

UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

Departamento de Química Analítica

**Desenvolvimento de Métodos para Determinação de
Número de Cetano e Aditivo para Número de Cetano
por Espectroscopia no Infravermelho Próximo e
Infravermelho Médio**

Dissertação de Mestrado

Autor: Mauro José Lauro

Orientador: Prof. Dr. Célio Pasquini

Abril de 2006

Campinas – SP

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO
DE QUÍMICA DA UNICAMP**

L375d Lauro, Mauro José.
Desenvolvimento de métodos para determinação de número de cetano e aditivo para número de cetano por espectroscopia no infravermelho próximo e infravermelho médio / Mauro José Lauro. -- Campinas, SP: [s.n], 2006.

Orientador: Celio Pasquini.

Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Espectroscopia. 2. Infravermelho próximo. 3. Óleo diesel. I. Pasquini, Celio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Development of methods to determinate cetane number and cetane number improver by near and medium infrared spectroscopy

Palavras-chaves em inglês: Spectroscopy, Near infrared, Diesel fuel

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Analítica

Banca examinadora: Celio Pasquini (Orientador), Boaventura Freire dos Reis, Celso Ulysses Davanzo

Data de defesa: 20/04/2006

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Célio Pasquini, que foi mais que orientador, foi amigo, sempre acreditou no meu trabalho, me incentivou e compreendeu minhas dificuldades.
- Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química pela ajuda e apoio.
- Aos meus colegas da PETROBRAS pela ajuda inestimável na execução deste trabalho, em especial a minha amiga Claudete Bernardo Henriques.
- Agradecimentos especiais a minha família, meu pai Emilio (in memorium), minha mãe Elvira e meus irmãos Elizabeth, Silvio (in memorium) e Francisca.
- Ao meu filho Gabriel, que na inocência do seu sorriso me dava forças para continuar.
- À minha companheira Eliana que soube compreender os momentos de ausência.
- À UNICAMP e ao Instituto de Química pela oportunidade, principalmente aos funcionários da CPG pelo auxílio.
- A PETROBRAS pela liberação para execução do mestrado, por acreditar e me incentivar.
- E a todos aqueles, que de alguma forma, contribuíram para execução desse trabalho.

Currículo

Mauro José Lauro

Formação Técnica

Técnico em Petroquímica – Escola Técnica “Conselheiro Antonio Prado” – ETECAP
(1984-1986)

Formação Superior

Bacharel em Química com atribuições tecnológicas – Universidade Estadual de
Campinas – IQ/UNICAMP (1987-1992)

Experiência profissional

Técnico Químico de Petróleo (1988 a 1992) – PETROBRAS/REPLAN

Químico de Petróleo (desde 1993) – PETROBRAS/REPLAN

Experiência de Ensino

Docente convidado da disciplina Química do Petróleo – UNICAMP (desde 2002)

Colégio Técnico Anglo – Cosmópolis (desde 2003)

Participação em Congressos

Diversos congressos patrocinados pela PETROBRAS, destacando-se os
Seminários de Química da PETROBRAS (3º ao 7º)

Resumo

Título: Desenvolvimento de Métodos para Determinação de Número de Cetano e Aditivo para Número de Cetano por Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Infravermelho Médio

Autor: Mauro José Lauro

Orientador: Prof. Dr. Célio Pasquini

Neste trabalho é apresentado o desenvolvimento de métodos espectroscópicos baseados na região do infravermelho próximo e médio para a determinação do Número de Cetano e da concentração de aditivo empregado para melhoria dessa propriedade do óleo diesel, com o propósito de implantação de um sistema de monitoramento em linha de produção de diesel.

Este desenvolvimento consistiu em diversas etapas, entre elas destaca-se:

- seleção dos equipamentos adequados, tanto no laboratório onde se desenvolveu a etapa exploratória como do equipamento do processo.
- elaboração de modelos, empregando calibração multivariada (PLS).
- seleção e planejamento das amostras que representam a variabilidade de diesel.
- transferência do modelo para o equipamento de processo.
- avaliação dos resultados obtidos e posterior disponibilização do equipamento ao processo produtivo para controle e monitoramento da propriedades e concentração citadas.

Os resultados obtidos mostraram a viabilidade do uso da espectroscopia no infravermelho para medição do Número de Cetano e do aditivo em óleo diesel, bem como o sucesso da transferência do modelo desenvolvido no equipamento de laboratório para o equipamento instalado no processo.

O equipamento se encontra em funcionamento, gerando informações a cerca do Número de Cetano e da concentração do aditivo com erro de medição previsto de 0,8 e 13 ppm, respectivamente.

Abstract

Title: Development of methods to determinate Cetane Number and Cetane Number improver by Near and Medium Infrared Spectroscopy

Author: Mauro José Lauro

Supervisor: Prof. Dr. Célio Pasquini

This work shows the development of spectroscopic methods based on Near and Medium Infrared spectroscopy for prediction of Cetane Number and the concentration of an additive to improve this property of diesel fuel, with purpose of implementation at on line diesel fuel blending system.

This development follow several steps, among these it are:

- selection of the suitable laboratory and process equipments.
- development of models.
- selection of representative samples of diesel production.
- transfer the models from the laboratory equipment to the process equipment.
- evaluation of the results in the process control.

The results showed the feasibility of the use of infrared spectroscopy to measure Cetane Number and the improver, as well the success of transferring the developed models from de laboratory equipment to the process equipment.

The process equipment is presently working, giving information about Cetane Number and the improver with accuracy of 0,8 and 13 ppm, respectively.

Lista de Abreviaturas

REPLAN – Refinaria de Paulínia

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro SA

ANP – Agência Nacional de Petróleo

MLD – Mistura em Linha de Diesel

NP - Nafta Pesada

Q – Querosene

DL – Diesel Leve

DP – Diesel Pesado

DHDT – Diesel Hidrotratado

De – Diesel externo

2EHN – 2 Etil Hexano Nitrato

ASTM – American Society for Testing and Materials

USD – Dólares americanos

IV – Infravermelho

PCA – Análise por Componentes Principais

PLS – Método de Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais

NC – Número de Cetano

NIR – Infravermelho próximo

MID – Infravermelho médio

DTGS – Sulfato de Glicerina Deuterada

VL – Variável Latente

RMSEP – Raiz quadrada da média do erro padrão de validação

SEC – Erro padrão de calibração

Índice de Tabelas

1. Níveis superiores e inferiores de vazão das frações do diesel
2. Resultados de NC do planejamento fatorial 2^{5-1}
3. Resultados de NC do planejamento fatorial 2^3 em duplicata
4. Resultados de NC médios do planejamento fatorial 2^3 em duplicata
5. Resultados de NC obtidos pelo mét. ref. (ASTM D 613) e por IV
6. Resultados da conc. do aditivo vs. modelos com 1, 2 e 3 VL's
7. Resultados obtidos dos modelos

Índice de Figuras

1. Esquema do sistema de Mistura em Linha de Diesel (MLD) da REPLAN
2. Estrutura do 2EHN
3. Motor para determinação de Número de Cetano
4. Espectrofotômetro MID/NIR
5. Avaliação da região do infravermelho para previsão no NC na região do espectro de Infravermelho Próximo e Médio utilizando programa 2D Pocha
6. Faixa espectral utilizada para modelagem do NC após avaliação do programa 2D Pocha. Esta faixa representa de 2220 a 2380 nm
7. Distribuição dos valores de NC das amostras selecionadas
8. Distribuição dos “scores” para CP1 e CP2 para o NC
9. Distribuição dos “scores” para CP1, CP2 e CP3 para o NC
10. PRESS em função do número de VL’s empregadas no modelo PLS.
A seta indica o número de VL’s recomendado pelo programa
11. Loading’s em função do número de onda
12. Número de Cetano obtido pelo método referência versus valor previsto pelo modelo
13. Número de Cetano obtido pelo método referência (ASTM D 613) vs. Infravermelho Próximo
14. Faixas espectrais (em azul) utilizadas para determinação da concentração do aditivo para Número de Cetano
15. Região de forte absorção para o aditivo de Número de Cetano
16. Distribuição dos “scores” para CP1 e CP2 para concentração do aditivo
17. PRESS em função do número de VL’s empregadas no modelo PLS.
A seta indica o número de VL’s recomendado pelo programa
18. Concentração do aditivo (ppm) – previsto vs. verdadeiro
19. Concentração do aditivo pelo método referência (ASTM D 4046) vs. Infravermelho utilizando 1, 2 e 3 VL’s
20. Concentração do aditivo versus diferença de absorbância (6116 – 6061 nm) através de calibração univariada.

21. Espectrofotômetro MID/NIR de processo instalado na casa de analisadores

Índice

1. Introdução	01
1.1 A importância do óleo diesel no Brasil	01
1.2 A produção de óleo diesel	02
1.3 Especificação Brasileira para o Óleo Diesel	05
1.4 Métodos para Determinação do Número de Cetano e do Aditivo	06
1.5 Escolha da técnica analítica	09
1.6 Fundamentos e definições da técnica de Espectroscopia de Infravermelho Próximo e Médio	10
1.7 Aproveitamento analítico da Espectroscopia no Infravermelho (IV)	12
1.8 Técnicas quimiométricas empregadas no tratamento de dados de espectroscopia no IV	13
2. Objetivos	15
3. Parte Experimental	16
3.1 Seleção das amostras	16
3.2 Coleta dos espectros	17
3.3 Elaboração dos modelos	18
4. Resultados e Discussão	19
4.1 A escolha do equipamento	19
4.2 Planejamento e seleção das amostras de óleo diesel para determinação do Número de Cetano (NC)	20
4.3 Desenvolvimento do modelo para determinação do NC	24
4.4 Desenvolvimento do modelo para determinação da concentração do aditivo para NC	34
5. Conclusões	44
6. Referências Bibliográficas	45

1. Introdução

1.1 A importância do óleo diesel no Brasil

Atualmente, o óleo diesel é o derivado do petróleo mais importante para o Brasil, devido ao sistema de transportes de cargas e passageiros nacional, que privilegia o modal rodoviário. Assim, observa-se que apesar deste derivado responder por cerca de 50 % em volume de petróleo processado na Refinaria de Paulínia (REPLAN) da Petróleo Brasileiro SA (PETROBRAS), ainda assim o Brasil necessita importá-lo. Além disso, a partir da década de 80, houve um aumento na utilização de petróleos mais pesados pelas refinarias nacionais, que produzem uma menor quantidade em volume de óleo diesel. Estes dois fatos acima citados provocaram mudanças na composição e, portanto, nas propriedades do óleo diesel produzido no Brasil.

A principal utilização do óleo diesel é como combustível para motores de combustão interna, onde a ignição ocorre pelo aumento da temperatura gerado pelo grande aumento de pressão. Suas aplicações são variadas, sendo empregado em ônibus, caminhões, tratores, locomotivas, navios e até termelétricas.

O óleo diesel^(1,2), inicialmente, era obtido apenas pela destilação direta do petróleo, sendo retirado das frações (ou cortes) chamadas diesel leve e pesado (ou atmosférico). Atualmente, o óleo diesel pode conter quantidades variáveis de outros derivados: a estas frações são incorporadas frações mais leves, como o querosene e naftas, e frações mais pesadas, como o denominado óleo leve, obtidas do gasóleo após o craqueamento catalítico. Estas incorporações permitiram que o volume produzido deste derivado aumentasse sem que o seu custo fosse onerado. Contudo, a inclusão de frações deve respeitar as especificações legais vigentes.

Observa-se, portanto, que a composição química do óleo diesel é muito complexa, e se caracteriza por apresentar uma grande variação, sendo composto basicamente por hidrocarbonetos cuja faixa de destilação se situa de

130 °C até 400 °C. Esses são n-parafinas, parafinas ramificadas, cicloalcanos contendo de um a três anéis, além de aromáticos mono e polinucleados.

O óleo diesel, como qualquer outro produto comercial da indústria petroquímica, deve atender a um conjunto de especificações exigidas pela legislação que rege o setor. Estas especificações são todas relacionadas com o funcionamento e o desempenho dos motores a diesel, como por exemplo, o Número de Cetano, e outras propriedades físicas como densidade, viscosidade, destilação, entre outras.

Para determinação dessas propriedades, são adotados métodos padronizados para sua certificação, utilizados por fabricantes de motores, refinadores de petróleo e no comércio do combustível. Esses métodos são consagrados. Entretanto, em muitos casos, demandam grande envolvimento de mão de obra, além de custos de reagentes e materiais sendo, na sua maioria, demorados. Nesse contexto, a técnica instrumental de Espectroscopia no Infravermelho vem progressivamente sendo utilizada para a determinação destas especificações, através do desenvolvimento de modelos de calibração para tais propriedades do óleo diesel.

