



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

UNICAMP

INSTITUTO DE QUÍMICA

Departamento de Química Analítica

Programa de Doutorado

**Desenvolvimento de um analisador de processo por
espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para previsão de
propriedades de derivados de petróleo**

Tese de Doutorado

Aerenton Ferreira Bueno

Orientador:

Prof. Dr. Célio Pasquini

Campinas SP

2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

B862d	<p>Bueno, Aerenton Ferreira. Desenvolvimento de um analisador de processo por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para previsão de propriedades de derivados de petróleo / Aerenton Ferreira Bueno. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Célio Pasquini.</p> <p>Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p>1. Infravermelho próximo. 2. Gasolina. 3. Petróleo. I. Pasquini, Célio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.</p>
-------	---

Título em inglês: Development of a near-infrared process analyzer for the prediction of properties of petroleum products

Palavras-chaves em inglês: Near-infrared, Gasoline, Petroleum

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Prof. Dr. Célio Pasquini (orientador), Dr. Lincoln Fernando Lautenschlager Moro (Petrobras), Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega (DQ-UFSCAR), Prof. Dr. Marco-Aurelio De Paoli (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Roy Edward Bruns (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 28/02/2011

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha esposa Geruza e a meu filho Vinícius, que tanto me apoiaram nos anos de dedicação a este projeto.

Agradecimentos

Ao professor Célio Pasquini pelo incentivo, orientação e paciência.

Ao professor Jarbas Rohwedder pela dedicação e ajuda prática.

Aos meus gerentes, Pedro Garcia e Rosa Nakai, pelo incentivo e oportunidade para cursar o Doutorado.

Aos colegas da equipe de analisadores da PETROBRAS/REVAP, em especial, Carlos Alves, Leandro Valim, Adailton Júnior, Márcio Palermo e Feber, cuja colaboração foi muito importante para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao colega Gabriel Cardoso, coordenador do programa PROCONF, pelo vital aporte financeiro ao projeto.

Curriculum Vitae

Formação Superior

Mestrado em Química - UNICAMP, 2004

Bacharelado em Química (com atribuições tecnológicas) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de São Bernardo do Campo, 1986

Trabalhos Publicados

PASQUINI, C.; BUENO, A. Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity. **Fuel**, v. 86, p. 1927–1934, 2007.

BUENO, A.; ALVES, C. Aplicação de Analisadores de Emissões Atmosféricas numa Refinaria de Petróleo. **Petro & Química**, v. 296, p. 50-55, 2007.

Participações em Congressos

BUENO, A.; PASQUINI, C.; ROHWEDDER, J. Desenvolvimento de um Analisador de Processo por Espectroscopia no Infravermelho Próximo para Aplicação em Refinaria de Petróleo. In: XIV Congresso Internacional de Automação, Sistemas e Instrumentação (ISA-2010), São Paulo, 2010.

PITA, R.; KATATA, A.; BUENO, A. Sistema de Otimização de Diesel em Tempo Real da Produção de Diesel da REVAP. In: Rio Oil & Gas Expo and Conference, Rio de Janeiro, 2010.

BUENO, A. Desafios da Química Analítica de Processo na Indústria do Petróleo. In: 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de São Pedro, 2010.

PASQUINI, C.; BUENO, A.; ROHWEDDER, J.; GIACHERO, E. Development of a Process NIR Analyzer for Petroleum Products. In: 14th International Conference on Near Infrared Spectroscopy (NIR-2009), Bangkok, 2009.

BUENO, A. Analisador NIR de Processo para Determinação da Qualidade de produtos Derivados de Petróleo. In: IV Workshop em Espectroscopia no Infravermelho Próximo, Salvador, 2009.

BUENO, A.; ALVES, C. Implantação e uso de Analisadores de Emissões Atmosféricas numa Refinaria de Petróleo. In: X Congresso Internacional de Automação, Sistemas e Instrumentação (ISA-2006), São Paulo, 2006.

BUENO, A. Characterization of Petroleum Using Near Infrared Spectroscopy. In: 12th International Conference on Near Infrared Spectroscopy (NIR-2005), Oakland, 2005.

BUENO, A. Prediction of Diesel Fuel Properties by Mid-Near Infrared Spectroscopy. In: Pittsburgh Conference, Chicago, 2004.

