que estas técnicas poseen y aplicando estadística de rutina (quimiometría), tales análisis de componentes principales (PCA), mínimos cuadrados parciales (PLS) entre otras, este manuscrito reporta la creación de métodos multivariados robustos para la detección y cuantificación de hidrocarburos en escenarios de interés social e industrial.

II. METODOLOGIA

Para creación del método multivariado basado en datos espectroscópicos de la región infrarroja y para la detección directa de hidrocarburos en diferentes presentaciones o de gasolina ilegal se usó la siguiente metodología.

A. Adquisición de muestras

Las muestras de gasolina ilegal fueron adquiridas en los diferentes puntos de venta ilegal en la región de la Guajira y regiones fronterizas al país de Venezuela. Las muestras de gasolina legal fueron adquiridas en estaciones de servicio legalizadas para su comercialización en Colombia.

B. Adquisición de espectros

Los espectros IR se tomaron siguiendo los siguientes parámetros, rango espectral de 400-4000 cm^{-1} con una resolución de 4cm^{-1} y 64 scan. Se tomaron 50 espectros por cada muestra.

C. Desarrollo del sensor multivariado

Para el desarrollo del sensor multivariado se usaron los métodos PCA, los cuales fueron útiles para obtener una identificación, clasificación y cuantificación espectral robusta. Para el análisis computarizado se usó el software PLS Toolbox versión 6.5 bajo la plataforma de MatLab 2014.

II. DISCUSION DE RESULTADOS

La Fig. 1 muestra el espectro infrarrojo de los diferentes tipos de gasolina legal e ilegal en la región espectral de 400 a 1700 cm^{-1} , en ella se observan bandas características para cada muestra. Estas bandas pueden ser útiles para su diferenciación. La primera diferenciación entre los combustibles legal e ilegal está alrededor de los 820 cm^{-1} , mientras el espectro de la gasolina legal muestra un pico bien definido, la gasolina ilegal muestra varias bandas solapadas. Alrededor de los 1200 cm^{-1} , la gasolina ilegal muestra una banda fuerte, mientras que la gasolina legal colombiana no la presenta. Mayormente, encontramos bandas con diferencias en intensidad y amplitud que no son fáciles de notar, pero con análisis estadísticos de mayor profundidad se hacen evidentes y diferenciables de cada muestra sometida (ver Fig. 1-2).

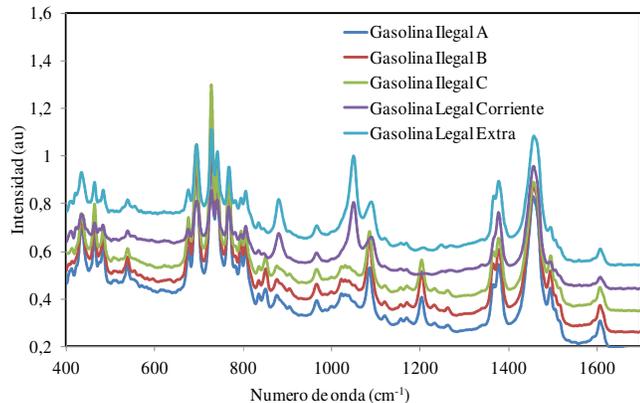


Fig. 1 Espectro infrarrojo de diferentes muestras de gasolina legal e ilegal en la región de huella vibracional.

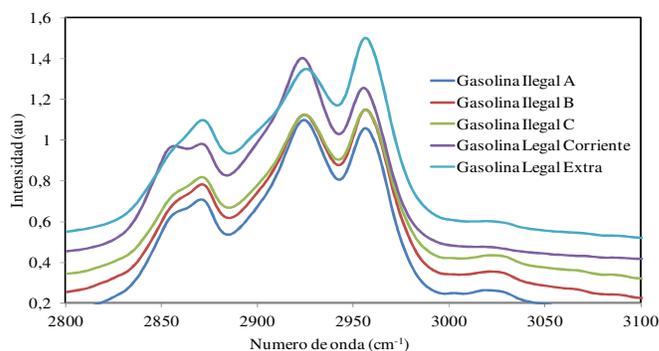


Fig. 2 Espectro infrarrojo de diferentes muestras de gasolina legal e ilegal en la región de las vibraciones C-H.