1.2 A produção de óleo diesel

A forma de produção do óleo diesel pode variar de país para país e até entre refinarias de um mesmo país, logo a composição do óleo diesel é dependente tanto do petróleo cru do qual é originado, quanto do processo de refino empregado para a sua produção, portanto em uma refinaria de petróleo podemos ter variações pronunciadas na composição do óleo diesel dependendo do tipo de petróleo e do esquema de refino adotado em determinada época do ano. Essas variações podem ocorrer em função de fatores externos a refinaria como especificações sazonais, ou de fatores internos como, por exemplo, determinado processo de refino que esteja em manutenção programada.

Por exemplo, o Óleo Diesel produzido e distribuído pela REPLAN é uma mistura de diversas correntes de produtos intermediários oriundos das suas

unidades de produção, bem como de produtos de origem externa a REPLAN, provenientes do Brasil e do exterior.

Como estas correntes possuem valores mercadológicos diferentes e cada uma delas confere uma característica ao produto final, torna-se importante para a otimização do processo produtivo, o conhecimento das propriedades do produto final com o objetivo de alcançar os limites das especificações e, com isso, atingir o máximo de retorno financeiro sobre as matérias primas.

Uma solução utilizada mundialmente é a implantação de sistemas analíticos de processo para otimização da produção dos derivados de petróleo. No Brasil, algumas refinarias já implantaram sistemas como este, que fornecem os valores das propriedades instantaneamente ou com uma frequência tal, que é possível promover, através de sistemas de controle computacionais, as alterações necessárias para se obter o maior rendimento possível das correntes intermediárias, sem com isso tirar o produto fora das especificações vigentes.

A implantação deste tipo de sistema traz diversos ganhos no esquema produtivo das refinarias que o utiliza. Pode-se citar algumas das vantagens:

- Capacidade de absorver melhor as variações de processo,
- Estoque planejado para as diferentes especificações dos produtos e variações sazonais,
- Estoque estratégico para garantia de fornecimento mínimo de produtos aos clientes,
- Forte impacto no retorno sobre o capital empregado,
- Qualidade e atualidade da informação das propriedades que têm impacto sobre o produto final (especificado e homogêneo),
- Operacionalidade da refinaria,
- Limites diários definidos pela programação da produção (política de estoque para cada componente).

A REPLAN implantou em 1997 um sistema analítico para otimização da produção, que contemplava as principais análises para especificação do Diesel naquela época: densidade, destilação, teor de enxofre e ponto de entupimento. Estas características vinham atendendo o propósito com eficiência até 2002,

quando a Agência Nacional de Petróleo (ANP) publicou portaria alterando e atualizando as especificações do óleo diesel comercializado no Brasil, tornando crítico a determinação do Número de Cetano. Na configuração inicial do sistema montado na REPLAN não se dispunha de um analisador para determinação desta propriedade, daí surgiu à necessidade de se reconfigurar o sistema de Mistura em Linha de Diesel (MLD), contemplando a determinação dessa propriedade.

A Figura 1 apresenta um esquema do sistema produtivo de Diesel da REPLAN, onde são mostradas as diversas unidades produtoras (Destilação, Coque, Craqueamento e Hidrotratamento), as correntes intermediárias de Nafta Pesada (NP), Querosene (Q), Diesel Leve (DL), Diesel Pesado (DP), Diesel Hidrotratado (DHDT) e Diesel externo (De) – que é recebido via oleoduto, as análises realizadas no sistema (em azul os já existentes em 1997 e em vermelho os implantados em 2004) e também o sistema de tancagem final que posteriormente é enviado aos clientes.

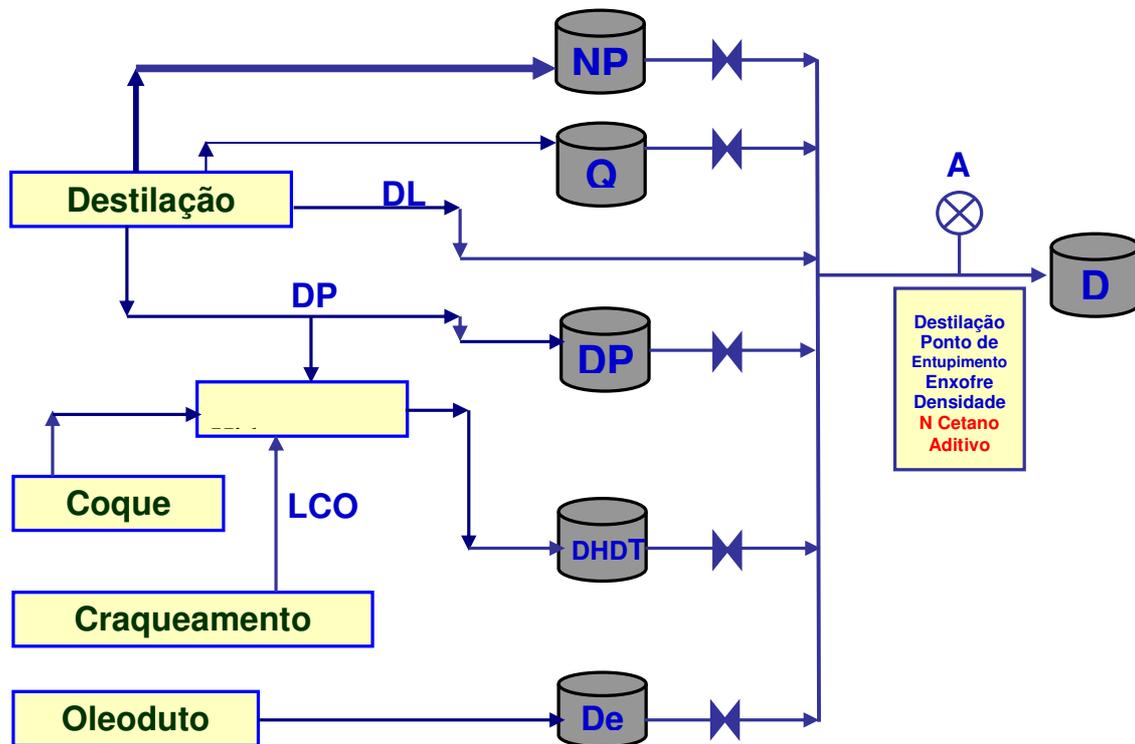


Figura 1 – Esquema do sistema de Mistura em Linha de Diesel (MLD) da REPLAN.

1.3 A Especificação Brasileira para o Óleo Diesel

A ANP tem dentre seus objetivos de órgão regulador da indústria do petróleo, estabelecer as especificações para comercialização dos produtos derivados de petróleo em todo território nacional. Estas especificações são atualizadas considerando diversos aspectos como: o avanço tecnológico dos equipamentos que utilizam o combustível, atendimento a requisitos ambientais, necessidade de abastecimento do país, uniformidade de padrões de qualidade, atualização de métodos, entre outros.

Em 27/12/2001, a ANP publicou a portaria nº 310/01⁽³⁾, estabelecendo novas especificações para comercialização de Óleo Diesel no Brasil. Entre as alterações introduzidas, houve a especificação do aumento do valor mínimo do

Número de Cetano de 40 para 42. Esta alteração causa impacto no sistema produtivo das refinarias, tendo em vista que a maioria dos petróleos nacionais utilizados gera correntes com baixos valores de Número de Cetano, tornando então primordial o conhecimento desta propriedade para a otimização da produção desse derivado.

Em virtude desse aspecto, a produção de óleo diesel passou a utilizar um sistema de dosagem de aditivo melhorador de Número de Cetano. Uma escolha comum para aditivo para aumentar o Número de Cetano é o 2 etil hexano nitrato (2EHN) ⁽⁴⁾, o qual promove melhora na ignição do combustível pela sua rápida decomposição sob temperaturas típicas dos motores. Isso gera radicais livres que aceleram a oxidação do combustível e inicia a combustão. A estrutura do 2EHN é mostrada na Figura 2:

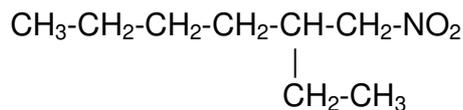


Fig.2 – Estrutura do 2EHN

Outros produtos podem ser utilizados com esta finalidade, como é o caso de peróxidos orgânicos⁽⁵⁾, que apresenta as mesmas características do 2EHN, entretanto os peróxidos são mais caros e utilizados apenas em países onde existe restrições quanto ao teor de nitrogênio nos combustíveis.

A adição do 2EHN é realizada de forma a aumentar o valor de Número de Cetano até o valor mínimo de 42, sendo assim, também surgiu à necessidade de se quantificar a concentração de aditivo adicionado ao Óleo Diesel para atingir aquele valor mínimo.

1.4 Métodos para Determinação do Número de Cetano e do Aditivo

O ensaio para determinação do Número de Cetano é padronizado pela norma American Society for Testing and Materials (ASTM) designação D-613⁽⁶⁾,

onde se verifica o desempenho de ignição de Óleo Diesel em motor de teste em condições padronizadas.

Esta determinação fornece uma medida das características de ignição do Óleo Diesel em motor de ignição por compressão. Este teste é usado por fabricantes de motores, refinadores de petróleo e no comércio do combustível como uma especificação primária para combustíveis e motores.

O Número de Cetano de Óleo Diesel é determinado pela comparação das características do combustível em um motor de teste, por meio de misturas de combustíveis de referência de Número de Cetano conhecido, nas condições padrões de operação do motor. Isso é obtido usando um procedimento no qual se varia a taxa de compressão do motor para a amostra e para cada um dos combustíveis de referência para obter o desempenho de compressão e permitir calcular o número de Cetano da amostra por interpolação. A Figura 3, mostra uma máquina típica para determinação do Número de Cetano instalada, cujo fabricante é a empresa americana Waukesha.



Fig. 3 – Motor para determinação de Número de Cetano

O método utilizado para determinação da concentração do aditivo utilizado como melhorador de Número de Cetano é o ASTM D 4046⁽⁷⁾. A determinação é feita na faixa 0,03 a 0,30 % volume (300 a 3000 ppmv) e é baseada na hidrólise simultânea do produto com ácido sulfúrico 65 % e nitração do m-xilenol com o ácido nítrico liberado. O nitroxilenol é extraído da mistura e reagido com NaOH para formar uma solução de coloração amarela. Sua absorvância é medida espectrofotometricamente em 452 nm sendo proporcional à concentração do aditivo. A repetibilidade e reprodutibilidade dessa metodologia são 0,017 e 0,036 % volume (170 e 360 ppm), respectivamente.

Como pode ser verificada na descrição da metodologia, ela trabalha com reagentes agressivos, é demorada, pois exige várias etapas antes da determinação espectroscópica e também não tem precisão adequada aos objetivos de otimização desse produto, já que o mesmo é importado e tem um custo de US\$ 2,00/kg. Com uma refinaria que pode produzir até 30.000 m³ diários de diesel, o uso de 100 ppm em volume do aditivo, representa um custo de US\$ 6.000,00 diário. Portanto sua determinação precisa é de fundamental importância para a redução de custos.

Ambos os métodos são dispendiosos, necessitando de grande envolvimento de técnicos na condução do ensaio, são caros, pois utilizam reagentes e padrões de alto custo, além de se levar muito tempo para execução. Estas características praticamente inviabilizam o uso destes métodos de laboratório para utilização em processos de otimização de produção de óleo diesel.

Tendo em vista estas características, optou-se pela escolha de um método que pudesse ser implantado para medição em linha, que fosse rápido e necessitasse, com isso, de pouco envolvimento de mão de obra depois de sua instalação.

1.5 Escolha da técnica analítica

Para solução desse problema, foi escolhida a técnica de espectroscopia no infravermelho. Esta técnica que além do seu caráter universal em se tratando de análises de compostos orgânicos, como é o caso dos derivados de petróleo, se valeu dos avanços tecnológicos da década de 80, tanto na instrumentação analítica dos espectrofotômetros, mas principalmente pela popularização dos microcomputadores, capazes de realizar os cálculos multivariados necessários para o tratamento de dados. Outras características interessantes da técnica que podemos citar são: a possibilidade de num mesmo equipamento realizar previsões diversas a partir das informações de um mesmo espectro como é o caso deste trabalho e também a possibilidade de num mesmo equipamento realizar análises de diferentes produtos.

Como sabemos, esta técnica, devido ao seu custo muito baixo e ao seu tempo de análise muito curto, vem sendo progressivamente utilizada em diversas indústrias (alimentícia, farmacêutica e de petróleo) ⁽⁸⁻¹¹⁾, tanto como método analítico em laboratórios quanto em controle de processos em plantas pilotos e industriais. Neste contexto, destacam-se diversas aplicações na indústria do petróleo tanto para otimização de sistemas de mistura em linha principalmente para gasolina ⁽¹²⁻¹⁴⁾, para caracterização de produtos acabados como lubrificantes ⁽¹⁵⁾, diesel ⁽¹⁶⁾ e outros derivados petroquímicos ⁽¹⁷⁾, além de ser excelente ferramenta para controle operacional de unidades de processo ⁽¹⁸⁻¹⁹⁾.