BUENO, A. Crude Oil Characterization by Near Infrared Spectroscopy. In: Pittsburgh Conference, Chicago, 2004.

GILBERT, W.; BUENO, A.; LIMA, F. FCC Feed on-line characterization using either NIR or NMR. In: 6th Topical Conference on Refinery Processing, AIChE Spring National Meeting; New Orleans, 2003.

BUENO, A. Previsão de Propriedades de Cargas de FCC por Espectroscopia no Infravermelho Próximo. In: VII Seminário de Química da Petrobras, Angra dos Reis, 2002.

BUENO, A. Controle da Produção de Combustíveis através da Espectroscopia no Infravermelho Próximo. In: 11° Encontro Nacional de Química Analítica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001.

Experiência Profissional

Químico de petróleo, consultor técnico

Consultoria sobre analisadores de processo para o refino de petróleo

Desenvolvimento de aplicações da espectroscopia NIR para derivados de petróleo

Instrutor do curso interno: “Espectroscopia no Infravermelho Próximo”

Período: set/1995 até o momento

PETROBRAS – Refinaria Henrique Lage

São José dos Campos SP

Químico de petróleo

Desenvolvimento e implantação de técnicas cromatográficas aplicadas à produção de petróleo

Supervisor do grupo de análises *off-shore*

Período: jun/1988 até ago/1995

PETROBRAS – Região de Produção do Sudeste

Macaé RJ

Resumo

O trabalho trata do desenvolvimento de um analisador de processo utilizando a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para prever propriedades de derivados de petróleo, como gasolina e querosene de aviação. O instrumento foi projetado para ser instalado diretamente em uma linha de processo numa unidade industrial, realizando, de maneira automatizada, a coleta, análise e descarte da amostra, envio dos resultados obtidos, além de operações como limpeza da célula e diagnósticos funcionais. Um protótipo de um espectrofotômetro NIR de bancada foi construído, a partir do qual, foi montado um espectrofotômetro de laboratório plenamente funcional. O espectrofotômetro foi instalado num gabinete com sistema de pressurização (para estar de acordo com a classificação da área industrial), controlador de temperatura e dispositivos para a seleção da amostra e limpeza da célula, tornando-se, assim, um analisador de processo. Um programa de computador em linguagem *Visual Basic* foi desenvolvido para a operação automatizada do analisador. Foram obtidos espectros e desenvolvidos modelos de calibração multivariados para prever uma série de parâmetros de qualidade de gasolina (como destilação, octanagem e concentrações de aromáticos, olefinas e saturados) e querosene de aviação (massa específica e ponto de congelamento), que apresentaram resultados compatíveis com os valores de precisão dos métodos de referência utilizados. O analisador foi instalado num sistema de mistura para produção de gasolina de uma refinaria de petróleo, visando prever, em tempo real, vários parâmetros de qualidade desse produto, para a otimização do processo produtivo.

Abstract

The work deals with the development of a process analyzer using near infrared spectroscopy (NIR) to predict properties of petroleum products like gasoline and jet fuel. The instrument was designed to be mounted directly on a line in an industrial process, performing automatically the collection, analysis and disposal of the sample, transmission of results, as well as operations such as cleaning the cell and functional diagnosis. A prototype of a benchtop NIR spectrometer was built, from which a fully functional laboratory spectrophotometer was assembled. The spectrophotometer was installed in a cabinet with a pressurization system (to be consistent with the classification of the industrial area), temperature controller and devices for sample selection and cleaning of the cell, becoming thus a process analyzer. A computer program written in Visual Basic was developed for the automated operation of the analyzer. Spectra were acquired and multivariate calibration models were developed to predict a series of gasoline (such as distillation, octane and concentrations of aromatics, olefins and saturated) and jet fuel quality parameters (specific gravity and freezing point), who presented results compatible with the precision values of the reference methods used. The analyzer was installed in a blending system for production of gasoline in an oil refinery, aimed to provide, in real time, various quality parameters of the product, to optimize the production process.