Nuevamente, el análisis espectral visual anterior no es suficiente para distinguir un tipo de gasolina de otro, es necesario un análisis estadístico más profundo para esta actividad y lograr una diferenciación inequívoca entre gasolina legal e ilegal. También, los coeficientes de correlación (r_{xy}) espectral no son muy eficientes para la identificación y clasificación del analito cuando están en matrices complejas [10].

A continuación presentamos un análisis estadístico de componentes principales (PCA), mediante el cual se nota una identificación y clasificación robusta de los diferentes tipos de gasolina (Ver Fig. 3-5). En síntesis, lo que un análisis PCA hace, es transformar un conjunto de variables en un menor número de variables (llamadas factores, rango, dimensiones, componentes principales, o componentes) que contienen la mayor parte de la información [11], para este caso el conjunto de variables son los espectros y los factores están graficados o representados en las Fig. 3-5 representados por números enteros, a su vez estos números enteros pueden ser usados para construir modelos de cuantificación de los analitos de interés, también la relación lineal entre los factores nos permitió clasificar y diferenciar los tipos de muestra ensayados. Finalmente, la metodología utilizada es muy prominente para frenar el tráfico de combustibles por las autoridades competentes locales.

Digital Object Identifier: (to be inserted by LACCEI).

ISSN, ISBN: (to be inserted by LACCEI).

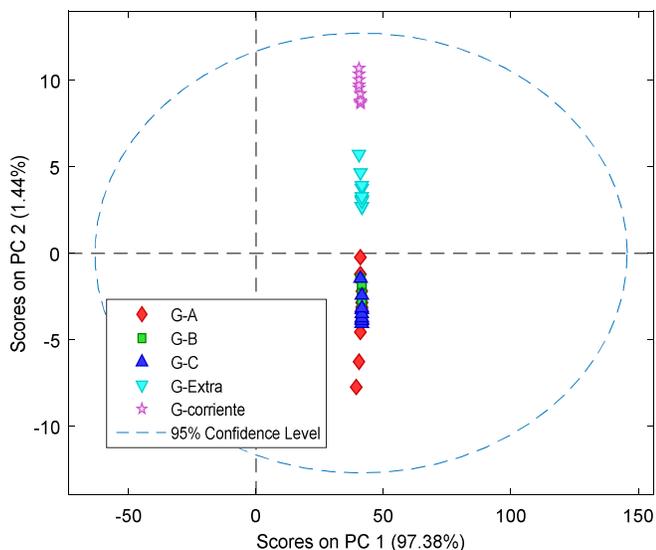


Fig. 3 Análisis estadístico PCA de los espectros de gasolina legal e ilegal. Representando el factor 1 y 2.

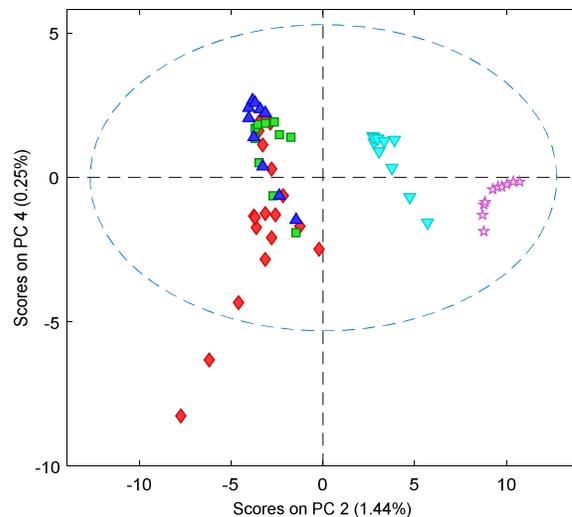


Fig. 3 Análisis estadístico PCA de los espectros de gasolina legal e ilegal. Representando el factor 2 y 4.