1.6 Fundamentos e Definições da Técnica de Espectroscopia de Infravermelho Próximo e Médio ⁽²⁰⁾

A radiação do Infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas, sendo subdividida em três regiões, a do infravermelho próximo 700 a 2500 nm (14290 a 4000 cm^{-1}), o médio 2500 a 15000 nm (4000 a 666 cm^{-1}) e o distante 15000 a 50000 nm (666 a 200 cm^{-1}). Embora o espectro no Infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas cuja posição variam pouco, independente da estrutura da molécula. A presença destas bandas características de grupos é que permite, ao se examinar o espectro e consultando banco de dados, obter informações químicas úteis, e é este fato que fundamenta a identificação de estruturas químicas.

A radiação no infravermelho de comprimento de onda menor que 100000 nm (100 cm^{-1}), quando absorvida por uma molécula orgânica, converte-se em energia de rotação e vibração molecular. O processo de absorção é quantizado, porém o espectro vibracional mostra-se como uma série de bandas ao invés de linhas porque a cada mudança de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. São estas bandas de vibração-rotação, particularmente as que ocorrem entre 4000 e 666 cm^{-1} e de combinação entre 4000 e 5000 cm^{-1} , que

são utilizadas neste trabalho. A frequência ou comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria das moléculas.

As intensidades das bandas são expressas como transmitância (T) ou absorbâncias (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância e é dada por:

$$A = \log_{10} \frac{1}{T} \quad (1)$$

Existem basicamente dois tipos de vibrações moleculares: as de estiramento e as de deformações angulares. As de estiramento são baseadas em um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação de forma a que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo.

Somente as vibrações que resultem em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no Infravermelho. O campo elétrico alternado, produzido pela mudança de distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética e o resultado do processo é a absorção de energia radiante.

A radiação no Infravermelho Próximo, comumente conhecida pela sigla em inglês NIR (Near Infrared), normalmente ocorre na região delimitada pelos comprimentos de onda de 700 a 2500 nm no espectro eletromagnético, conforme já citado. Nesta região as ocorrências de transições eletrônicas são raras. De fato, as ocorrências espectrais observadas nesta região se devem quase totalmente a bandas de absorção devido a sobretons de transições fundamentais que ocorrem no infravermelho médio e combinações de transições que ocorrem, também naquela região.

As ocorrências espectrais nesta região são, portanto, devido a transições energéticas quantizadas sofridas pelas moléculas de um dado composto químico, relacionadas a deslocamentos dos átomos ligados (principalmente aquelas referentes às ligações C-H, N-H e O-H, que, por serem de alta energia e envolverem átomos de massas relativamente baixa, têm transições fundamentais na região do infravermelho médio, próximas ao NIR).

As ocorrências espectrais na região NIR são caracterizadas por apresentarem intensidades fracas, cerca de 100 a 1000 vezes inferiores àquelas observadas no infravermelho médio e distante. No entanto, estas ocorrências são mais susceptíveis ao ambiente dos átomos participantes da ligação química responsável pela transição. Este fato aumenta, de certa forma, a seletividade de técnicas analíticas baseadas na espectroscopia NIR. A diminuição de sensibilidade devida as transições fracas observadas não se constitui grande desvantagem uma vez que fontes de radiação intensas e detectores de alta eficiência estão disponíveis para uso nesta região de comprimento de onda.⁽²¹⁾

1.7 Aproveitamento Analítico da Espectroscopia no Infravermelho (IV)

O uso analítico da espectroscopia no IV se baseia na construção de modelos que correlacionam os espectros com as propriedades de um ou mais componentes de interesse presentes na amostra. Raramente, este modelo pode ser construído com base em padrões preparados no laboratório, pois estes padrões dificilmente poderiam incorporar toda a variação apresentada pelas amostras reais. Este fato é particularmente importante para misturas complexas de hidrocarbonetos como é o exemplo de derivados de petróleo. Usualmente, empregam-se, na etapa de calibração, amostras analisadas por técnicas clássicas, que reconhecidamente fornecem resultados satisfatórios na determinação da propriedade de interesse. Desta forma, os métodos analíticos que empregam a espectroscopia no IV correlacionam empiricamente as ocorrências espectrais e suas intensidades com as propriedades da amostra.

Dentro dessa característica, uma metodologia analítica baseada na espectroscopia no IV, não pode ter precisão e exatidão melhores do que a técnica convencional empregada na construção do modelo de quantificação. Usualmente, a construção do modelo requer a obtenção de dados espectroscópicos de um número grande de amostras previamente analisadas. Estas amostras devem refletir todas as variações possíveis da matriz esperadas para a amostra.

1.8 Técnicas quimiométricas empregadas no tratamento de dados da espectroscopia no IV

Devido às características da aplicação de espectrometria de IV, onde se obtém dados complexos de um conjunto de espectros, é necessário o emprego de modelos de calibração multivariada para a extração das informações qualitativas e quantitativas contidas nos espectros de um dado tipo de amostra. Sob esta óptica, emprega-se a quimiometria que é o nome dado à aplicação de métodos estatísticos e matemáticos a problemas de origem química.

A grande evolução e popularização da quimiometria devem-se em muito a sua aplicação no tratamento de dados na espectroscopia no IV. Atualmente pode-se afirmar que um equipamento para determinações analíticas na espectroscopia no IV baseia-se no equipamento (hardware) e na quimiometria (software).

Na espectroscopia no IV, utiliza-se principalmente métodos quimiométricos para reconhecimento de padrões e calibração multivariada.

O reconhecimento de padrão tem como alvo buscar semelhanças, ou agrupamentos de amostras, a partir da similaridade entre os espectros. Também, a detecção de anomalias em certas amostras (espectros) pode ser realizada com esses métodos. Análise de Componentes Principais (PCA), agrupamento hierárquico e rede neurais podem ser utilizados para esta finalidade.

A calibração multivariada é certamente a ferramenta quimiométrica mais utilizada em espectroscopia no IV. O princípio de calibração multivariada é

estabelecer uma relação quantitativa entre o espectro e a propriedade de interesse da amostra. Como já mencionado, devido à complexidade dos espectros, muitas vezes não é possível selecionar apenas um único comprimento de onda para a realização de uma determinação quantitativa. Isso torna necessário a utilização simultânea de muitas variáveis (comprimentos de onda), exigindo a utilização de ferramentas matemáticas específicas para este fim. Inicialmente utiliza-se a Regressão Linear Múltipla, mas devido as suas limitações, a Regressão de Componentes Principais e principalmente, para os derivados de petróleo, o Método dos Mínimos Quadrados Parciais (PLS) tornaram-se padrão de calibração multivariada.⁽¹³⁾

2. Objetivos

O objetivo deste trabalho é desenvolvimento de métodos baseados em espectroscopia no infravermelho próximo e médio e em técnicas quimiométricas, para a determinação do Número de Cetano e do aditivo para melhoria dessa propriedade em óleo diesel produzido em refinarias. Esse desenvolvimento visa à otimização da produção do óleo diesel, tendo em vista as restrições aplicadas pela legislação através de especificações, que podem variar em função da região onde o produto é comercializado e também por sazonalidade.

3. Parte Experimental

3.1 Seleção das amostras

De acordo com a norma ASTM E 1655⁽²³⁾ (Prática Padrão para Análise Multivariada por Espectroscopia no Infravermelho), o conjunto de calibração ideal deverá conter amostras que supram exemplos de todos os componentes que se esperam estar presentes nas amostras e conter concentrações dos componentes uniformemente distribuídos sobre a faixa de variação. O número necessário de amostras para compor o conjunto de calibração deverá definir estatisticamente as relações entre as variáveis espectrais e as concentrações do componente ou propriedade modelada.

Durante um período de três meses foram selecionadas 132 amostras com os valores de Número de Cetano (NC) variando de 38 a 48, faixa essa que abrange toda a variabilidade do processo produtivo da refinaria. Essas amostras tanto eram oriundas da produção real, como também amostras preparadas em laboratório, para ampliar a faixa de trabalho e assim prever situações que ocorrem apenas esporadicamente, a seleção dessas amostras foi baseada em planejamento de experimento ⁽²⁴⁾, onde se verificaram quais eram os componentes que aumentavam o NC e quais os que abaixavam. Todas essas amostras foram ensaiadas em duplicata conforme o método ASTM D 613 para determinação do NC.

As amostras com aditivo foram obtidas pela adição do composto 2EHN puro em várias amostras de diesel típicas do processo produtivo da REPLAN, num total de 40 amostras, com concentrações do aditivo de valor exatamente conhecido, variando de zero a 2000 ppm em volume, de modo que representassem também a variação esperada do processo. Para isso fez-se uso além do aditivo e das amostras de óleo diesel selecionadas, de vidraria de laboratório como pipetas, balões volumétricos, entre outros, além de balança analítica.

3.2 Coleta dos Espectros

Os espectros de Infravermelho das amostras foram obtidos com espectrômetro de Infravermelho médio / Infravermelho próximo (MID/NIR) com fonte Glowbar (Carbeto de Silício) aquecida, detector de Sulfato de Glicerina Deuterada (DTGS), divisor de feixe de KBr recoberto com substrato de óxido de Germânio, usando uma célula de transmitância de CaF_2 de caminho óptico igual a 0,5 mm. Cada espectro obtido consiste da média de 32 varreduras na faixa de 12500 a 2000 nm (800 a 5000 cm^{-1}) com resolução de 4 cm^{-1} . Cuidados adicionais foram tomados, como a utilização de um sistema de vácuo para facilitar o preenchimento da célula com a amostra, de forma a otimizar o trabalho e garantir que não haja formação de bolhas.

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro da empresa ABB/Bomem representado pela Figura 4, com as características acima citadas.



Fig. 4 - Espectrofotômetro MID/NIR

3.3 Elaboração dos Modelos

Os modelos matemáticos foram obtidos utilizando-se o método de Mínimos Quadrados Parciais (PLS). Foi utilizada faixa espectral de 4200 a 4500 cm^{-1} (2220 a 2380 nm) para prever o Número de Cetano e as faixas de 1660 a 1620 cm^{-1} (6020 a 6170 nm) e 1290 a 1270 cm^{-1} (7750 a 7870 nm) para previsão da concentração do aditivo. Para seleção da região de determinação do NC, foi utilizado programa 2DPocha, também foi utilizada a primeira derivada como pré-tratamento de dados para cálculo da concentração de aditivo. Além disso, os dados foram centrados na média e processados pelo programa GRAMS/32 versão 6.01.

4. Resultados e Discussão

Para o desenvolvimento deste trabalho, várias etapas foram necessárias desde:

- escolha e configuração do equipamento mais adequado para atender as necessidades analíticas.
- planejamento e seleção das amostras que representam a variabilidade de diesel produzido na REPLAN.
- seleção do equipamento adequado, que deveria determinar tanto o Número de Cetano como a concentração do aditivo. Sendo que foi escolhido um espectrofotômetro que produz o espectro de infravermelho médio e próximo.
- elaboração dos modelos em equipamento de laboratório semelhante ao equipamento a ser instalado no processo, para garantia de uma transferência adequada dos modelos desenvolvidos no laboratório para o processo.
- avaliação dos resultados obtidos e posterior disponibilização das informações analíticas ao processo produtivo.

4.1 A escolha do equipamento

Tendo-se definido pela opção de se utilizar um equipamento de Infravermelho, surgiu a necessidade de se atender aos propósitos para se prever as propriedades desejadas. A capacidade de realizar a determinação do Número de Cetano (NC) na região do infravermelho próximo (NIR) já é conhecida ⁽²⁵⁾, mas existia dúvida quando a possibilidade de se determinar o aditivo para melhoria de NC na região do NIR.

Verificou-se experimentalmente que não haveria a possibilidade de se utilizar à espectroscopia NIR para determinar o aditivo nessa região, visto que as bandas de absorção do grupamento NO_2 que é característico do aditivo tem sinal muito fraco naquela região. Entretanto sabe-se que este mesmo grupamento apresenta um sinal intenso na região do infravermelho médio ⁽²⁶⁻²⁷⁾, onde ocorrem as bandas de absorção fundamentais. Então se optou pela

escolha de um analisador que determinasse o espectro de infravermelho tanto no NIR como no Infravermelho Médio (MID).

4.2 Planejamento e seleção das amostras de óleo diesel para determinação do Número de Cetano (NC)

A principal propriedade a se monitorar proposta neste trabalho é o Número de Cetano, e para avaliar a sua variação no óleo diesel produzido pela REPLAN em função das vazões das correntes que o constituem, foi realizado planejamento de experimentos tipo fatorial 2^{5-1} , conforme referência já citada ⁽²⁴⁾.

Como já mencionado, o óleo diesel produzido é composto de diversas frações oriundas das unidades de processo existente em cada refinaria, na REPLAN, temos 6 frações, mais o aditivo que está sendo implantado, na Tabela 1 é exibido as 5 frações que possuem variações operacionais, com os níveis superiores(+) e inferiores(-), em que elas variam. Vale notar que a fração de Diesel Leve não foi incluída visto que ela apresenta pequena variação durante o processo produtivo, sendo então utilizado um valor fixo (200 m³/h) para o preparo das amostras no planejamento do experimento.