Lista de Abreviaturas

AD – Conversor Analógico-Digital

Adm. – Adimensional

AOTF – *Acoustic-Optic Tunable Filter*

ASCII- *American Standard Code for Information Interchange*

ASTM – *American Society for Testing and Materials (original)*

BK7 – Vidro borossilicato grau óptico (marca registrada *Schott*)

CEP – Controle Estatístico de Processo

CLP – Controlador Lógico Programável

CPAC – *Center for Process Analytical Chemistry*

DA – Conversor Digital-Analógico

DEA – Dietanolamina

DLL - *Dynamic Link Library*

ETFE - *Ethylene Tetrafluoroethylene*

FAR – *Far Infrared*

FT-NIR – *Fourier-Transform Near Infrared*

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*

I/O – *Input/Output*

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

MEROX – *Mercaptan Oxidation*

MID – *Mid Infrared*

MLR – *Multiple Linear Regression*

MODBUS – *Modicon Communication Bus*

MON – *Motor Octane Number*

MR- *Moving Range*

MSC – *Multiplicative Scatter Correction*

MTBE – *Metil-tert-butil-eter*

NIR – *Near Infrared*

OLUP – *On-Line Unscrambler® Predictor*

PA – *Pro-Análise*

PCA – *Principal Component Analysis*

PEEK - *Polyether Ether Ketone*

PEV – *Ponto de Ebulição Verdadeiro*

PLS – *Partial Least Squares*

PVR – *Pressão de Vapor Reid*

QAV-1 – *Querosene de Aviação*

R – *Coeficiente de Correlação Múltipla*

R^2 – *Coeficiente de Determinação Múltipla*

REVAP – *Refinaria Henrique Lage*

RF – *Rádio Frequência*

RMSECV- *Root Mean Square Error of Cross Validation*

RMSEP – *Root Mean Square Error of Prediction*

RON – *Research Octane Number*

SARA – *Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos*

SDCD – *Sistema Digital de Controle Distribuído*

SNV – *Standard Normal Variate*

TTL - *Transistor-Transistor Logic*

USB - *Universal Serial Bus*

Lista de Tabelas

Tabela 1. Divisão do espectro infravermelho.	3
Tabela 2. Intensidade das bandas dos sobretons em relação às bandas fundamentais.....	8
Tabela 3. Graus de proteção contra penetração	65
Tabela 4. Especificação da gasolina brasileira.	70
Tabela 5. Especificação da gasolina brasileira (continuação).....	71
Tabela 6. Especificação do Querosene de Aviação (QAV-1).....	78
Tabela 7. Especificação do Querosene de Aviação (QAV-1). (continuação).....	79
Tabela 8. Resumo dos parâmetros dos modelos para QAV-1.....	173
Tabela 9. Resumo dos parâmetros dos modelos para gasolina	205
Tabela 10. Quadro comparativo do desempenho dos modelos desenvolvidos para gasolina com dados de precisão dos métodos de referência e teste <i>t</i>	208
Tabela 11. Quadro comparativo do desempenho dos modelos desenvolvidos para gasolina com artigos da literatura.	209
Tabela 12. Quadro comparativo do desempenho dos modelos desenvolvidos para QAV-1 com dados de precisão dos métodos de referência e teste <i>t</i>	212