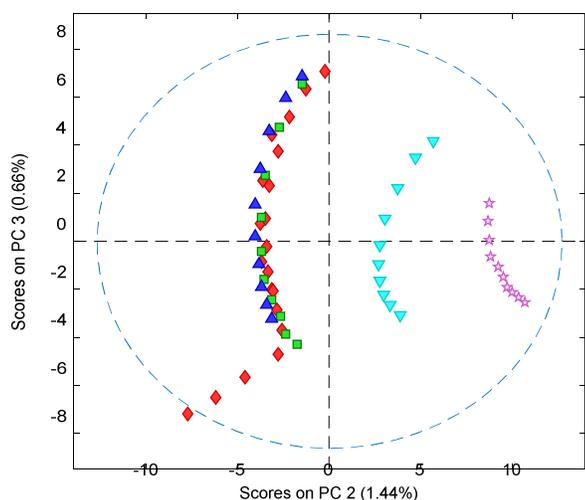


Fig. 3 Análisis estadístico PCA de los espectros de gasolina legal e ilegal. Representando el factor 2 y 3.

III. CONCLUSIONES

Mediante la metodología experimental propuesta fue posible obtener, espectros infrarrojos de los diferentes tipos de gasolina con una buena resolución. También, se pudieron diferenciar los tipos de gasolina mediante el análisis estadístico PCA, encontrando mayor información en los factores encontrados, lo cual es un aspecto positivo para detener el tráfico de combustibles entre los países vecinos.

REFERENCES

- [1] G.E. Fodor, K.B. Kohl, R.L. Mason, "Analysis of Gasolines by FT-IR Spectroscopy," *Analytical chemistry*, vol. 68, no. 1, pp. 23-30, January 1996.
- [2] D.L. Wooton, "Applications of spectroscopy in the fuels and lubrication industry," *Applied Spectroscopy Reviews* vol 1, no 1 pp. 315-332, 2001.
- [3] J. Kiefer, "Recent Advances in the Characterization of Gaseous and Liquid Fuels by Vibrational Spectroscopy." *Energies*, vol 8, no 4, pp. 3165-3197, 2015.
- [4] S. Corsetti, D. McGloin, J. Kiefer. "Comparison of Raman and IR spectroscopy for quantitative analysis of gasoline/ethanol blends." *Fuel*, vol. 166, no 1 pp. 488-494, 2016.
- [5] Y. Roggo, P. Chalus, L. Maurer, C. Lema-Martinez, A. Edmond, N. Jent, "A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies," *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, vol. 44, no. 3, pp. 683-700, Jul 2007.
- [6] E. Ziemons, J. Mantanus, P. Lebrun, E. Rozet, B. Evrard, P. Hubert, "Acetaminophen determination in low-dose pharmaceutical syrup by NIR" *spectroscopy. Journal of*

- pharmaceutical and biomedical analysis*, vol. 53, no. 3, pp510-516, Nov 2010.
- [7] JB Vaughan, "Colorimetric determination of acetaminophen," *Journal of pharmaceutical sciences*. vol. 58, no. 4, pp. 469-470. Apr 1969.
- [8] M.L. Ramirez, N. Gaensbauer, H. Felix, W. Ortiz-Rivera; L.C. Pacheco-Londoño, S.P. Hernandez-Rivera, "Fiber Optic Coupled Raman Based Detection of Hazardous Liquids Concealed in Commercial Products," *Int. J. Spectrosc.* vol. 1, no. 1, pp 410-417, Dec 2012.
- [9] C. Szakal, T.M. Brewer; "Analysis and mechanisms of cyclotrimethylenetrinitramine ion formation in desorption electrospray ionization," *Anal. Chem.* vol. 81, no. 13, pp. 5257-5266, 2009.
- [10] V.L. Skrobot, E.V.R. Castro, R.C.C. Pereira, V.M.D. Pasa, I.C.P. Fortes, "Identification of Adulteration of Gasoline Applying Multivariate Data Analysis Techniques HCA and KNN in Chromatographic Data," *Energy & Fuels*, vol. 19, no. 1, pp. 2350-2356, September 2006.
- [11] HA. Moynihan, IP. O'Hare, "Spectroscopic characterisation of the monoclinic and orthorhombic forms of paracetamol," *International journal of pharmaceuticals*. vol. 247, no. 1, pp. 179-185. Oct 2002.