Tabela 1 – Níveis superiores e inferiores de vazão das frações do diesel

Fator	Nível	
	-	+
1. Vazão de Nafta Pesada - A (m ³ /h)	0	100
2. Vazão de Querosene - B (m ³ /h)	0	80
3. Vazão de Diesel Pesado - C (m ³ /h)	160	320
4. Vazão de Diesel HDT - D (m ³ /h)	200	300
5. Vazão de Diesel Externo – E (m ³ /h)	200	470

Após a definição dos níveis de variação, preparou-se as amostras em laboratório e procedeu-se a determinação do NC conforme o método ASTM D 613. Os resultados são exibidos na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados de NC do planejamento fatorial 2^{5-1}

Amostra	Níveis dos componentes					Resposta (NC)
	1(A)	2(B)	3(C)	4(D)	5(E)	
1	-	-	-	-	+	43,4
2	+	-	-	-	-	42,4
3	-	+	-	-	-	42,9
4	+	+	-	-	+	42,1
5	-	-	+	-	-	43,5
6	+	-	+	-	+	43,5
7	-	+	+	-	+	43,6
8	+	+	+	-	-	43,1
9	-	-	-	+	-	44,4
10	+	-	-	+	+	43,5
11	-	+	-	+	+	44,0
12	+	+	-	+	-	43,3
13	-	-	+	+	+	44,5
14	+	-	+	+	-	43,8
15	-	+	+	+	-	44,4
16	+	+	+	+	+	43,1

A partir desses dados procedeu-se ao cálculo dos efeitos de cada componente na composição do óleo diesel, bem como a interação existente entre eles, a fim de determinar qualquer sinergia ou antagonismo. Para estes cálculos foi utilizado o programa Fatorial.exe⁽²⁸⁾, obtendo-se as estimativas dos efeitos, observando-se que os efeitos mais significativos (considerados acima de 0,4 na variação do Número de Cetano) foram A (negativo), C e D (positivos), respectivamente as vazões de Nafta Pesada, Diesel Pesado e Diesel HDT. Em outras palavras, o aumento da vazão de Nafta Pesada para a composição final do óleo diesel diminui o NC, enquanto que o aumento das vazões de Diesel Pesado e de Diesel HDT aumenta o NC.

Abaixo são exibidos os resultados dos efeitos para cada componente e para as interações existentes.

Estimativa dos efeitos:

A	=	-.7375
B	=	-.3125
AB	=	-.0875
C	=	.4375
AC	=	.1125
BC	=	.0375
ABC	=	-.1875
D	=	.8125
AD	=	-.1625
BD	=	-.0375
ABD	=	-.0125
CD	=	-.2875
ACD	=	-.2125
BCD	=	-.0875
ABCD	=	-.0125

Adicionalmente a esta avaliação, foram retirados do tratamento as colunas dos produtos B (Querosene) e E (Diesel Externo), tendo em vista que estas correntes não tiveram influência significativa nos efeitos, nem apontaram qualquer interação entre elas. Deste modo tem-se um planejamento 2^3 em duplicata e assim realizou-se uma nova avaliação e/ou confirmação da importância dos efeitos já determinados. Então determinou-se de maneira mais precisa o sinergismo da interação de fatores diferentes, visto a realização de amostras em duplicata. A Tabela 3 traz os resultados dessa nova avaliação, levando em consideração as análises realizadas de NC em duplicata.

Tabela 3 - Resultados de NC do planejamento fatorial 2^3 em duplicata

Amostra	1(A)	3(C)	4(D)	Resposta (NC)
1	-	-	-	43,4
2	+	-	-	42,4
3	-	-	-	42,9
4	+	-	-	42,1
5	-	+	-	43,5
6	+	+	-	43,5
7	-	+	-	43,6
8	+	+	-	43,1
9	-	-	+	44,4
10	+	-	+	43,5
11	-	-	+	44,0
12	+	-	+	43,3
13	-	+	+	44,5
14	+	+	+	43,8
15	-	+	+	44,4
16	+	+	+	43,1

Nota-se que assim a amostra 1 fica igual a 3, 2 a 4, 5 a 7, 6 a 8, 9 a 11, 10 a 12, 13 a 15 e 14 a 16. Reordenando a Tabela 3 temos a Tabela 4:

Tabela 4 – Resultados NC médios do planejamento fatorial 2^3 em duplicata

Amostra	1(A)	3(C)	4(D)	Resposta (NC)	Média
1 e 3	-	-	-	43,4; 42,9	43,15
2 e 4	+	-	-	42,4; 42,1	42,25
5 e 7	-	+	-	43,5; 43,6	43,55
6 e 8	+	+	-	43,5; 43,1	43,40
9 e 11	-	-	+	44,4; 44,0	44,20
10 e 12	+	-	+	43,5; 43,3	43,40
13 e 15	-	+	+	44,5; 44,4	44,45
14 e 16	+	+	+	43,8; 43,1	43,45

Desta forma, pode-se calcular novamente os efeitos de cada componente na composição do óleo diesel, bem como a interação existente entre eles. Abaixo são exibidos os resultados para cada componente e as interações existentes:

Estimativa dos efeitos:

A	=	-.7125
B	=	.4625
AB	=	.1375
C	=	.7875
AC	=	-.1875
BC	=	-.3125
ABC	=	-.2375

Novamente verificou-se que os efeitos mais significativos foram A, B e C (Nafta Pesada, Querosene e Diesel Pesado, respectivamente), e as interações existentes entre os componentes foram consideradas não significativas.

4.3 Desenvolvimento do modelo para determinação do Número de Cetano (NC)

Esta propriedade já foi anteriormente estudada por pesquisadores utilizando tanto espectroscopia no infravermelho próximo^(25 e 26), como no médio⁽²⁷⁾, portanto com o equipamento selecionado para este desenvolvimento, que mede estas duas regiões, bastou realizar uma avaliação de qual região do espectro de infravermelho contém a melhor informação para previsão do NC, com o objetivo de tornar o modelo mais robusto, ou seja, torná-lo capaz de determinar o NC nas variações previstas no processo produtivo de óleo diesel.

Para a seleção da região do espectro do infravermelho visando o desenvolvimento do modelo deste trabalho utilizou-se correlação espectroscópica óptica de duas dimensões (2D) generalizada⁽²⁹⁾. Nesta técnica, com a intensidade espectral produz se um gráfico como uma função de duas variáveis espectrais diferentes, como, comprimento de onda, frequência ou número de onda. Nesta correlação é aplicada uma perturbação externa, como

temperatura, pressão, ou concentração. Neste desenvolvimento impôs-se variação do Número de Cetano, nas condições que o óleo diesel é produzido industrialmente.

Os dois eixos ortogonais de variáveis espectrais diferentes definem o espectro de correlação de duas dimensões (2D), fornecendo um mapa de contorno para as regiões de maior perturbação, isto fornece informações espectrais não facilmente acessíveis de um espectro de uma dimensão. Esta técnica tem também como vantagem prover uma investigação mais detalhada das interações moleculares.

Conforme as referências citadas^(25 e 26), a previsão do NC pode ser obtida em algumas faixas do espectro do infravermelho próximo, como o 1° e 2° sobretons.

Entretanto, através de uma avaliação feita utilizando-se o programa computacional 2D Pocha, foi selecionada a região de combinação entre 2380 a 2220 nm (4200 a 4500 cm^{-1}), região onde se destaca as linhas de contorno com maior perturbação que cortam o eixo traçado.

A Figura 5 mostra o resultado dessa avaliação e a Figura 6 exhibe o conjunto dos espectros tomados nessa região, de onde foram tiradas as informações para previsão do NC, com as variações necessárias para o desenvolvimento do modelo dessa propriedade.

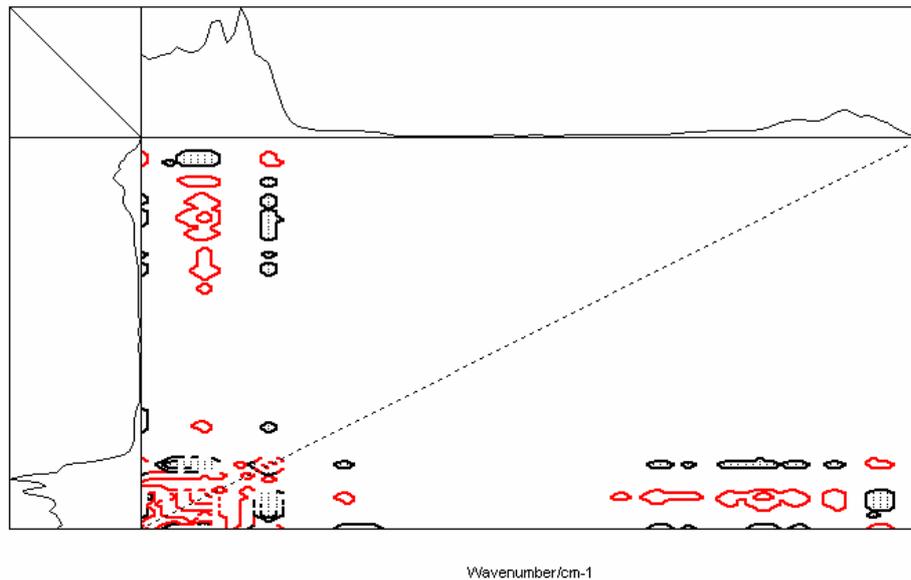


Fig. 5 – Avaliação da região do infravermelho para previsão no NC na região do espectro de Infravermelho Próximo e Médio utilizando programa 2D Pocha

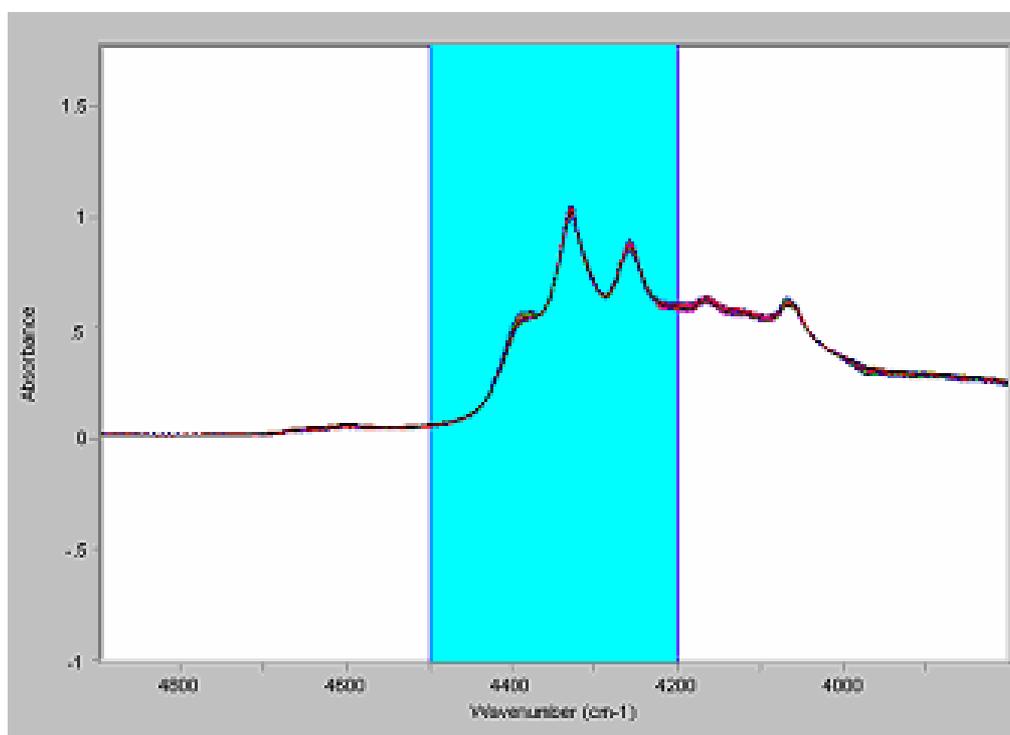


Fig. 6 - Faixa espectral utilizada para modelagem do NC após avaliação do programa 2D Pocha. Esta faixa representa de 2220 a 2380 nm

Foram coletados espectros de 132 amostras, que representam virtualmente toda a variabilidade do processo produtivo da refinaria. Todas as amostras possuíam o valor de Número de Cetano determinado pelo método ASTM D 613. A Figura 7 mostra a distribuição dos valores de NC das amostras selecionadas, onde se observa a variabilidade proposta indo de valores de 37 a 48.