Lista de Figuras

Figura 1. Perfil da Energia Potencial – Modelo Harmônico	5
Figura 2. Perfil da Energia Potencial – Modelos Harmônico e Anarmônico	6
Figura 3. Dois tipos de configuração básica de um espectrofotômetro NIR	13
Figura 4. Distribuição espectral de uma fonte de filamento de tungstênio	14
Figura 5. Detectividade específica de vários detectores	16
Figura 6. Componentes de um monocromador	17
Figura 7. Difração numa grade de difração	18
Figura 8. Largura de banda do sinal no detector	19
Figura 9. Diagrama básico de um espectrofotômetro NIR baseado em Transformada de Fourier	20
Figura 10. Interferômetro de Michaelson	21
Figura 11. Interferogramas de radiações contendo: (a) apenas um comprimento de onda; (b) vários comprimentos de onda	23
Figura 12. Interferômetros num FT-NIR	24
Figura 13. Sinais obtidos através dos interferômetros num FT-NIR	25
Figura 14. Interferômetro tipo “Wishbone”, presente nos espectrofotômetros NIR produzidos pela Bomem	26
Figura 15. Filtro óptico- acústico sintonizável (AOTF)	27
Figura 16. Filtro de interferência	30
Figura 17. Seleção do comprimento de onda num fotômetro de filtro	30
Figura 18. Transmitância de materiais usados na espectroscopia NIR	31
Figura 19. Tipos de interação de amostra sólida com radiação NIR	32
Figura 20. Formas de medidas de amostras em espectroscopia NIR	33
Figura 21. Ilustração de alisamento pelo método Savitzky-Golay	38
Figura 22. Ilustração do método de derivadas por <i>Norris-Williams</i>	40
Figura 23. Ilustração do método de derivadas por <i>Savitzky-Golay</i>	40
Figura 24. Espectros brutos	42
Figura 25. Espectros da figura 24 após tratamento MSC	42
Figura 26. Representação da matriz de dados X decomposta em produto de matrizes de posto igual a um.	46
Figura 27. Uma componente principal no caso de duas variáveis	47
Figura 28. Gráfico de scores das duas primeiras componentes principais, exibindo grupamento de amostras por similaridade.	48
Figura 29. Valores de referência medidos versus valores previstos	51
Figura 30. Carta de Controle dos Valores Individuais das Diferenças	55
Figura 31. Espectros de diferentes hidrocarbonetos parafínicos	56
Figura 32. Espectros de diferentes hidrocarbonetos iso-parafínicos	56
Figura 33. Espectros de diferentes hidrocarbonetos aromáticos	57
Figura 34. Diagrama esquemático de uma refinaria de petróleo	67
Figura 35. Diagrama de uma unidade de destilação atmosférica	68
Figura 36. Diagrama de uma unidade de destilação a vácuo	68

Figura 37. Diagrama de um sistema de mistura para produção de gasolina	69
Figura 38. Diagrama do protótipo do espectrofotômetro construído por Giachero	83
Figura 39. Protótipo do espectrofotômetro construído por Guiachero	84
Figura 40. Diagrama de montagem do espectrofotômetro	84
Figura 41. Espectrofotômetro (vista lateral)	85
Figura 42. Espectrofotômetro (vista superior)	85
Figura 43. Espectro de absorção da água líquida	86
Figura 44. Espectro de emissão da fonte em diferentes temperaturas	88
Figura 45. Espectro de transmitância do filtro de silício	89
Figura 46. Células de transmitância	91
Figura 47. I. Partes componentes das células de fluxo empregadas no espectrofotômetro NIR.....	92
Figura 48. Peças de Viton® empregadas na construção das células de fluxo..	92
Figura 49. (a), corte transversal do suporte de Teflon contendo a furação para passagem de fluido; (b), vista lateral da peça em mostrada em (a). (c), corte lateral da célula de fluxo montada.....	93
Figura 50. Detalhe do posicionador de amostras	94
Figura 51. Obturador	94
Figura 52. Detector de sulfeto de chumbo de 256 elementos	96
Figura 53. Diagrama de funcionamento do detector	97
Figura 54. Detectividade específica do detector de sulfeto de chumbo	97
Figura 55. Desenhos do gabinete	99
Figura 56. Gabinete do analisador	100
Figura 57. Gabinete do analisador (interior).....	101
Figura 58. Diagrama dos principais componentes do analisador.....	102
Figura 59. Gabinete do analisador (interior, com marcação das partes principais)	103
Figura 60. Diagrama do seletor de amostras	105
Figura 61. Seletor de amostras	105
Figura 62. Relé de estado sólido	106
Figura 63. Diagrama de ligação dos relés de estado sólido.....	106
Figura 64. Válvula solenóide utilizada na montagem do analisador	107
Figura 65. Atuação da válvula solenóide.....	107
Figura 66. Sensor de vazão.....	109
Figura 67. Ilustração do funcionamento do sensor de vazão	109
Figura 68. Curva de calibração do sensor de vazão para gasolina	111
Figura 69. Interface de aquisição de dados	112
Figura 70. Diagrama de instalação da interface	112
Figura 71. Detector de gás combustível.....	114
Figura 72. Circuito de alimentação com intertravamento pelo detector	115
Figura 73. Tela principal do programa de laboratório.....	117
Figura 74. Fluxograma de inicialização do espectrofotômetro	120
Figura 75. Fluxograma para obtenção do espectro de absorção	123
Figura 76. Tela da rotina de manutenção do programa de laboratório	125
Figura 77. Tela principal do programa de processo	129
Figura 78. Primeira tela de manutenção do programa de processo.	130