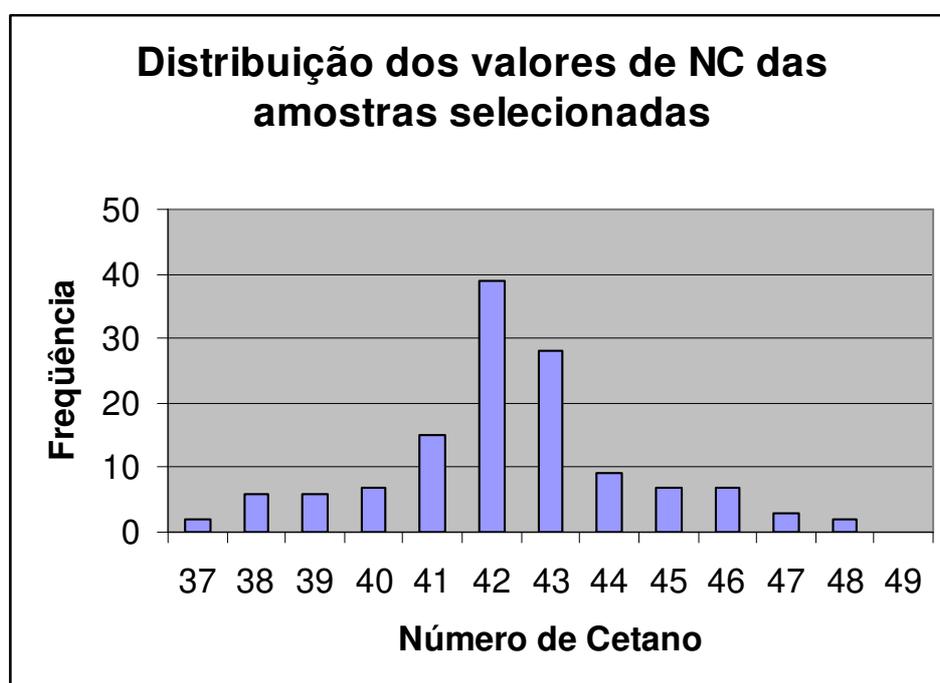


Fig. 7 – Distribuição dos valores de NC das amostras selecionadas

A partir desses 132 espectros selecionados, foi realizada a modelagem em software adequado (MDGRAMS da empresa Galactic), utilizando Análise de Componentes Principais (PCA) e cálculos quimiométricos de Mínimos Quadrados Parciais (PLS). Os resultados se mostraram satisfatórios, abrangendo toda a faixa de trabalho esperada para valores de NC, como pode ser observado na Figura 8 do PCA dos espectros.

Através da Análise de Componentes Principais (PCA), observamos na Figura 8 a distribuição dos "scores" para os Componentes Principais 1 e 2 (PC1

e PC2), mostrando a variabilidade das amostras. Observa-se uma concentração de amostras no lado direito da figura, que representa as amostras de NC típicos do processo produtivo da REPLAN. Porém, de forma a tornar o modelo mais robusto, existe a necessidade da inclusão de outras amostras preparadas para uma melhor disposição por todos os quadrantes e assim prever melhor as variabilidades possíveis no processo, pensando não apenas na produção atual como também em condições previstas para o futuro da refinaria com a entrada em operação de novas unidades de processo. Na Figura 9 é exibido gráfico em 3 dimensões da distribuição dos “scores” para CP1, CP2 e CP3, que mostra a distribuição das amostras, verifica-se novamente uma concentração do lado direito da Figura das amostras típicas do processo produtivo atual e também as amostras preparadas ocupando todo o espaço definido pelas três primeiras componentes principais.

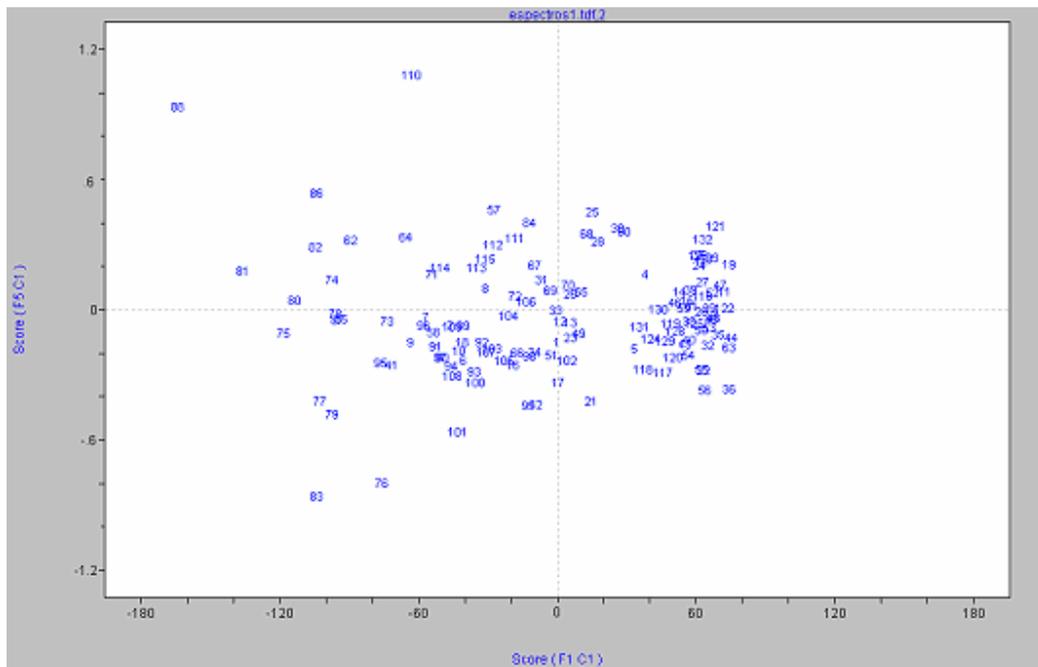


Fig. 8 - Distribuição dos “scores” para CP1 e CP2 para o NC

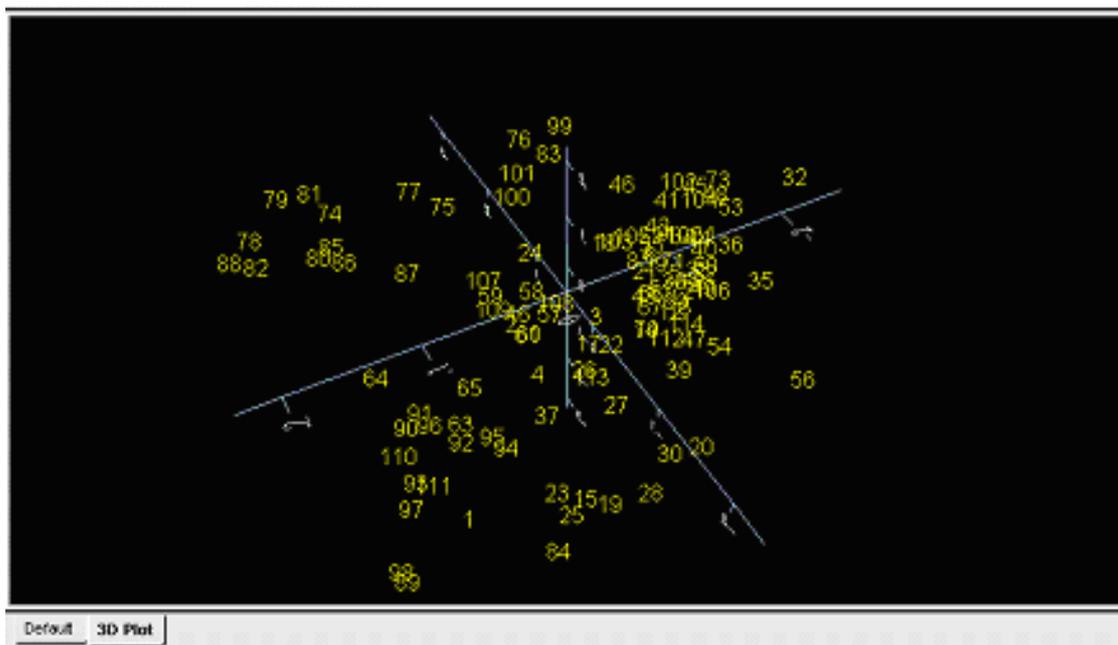


Fig. 9 - Distribuição dos “scores” para CP1, CP2 e CP3 para o NC

Os cálculos quimiométricos obtidos pelo software recomendaram o uso de 5 variáveis latentes (VL’s) para modelar a propriedade de NC. A Figura 10 mostra o número de VL’s obtidas pelo modelo.

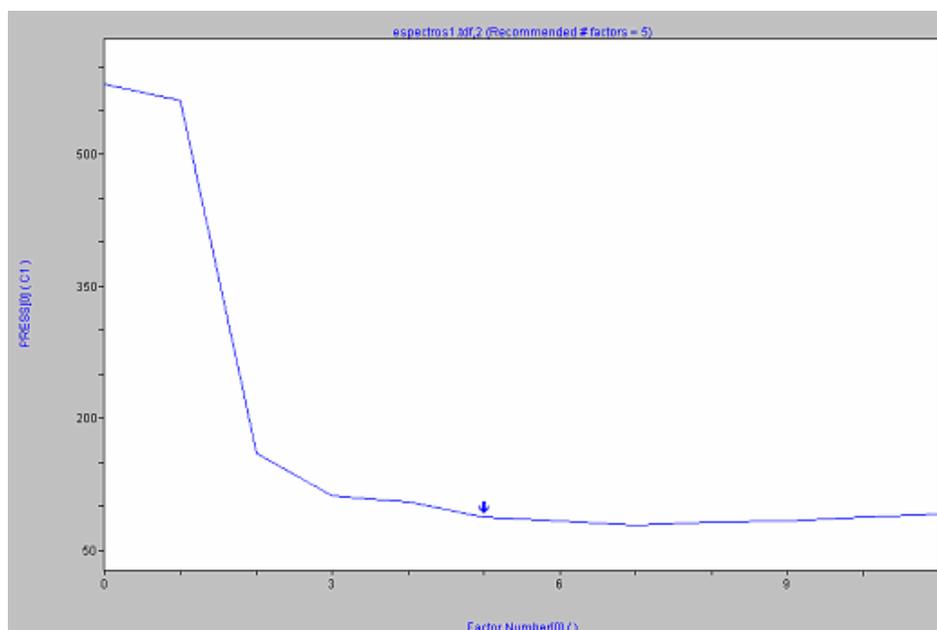


Fig. 10 – PRESS em função do número de VL’s empregadas no modelo PLS.
A seta indica o número de VL’s recomendado pelo programa.

De forma a verificar a região escolhida para elaboração do modelo, foi realizada uma avaliação dos “loadings” (pesos) dessa região conforme a Figura 11. Verifica-se que temos loadings positivos e negativos na região selecionada de 2220 a 2380 nm (4500 a 4200 cm^{-1}), característico da região de combinação dos grupamentos metileno ($-\text{CH}_2-$) dos compostos parafínicos (alcanos), em torno de 2270 nm (4400 cm^{-1}), e do grupamento ($-\text{CH}-$) aromático, em 2350 nm (4260 cm^{-1}), evidenciando que o modelo proposto tem consistência, visto que é sabido que os compostos parafínicos aumentam os valores de NC enquanto que os aromáticos diminuem, mostrando que a região selecionada é informativa para a previsão dos valores de NC.

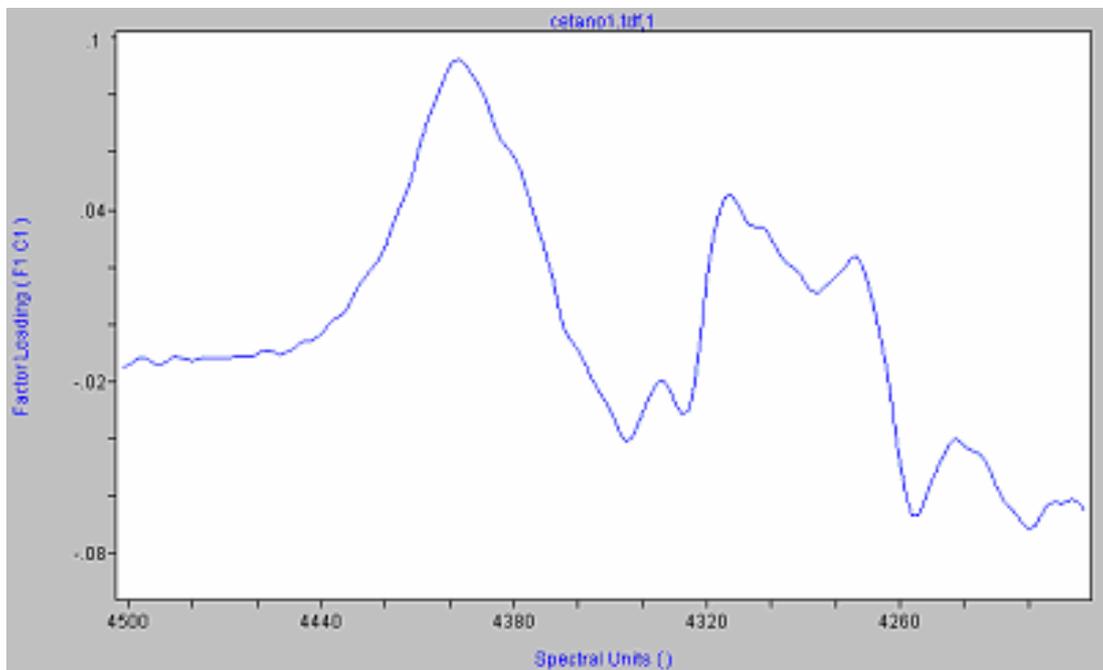


Figura 11 – Loading’s em função do número de onda

A Figura 12 mostra os valores obtidos experimentalmente versus os valores previstos pelo modelo PLS. É possível verificar a variabilidade 38 a 48 no Número de Cetano. Os valores na faixa central estão em maior número, pois são os valores típicos do processo produtivo da REPLAN. Para ampliar a faixa e assim tornar o modelo mais robusto, foi necessário o preparo de amostras em

laboratório. Obteve-se um coeficiente de determinação $R^2 = 0,850$, considerado bom para essa aplicação em função da variabilidade esperada.

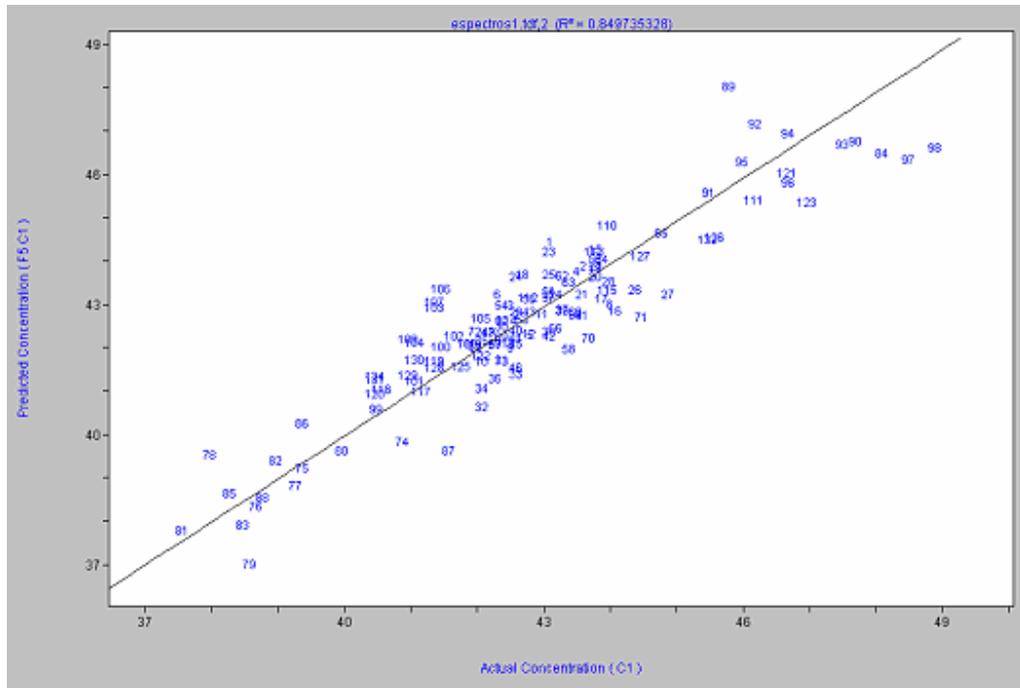


Fig. 12 – Número de Cetano obtido pelo método referência versus valor previsto pelo modelo

Utilizou-se validação cruzada completa (onde é retirado uma amostra de cada vez do conjunto de amostras e previsto seu valor no modelo gerado sem ela), para avaliação da exatidão do modelo, obtendo-se RMSEP, conforme equação abaixo, de 0,8 para o NC, melhor que a precisão do método referência (ASTM D 613), cuja repetibilidade é 0,9 e a reprodutibilidade é 2,8 para a faixa avaliada.

$$RMSEP = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y'_i)^2} \quad (2)$$

Adicionalmente foi realizada uma validação externa do modelo com um conjunto de 61 amostras que não fizeram parte da construção do modelo, a

Tabela 5, traz os resultados obtidos com esse conjunto de amostras e a Figura 13 compara os resultados do método de referência com o método NIR. Obteve-se um Erro Padrão de Validação (SEV) de 0,35 para o NC, melhor que precisão do método de referência.

$$SEV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (y_{ir} - y_{id})^2}{m}} \quad (3)$$

Tabela 5 – Resultados NC obtidos pelo mét. ref. (ASTM D 613) e por IV

Amostra	D 613	IV	Amostra	D 613	IV
1	43,8	43,2	31	43	43,3
2	43,2	42,5	32	43,5	43,3
3	43,7	43,4	33	43,8	43,5
4	43,8	43,5	34	43,8	43,6
5	43,5	43,2	35	42,1	42,5
6	42,3	42,4	36	43,2	43,6
7	42,7	42,6	37	43,5	43,5
8	43	42,9	38	43	43,3
9	42	42,9	39	45	44,5
10	42,6	42,4	40	44,2	43,2
11	43,3	43,7	41	43,5	44,1
12	42,8	42,8	42	43	43
13	43	43,1	43	43,5	43,7
14	43,5	43	44	44,5	44,5
15	43	43,1	45	43,1	42,5
16	44	43,2	46	44,2	44,1
17	44	43,1	47	42,8	42,3
18	43,5	43	48	42,2	42,6
19	43,1	43,5	49	42,3	42,6
20	43	44	50	42,3	42,2
21	42,7	42,6	51	42,7	42,7
22	44,6	43,6	52	42	42,1
23	42,9	43,1	53	43,2	43
24	42,6	42,5	54	42,3	42,6
25	43,9	42,7	55	43,3	42,9
26	43,3	43,2	56	42,3	43
27	43,1	43,2	57	42,3	43,2
28	43,4	43,4	58	42	42,1
29	43,3	43,3	59	43,8	43,2
30	43,7	43,1	60	42	42,5
			61	43,4	43,9

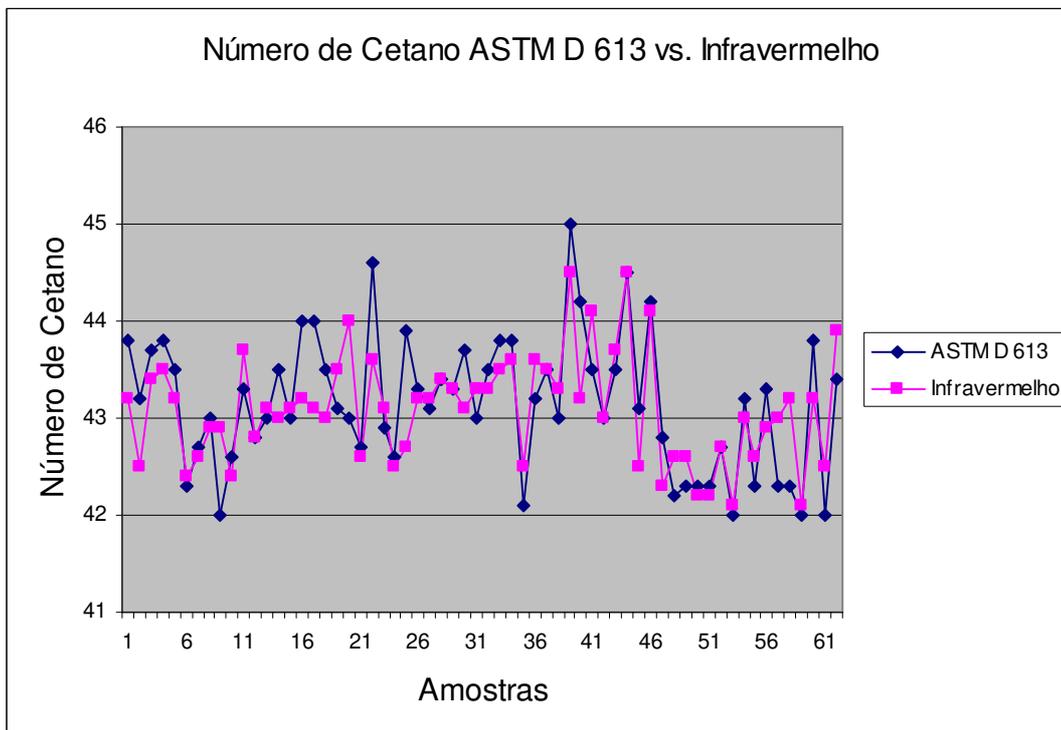


Figura 13 – Número de Cetano obtido pelo método referencial (ASTM D 613) vs. Infravermelho Próximo

4.4 Desenvolvimento do modelo para determinação da concentração do aditivo para Número de Cetano

A determinação da concentração do aditivo por infravermelho já foi relatada para aplicações em laboratório⁽³⁰⁾, entretanto inexistem referências de uso em instalações industriais.

Em função da baixa concentração do aditivo na ordem de partes por milhão (ppm), a previsão dessa concentração deve ser feita na região de mais forte absorção, e esta se encontra no infravermelho médio, onde ocorrem as bandas de absorção fundamentais.

Os nitro-compostos, como é o caso do aditivo em questão, mostram absorções provenientes dos estiramentos assimétricos e simétricos do grupo NO₂. A absorção devido à deformação assimétrica faz com que ocorra uma banda forte na região de 6025 nm (1660 cm⁻¹). A absorção devido ao estiramento simétrico ocorre entre 7700 a 7940 nm (1300 – 1260 cm⁻¹). A

posição exata da banda depende da substituição e insaturação na vizinhança do grupo NO_2 ⁽²⁰⁾. Essas regiões foram selecionadas para obtenção do modelo para previsão da concentração do aditivo.

A Figura 14 mostra o conjunto dos espectros obtidos das 40 amostras coletadas compreendendo as regiões do espectro selecionadas. A absorbância obtida mostrou-se adequada para a correta previsão da concentração do aditivo. Já a Figura 15 traz uma ampliação da região próxima a 1635 cm^{-1} (6116 nm), onde ocorre a maior absorção do aditivo na região do Infravermelho.

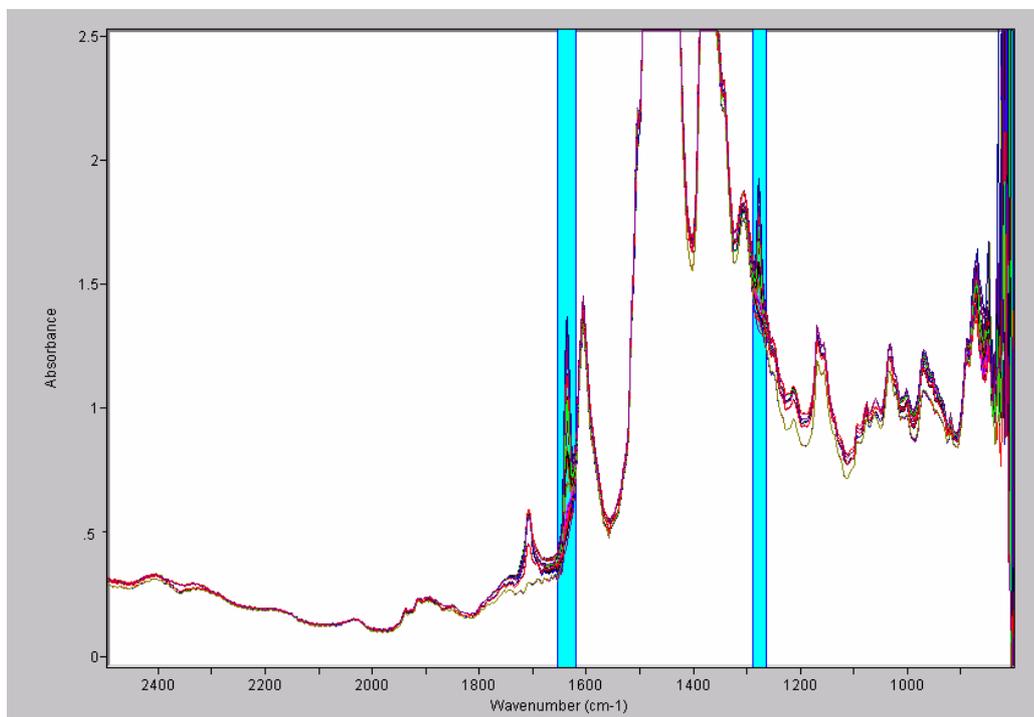


Fig. 14 - Faixas espectrais (em azul) utilizadas para determinação da concentração do aditivo para Número de Cetano.