Figura 79. Fluxograma mostrando a rotina de inicialização do programa de processo	131
Figura 80. Fluxograma da rotina de limpeza da célula da amostra.....	133
Figura 81. Segunda tela de manutenção do programa de processo	134
Figura 82. Fluxograma da rotina de análise do programa de processo.....	135
Figura 83. Terceira tela de manutenção do programa de processo.....	139
Figura 84. Fluxograma da rotina de diagnóstico espectral do programa de processo.....	142
Figura 85. Espectros históricos e atuais da emissão da fonte e do tolueno.	144
Figura 86. Primeira e segunda derivadas do espectro de tolueno.	145
Figura 87. Espectro de absorção do tolueno onde as setas indicam as bandas de absorção empregadas no cálculo da linearidade fotométrica.	149
Figura 88. Relatórios dos parâmetros de operação e do histórico de eventos.	151
Figura 89. Tela principal do programa do gabinete.	152
Figura 90. Sistema de mistura de gasolina da REVAP	153
Figura 91. Casa de analisadores do sistema de mistura de gasolina.....	154
Figura 92. Analisador NIR instalado na casa	155
Figura 93. Casa de analisadores (parte traseira)	155
Figura 94. Sistema de recuperação de amostra	156
Figura 95. Sistema de amostragem do analisador.....	158
Figura 96. Diagrama do sistema de amostragem do analisador.....	159
Figura 97. Espectros de absorção de alcanos lineares.....	162
Figura 98. Gráfico de <i>scores</i> da análise PCA dos espectros de alcanos lineares	163
Figura 99. Espectros de alguns cicloalcanos	164
Figura 100. Espectros de alguns alcanos ramificados	165
Figura 101. Espectros de alguns hidrocarbonetos aromáticos	165
Figura 102. Conjunto de espectros de QAV-1 usados nas calibrações	167
Figura 103. Derivadas (<i>Savitzky-Golay</i>) dos espectros de QAV-1.....	167
Figura 104. Gráfico de <i>scores</i> das duas primeiras variáveis latentes para ponto de congelamento	169
Figura 105. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS para o ponto de congelamento e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de calibração.....	170
Figura 106. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS para o ponto de congelamento e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação.....	170
Figura 107. Gráfico de <i>scores</i> das duas primeiras variáveis latentes para massa específica a 20°C	171
Figura 108. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS para a massa específica a 20 °C e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de calibração.....	172
Figura 109. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS para a massa específica a 20 °C e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação.....	172
Figura 110. Conjunto de espectros das amostras de gasolina usados nas calibrações.....	174
Figura 111. Derivadas (<i>Savitzky-Golay</i>) dos espectros das amostras de gasolina	175
Figura 112. Gráfico de <i>scores</i> da análise PCA das amostras de gasolina.	176

Figura 113. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para destilação (ponto 10% evaporado)	177
Figura 114. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para destilação (ponto 10% evaporado)	177
Figura 115. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para destilação (ponto 10% evaporado)	178
Figura 116. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para destilação (ponto 50% evaporado)	179
Figura 117. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para destilação (ponto 50% evaporado)	179
Figura 118. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para destilação (ponto 50% evaporado)	180
Figura 119. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para destilação (ponto 90% evaporado)	181
Figura 120. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para destilação (ponto 90% evaporado)	181
Figura 121. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para destilação (ponto 90% evaporado)	182
Figura 122. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para destilação (ponto final de ebulição)	183
Figura 123. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para destilação (ponto final de ebulição)	183
Figura 124. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para destilação (ponto final de ebulição)	184
Figura 125. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para aromáticos	185
Figura 126. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para aromáticos	185
Figura 127. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para aromáticos	186
Figura 128. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para olefinas	187
Figura 129. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para olefinas	187