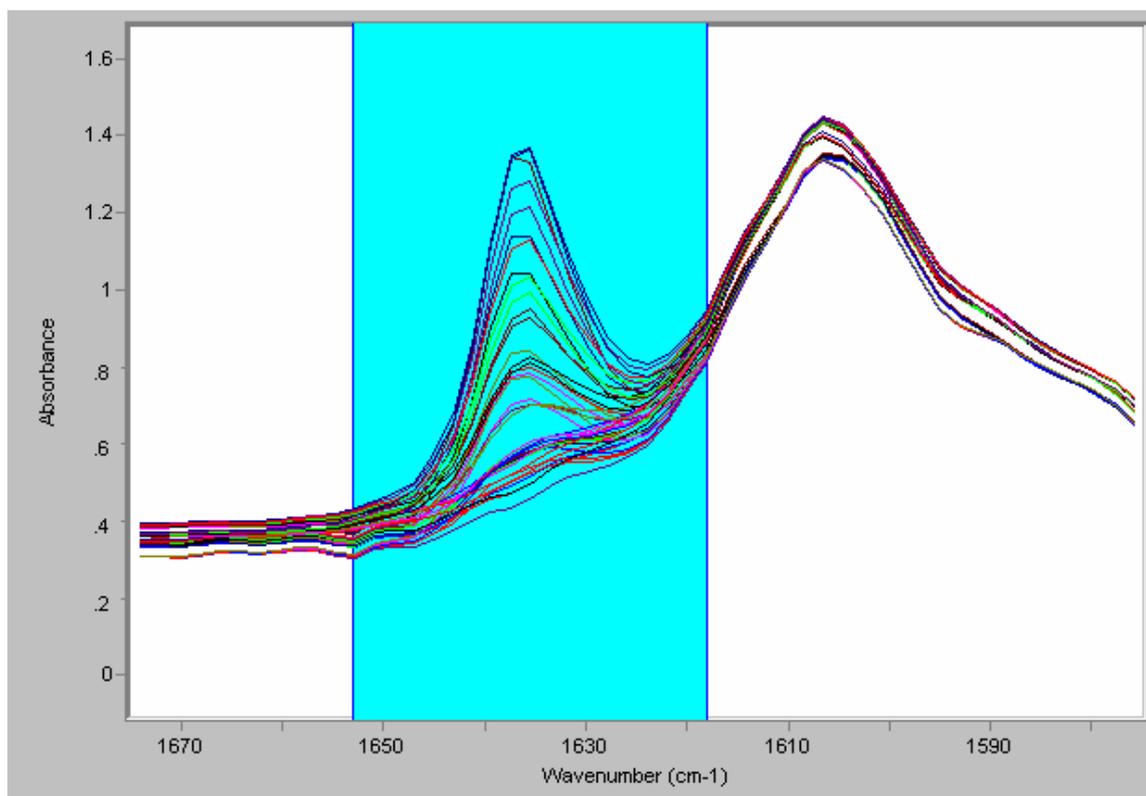


Fig. 15 – Região de forte absorção para o aditivo de Número de Cetano.

Os espectros obtidos das 40 amostras representam concentrações que variam desde zero a 2000 ppm em volume do aditivo. Para obtenção dessas amostras foi realizada adição do aditivo nas amostras de diesel selecionadas, que representam a variabilidade do processo produtivo da REPLAN.

Novamente realizou-se a Análise de Componentes Principais (PCA) e modelagem utilizando-se mínimos quadrados parciais (PLS). Como ocorria flutuação significativa da linha base em função do tipo de diesel, realizou-se um pré-tratamento dos dados fazendo o uso da primeira derivada, o que se mostrou adequado.

A Figura 16 exibe a distribuição dos “scores” das duas primeiras CP’s para concentração do aditivo, mostrando a variabilidade das amostras. A análise dessa figura mostra a existência de grupamentos que refletem o tipo de diesel utilizado, demonstrando uma boa seleção das amostras, buscando com isso uma maior variabilidade possível, tornando assim o modelo mais robusto.

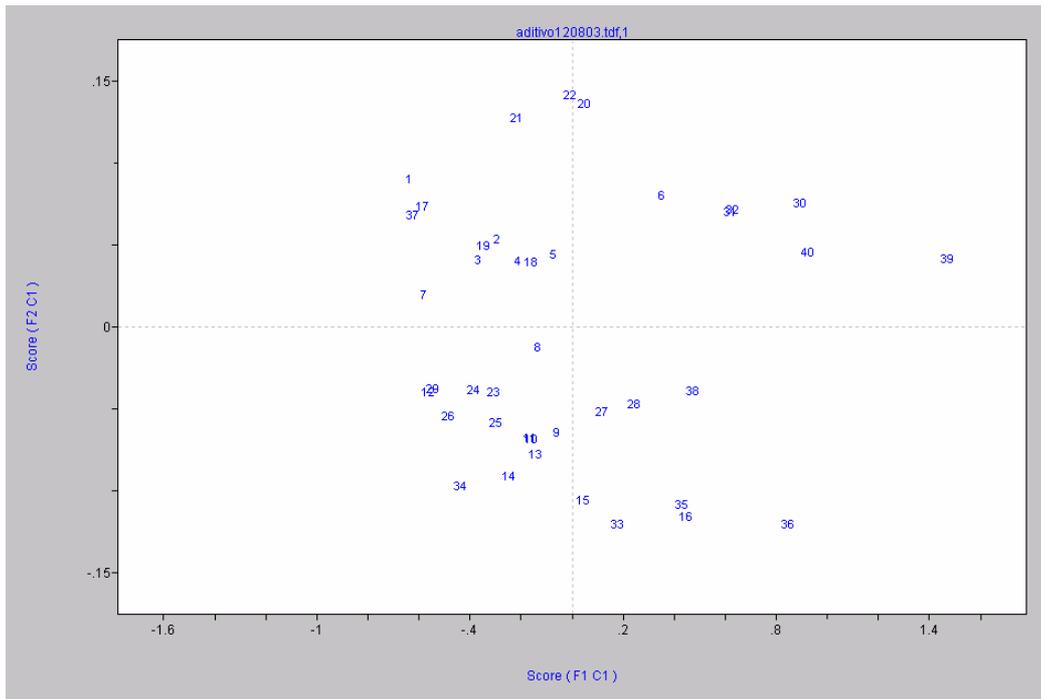


Fig. 16 - Distribuição dos “scores” para CP1 e CP2 para concentração do aditivo

A Figura 17 mostra o número de Variáveis Latentes (VL’s) obtidas pelo modelo utilizando-se PLS, sendo que foi sugerido pelo programa 3 VL’s para explicar a variabilidade dos espectros das amostras. Entretanto, tendo em vista o gráfico obtido, realizamos uma análise complementar verificando as variações do modelo utilizando-se 1, 2 e 3 VL’s, visto que existe uma alta correlação entre as duas regiões escolhidas. Obtivemos os seguintes coeficientes de determinação R^2 : 0,980, 0,991 e 0,999 utilizando respectivamente 1, 2 e 3 VL’s.

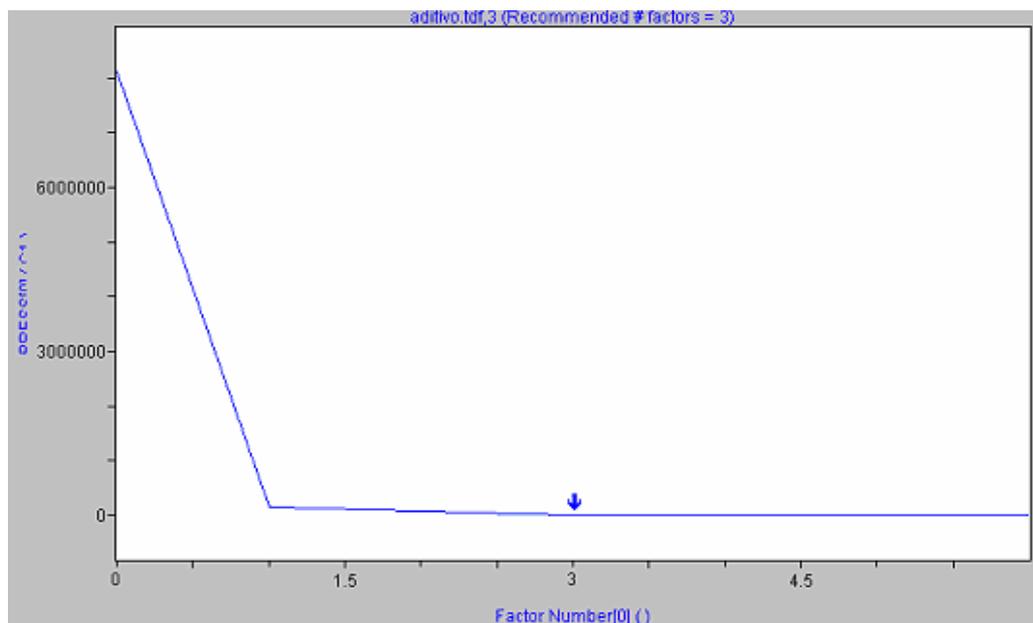


Fig. 17 - PRESS em função do número de VL's empregadas no modelo PLS.

A seta indica o número de VL's recomendado pelo programa.

Os valores obtidos experimentalmente versus os valores previstos pela modelagem utilizando-se 3 VL's são mostrados na Figura 18, na faixa de concentrações de zero a 2000 ppm em volume. Como já mencionado obteve-se um coeficiente de determinação $R^2 = 0,999$.

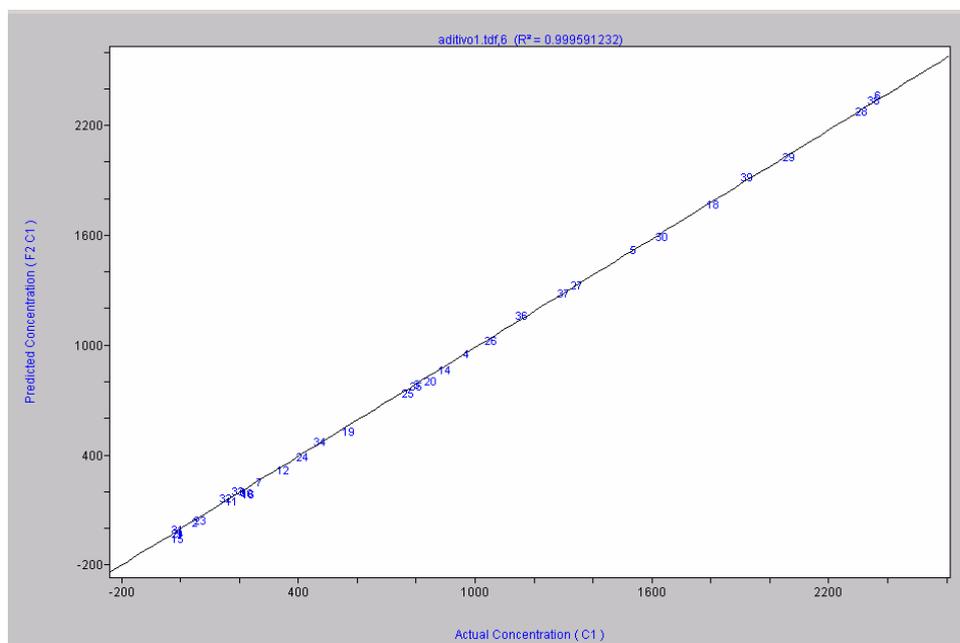


Fig. 18 – Concentração do aditivo (ppm) – previsto vs. verdadeiro

Para avaliação da exatidão do modelo utilizou-se validação cruzada completa, obtendo-se RMSEP de 13 ppm para a concentração do aditivo, valor considerado bom para o adequado acompanhamento operacional.

Por fim realizou-se validação externa do modelo com um conjunto de 20 amostras que não fizeram parte da construção do modelo, os resultados estão tabulados na Tabela 6 e a Figura 19 mostra a variabilidade encontrada para 1, 2 e 3 VL's. Obteve-se um Erro Padrão de Validação (SEV) de 13 ppm em volume para a concentração do aditivo utilizando-se 3 VL's, melhor que precisão do método de referência ⁽⁷⁾.

Tabela 6 – Resultados da conc. do aditivo vs. modelos com 1, 2 e 3 VL's

Amostra	Real	1 VL	2 VL's	3 VL's
1	0	35,6	36,2	-13,6
2	52,4	96,9	82,6	41
3	806,9	851,6	881,1	821,3
4	972,5	1008	1039	984,9
5	1542	1551	1596	1553
6	2372	2287	2373	2343
7	273,3	306	350,8	275,8
8	216,3	282,4	293,7	216,5
9	0	-54,6	-49,7	0,5
10	235	181,3	187,1	244,1
11	183,7	82,3	138,1	191,3
12	357,5	298,3	305,4	364,5
13	781	703,4	763,5	735,4
14	903,6	822,6	839,2	925
15	237,5	333,7	229,7	248,9
16	255,8	304,6	194,9	212,8
17	1816	1845	1746	1810
18	578,5	665,6	596,7	596,1
19	855,3	927,5	837,1	867,7
20	0	51,7	-8,2	4,8

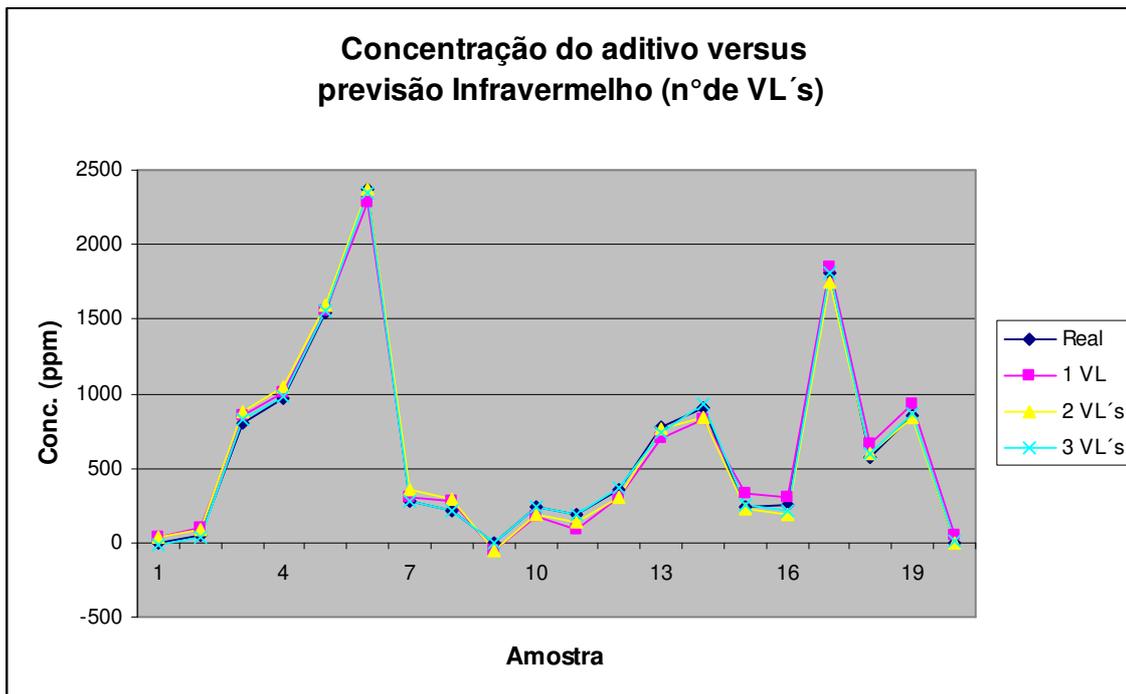


Figura 19 – Concentração do aditivo pelo método referência (ASTM D 4046) vs. Infravermelho utilizando 1, 2 e 3 VLs.

Conforme já mencionado os índices de determinação mesmo com 1 ou 2 VLs se apresentaram muito bons, e como pode ser observado na Figura 19, o modelo responde muito bem as variações das concentrações do aditivo, mas para a implantação industrial, optou-se por manter as 3 VLs sugeridas em virtude de apresentar uma melhor precisão com respeito as amostras de baixa concentração do aditivo, fato que pode ser comprovado analisando os resultados da Tabela 6.

Adicionalmente ao desenvolvimento do modelo PLS para concentração do aditivo, foi avaliado a possibilidade de se tomar à absorvância do pico no comprimento de onda de 1635 cm^{-1} (6116 nm) – que é o pico de maior intensidade para o aditivo - menos a absorvância em 1650 cm^{-1} (6061 nm) – para correção da linha base - e utilizar a Lei de Beer diretamente sem o uso do PLS, ou seja, um modelo univariado, com a finalidade demonstrar que para este tipo de aplicação é possível o uso de filtros nos comprimentos de onda indicados

e desta forma, no futuro, baratear o equipamento para determinação da concentração do aditivo.

A Figura 20, traz um gráfico onde é mostrada a correlação entre a concentração do aditivo com a diferença das absorbâncias dos comprimentos de onda de 6616 e 6061 nm (1635 e 1650 cm^{-1}). Pode se observar uma boa correlação, onde se obteve um coeficiente de correlação $R^2 = 0,9986$, considerado muito bom, com precisão semelhante ao modelo multivariado com 3 VL's, apresentando se assim como uma alternativa viável e barata para determinação da concentração do aditivo em óleo diesel.

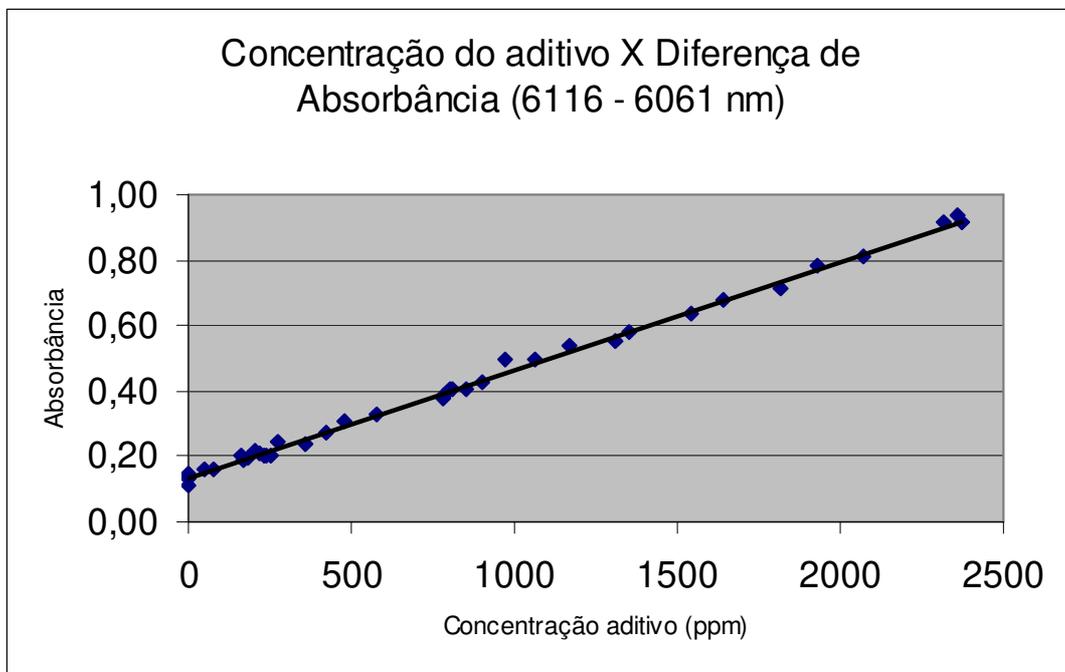


Fig. 20 – Concentração do aditivo versus diferença de absorbância (6116 – 6061 nm) através de calibração univariada.

A Tabela 7 traz um resumo dos resultados obtidos neste trabalho pelos modelos desenvolvidos para determinação do Número de Cetano, bem como para quantificação da concentração do aditivo.

Tabela 7 – Resultados obtidos dos modelos

Propriedade	Amostras Calibração	Amostras Validação	Faixa	Variáveis Latentes	RMSEP	R ²
Número de Cetano	132	61	38 a 48	5	0,8	0,850
Concentração do aditivo	40	20	0 a 2000 ppmV	3	13	0,999

Os resultados obtidos neste trabalho permitiram a utilização dos modelos desenvolvidos no laboratório para a implantação com sucesso do equipamento instalado no processo para o acompanhamento em linha da produção do óleo diesel na REPLAN. A Figura 21 mostra o equipamento instalado no processo que possui a mesma configuração do equipamento utilizado no laboratório, para o qual foram transferidos os modelos desenvolvidos tanto para a determinação do Número de Cetano como para a concentração do aditivo.



Fig. 21 – Espectrofotômetro MID/NIR de processo instalado na casa de analisadores.

5. Conclusão

Este trabalho demonstrou a viabilidade da utilização da técnica de espectroscopia na região do infravermelho para previsão das propriedades de Número de Cetano e do aditivo para Número de Cetano.

Com a implantação dessa metodologia, é possível medir com precisão e confiabilidade a propriedade e a concentração do aditivo em óleo diesel na refinaria. Acredita-se que os modelos desenvolvidos, devido à variabilidade imposta no estágio de elaboração, possam atender demandas futuras relacionadas à variação da composição das correntes alimentadoras da produção de óleo diesel em uma refinaria.

6. Referências Bibliográficas

1. Mark, H. L.; Tunnel, D.; Anal. Chem., 57, 1449-1456 (1985).
2. Norris, T.; Aldridge, P.K.; Sekulik, S. S.; Analyst, 122, 549-552 (1997).
3. ANP (Agencia Nacional de Petróleo), portaria nº 310/01, especificações de óleo deisel, 2001.
4. McDonald, J. R., Optimize profitability when blending diesel, Hydrocarbon Processing, September 2004, 61 – 65.
5. Danilov, A. M., Mitusova, T. N., Kovalev, V. A., Churzin, A. N., Organic Peroxides – Cetane Increasing Additives for Diesel Fuels, Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Vol. 39, N°6, 330 – 333 (2003).
6. ASTM D 613, Standard Test Method for Cetane Number for Diesel Fuel, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 05.01.
7. ASTM D 4046-91. “Standard Test Method for Alkyl Nitrate in Diesel Fuels by Spectrophotometry.”, Annual Book of ASTM Standards, Vol.11.01.
8. Costa Filho, P.A.; Poppi, R.J.; Pasquini, C.; J. Near Infrared Spectrosc., 6,333 (1998).
9. Lambert, D.; Descales, B.; Loublier, M.; Martens, A.; Analisis, 23, M10 (1995).
10. Cermelli, I.; Descales, B.; Martens, A.; Analisis, 21, M25 (1993).
11. Pruffer, H.; Mamma, D.; Analisis, 23, M14 (1995).
12. Espinosa, A., e colaboradores, On-line NIR analysis and advanced control improve gasoline blending, Oil & Gas Journal, October 1994, 49 – 56.
13. Bloise, G. G., Menez, H., Utilization of Near Infrared Technologies in Gasoline Blending Systems, Society of Petroleum Engineers, SPE 69552 (2002).
14. Krish, A., Astrom, T., Swedish refiner installs advanced blend control system, Oil & Gas Journal, March 2003, 60 – 67.
15. Lima, F. S. G., Araújo, M. A. S., Borges, L. E. P., Determination of lubricant base oil by NIR Spectroscopy, J. Near Infrared Spectrosc., 12, 159-166 (2004).
16. Croudace, M. C., Analysis of Fuel Properties by Mid-Infrared Spectroscopy, World Refining, May 2001, 36 – 39.
17. Valleur, M., Spectroscopic methods in refining and petrochemicals, PTQ Winter 1999 2000, 81 – 85.
18. Lambert, D. e colaboradores, Optimize steam cracking with online NIR analysis, Hydrocarbon Processing, December 1995.
19. Foulk, S. J., DeSimas, B. E., Near Infrared determination of key parameters of diesel fuels, Process control and quality, 2 (1999) 69-72.

20. Silverstein, R. M., Bassler, G. C., Morrill, T. C., Identificação Espectrométrica de compostos Orgânicos, 3a. Edição, Editora Guanabara, 73-97 (1987).
21. Pasquini, C., Near Infrared Spectroscopy – Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications, Apostila do curso Espectroscopia no Infravermelho Próximo: Fundamentos, Aspectos Práticos e Aplicações Analíticas - Instituto de Química – Unicamp, 2003.
22. Lima, F. S. G., Estudo do Infravermelho para previsão de propriedades de derivados de petróleo, PETROBRAS / CENPES, 1999.
23. ASTM E 1655-00, 2001. “Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis”, Annual Book of ASTM Standards, Vol.03.06.
24. Barros Neto, B., Spacino, I., Bruns, R. E., Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria, Editora da UNICAMP, 2001.
25. Lima, F. S. G., Determinação de Propriedades de Óleo Diesel da REFAP por Espectroscopia no Infravermelho Próximo, PETROBRAS / CENPES, 1999.
26. Bueno, A. F., Avaliação Preliminar da Previsão de Propriedades de Óleo Diesel através da Espectroscopia MID/NIR, PETROBRAS/REVAP, 2003.
27. Fodor, G. E., Mason, R. A., Hutzler, S. A., Estimation of Middle Distillate Fuel Properties by FT-IR, Applied Spectroscopy, 53, 1292 – 1298 (1999).
28. Bruns, R. E. e colaboradores, www.iqm.unicamp.br, acessado em novembro/2002.
29. Noda, I., Dowrey, A. E., Marcott, C., Story, G. M., Ozaki, Y., Generalized Two-Dimensional Correlation Spectroscopy, Applied Spectroscopy, 54, 236A – 248A (2000).
30. Henriques, C. B., Lauro, M. J., Determinação de Nitroparafinas em Diesel por Espectroscopia na Região do Infravermelho, VII Seminário de Química da PETROBRAS, 2002.