Figura 130. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para olefinas	188
Figura 131. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para saturados	189
Figura 132. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para saturados	189
Figura 133. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para saturados	190
Figura 134. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para enxofre	191
Figura 135. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para enxofre	191
Figura 136. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para enxofre	192
Figura 137. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para benzeno	193
Figura 138. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para benzeno	193
Figura 139. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para benzeno	194
Figura 140. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para índice anti-detonante (IAD)	195
Figura 141. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para índice anti-detonante (IAD)	195
Figura 142. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para índice anti-detonante (IAD)	196
Figura 143. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para octanagem MON	197
Figura 144. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para octanagem MON	197
Figura 145. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para octanagem MON	198
Figura 146. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para octanagem RON	199
Figura 147. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para octanagem RON	199

Figura 148. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para octanagem RON.....	200
Figura 149. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para massa específica a 20°C.....	201
Figura 150. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para massa específica a 20°C.....	201
Figura 151. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para massa específica a 20°C.....	202
Figura 152. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para pressão de vapor Reid.....	203
Figura 153. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para pressão de vapor Reid.....	203
Figura 154. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para pressão de vapor Reid.....	204
Figura 155. Espectros de emissão da lâmpada anterior e lâmpada nova, com o melhor ajuste obtido.....	213
Figura 156. Espectros de transmitância de tolueno da lâmpada anterior e lâmpada nova, com o melhor ajuste obtido.....	214
Figura 157. Espectros de absorbância de tolueno da lâmpada anterior e lâmpada nova, com o melhor ajuste obtido.....	215
Figura 158. Espectros de absorbância de tolueno após pré-processamento da lâmpada anterior e lâmpada nova, com o melhor ajuste obtido.....	216
Figura 159. Espectros de absorbância obtidos durante o teste de renovação da amostra na célula.....	218
Figura 160. Derivadas (<i>Savitzky-Golay</i>) dos espectros da Figura 159.....	218
Figura 161. Gráfico de scores das duas primeiras componentes principais obtidos pela PCA utilizando as derivadas dos espectros de absorção apresentadas na Figura 160.....	219

Índice

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO.....	3
3. CONCEITOS	3
3.1. FUNDAMENTOS DA ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO	3
3.1.1. <i>Características da Espectroscopia NIR</i>	9
3.2. INSTRUMENTAÇÃO PARA A ESPECTROSCOPIA NIR	12
3.2.1. <i>Fontes</i>	13
3.2.2. <i>Detectores</i>	15
3.2.3. <i>Seletores</i>	17
3.2.4. <i>Elementos Ópticos para a Espectroscopia NIR</i>	31
3.2.5. <i>Formas de Medida da Amostra</i>	31
3.3. DESENVOLVIMENTO DE MODELOS DE CALIBRAÇÃO	33
3.3.1. <i>Estudo do Problema</i>	34
3.3.2. <i>Seleção do Conjunto de Calibração</i>	34
3.3.3. <i>Determinação das Concentrações ou Propriedades de Interesse</i>	35
3.3.4. <i>Aquisição dos Espectros NIR</i>	36
3.3.5. <i>Pré-processamento dos Dados</i>	37
3.3.6. <i>Cálculo do Modelo Matemático</i>	44
3.3.7. <i>Validação do modelo de calibração</i>	50
3.3.8. <i>Avaliação do Desempenho de Modelos de Calibração</i>	51
3.3.9. <i>Aplicação do Modelo em Rotina</i>	53
3.4. ANALISADORES NIR NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO	55
3.4.1. <i>Uso de analisadores em áreas potencialmente explosivas</i>	62
3.5. PRODUÇÃO E QUALIDADE DE GASOLINA E QUEROSENE DE AVIAÇÃO	66
3.5.1. <i>Produção de Gasolina</i>	66
3.5.2. <i>Qualidade de Gasolina</i>	70
3.5.3. <i>Produção de Querosene de Aviação (QAV-1)</i>	77
3.5.4. <i>Qualidade de Querosene de Aviação (QAV-1)</i>	77
4. PARTE EXPERIMENTAL	81
4.1. CONSTRUÇÃO DE UM ESPECTROFOTÔMETRO DE BANCADA.....	81
4.1.1. <i>Fonte</i>	87
4.1.2. <i>Filtro óptico de silício</i>	88
4.1.3. <i>Lentes de colimação e focalização</i>	89
4.1.4. <i>Células de transmitância</i>	89
4.1.5. <i>Obturador</i>	94
4.1.6. <i>Fenda</i>	95
4.1.7. <i>Espelhos</i>	95
4.1.8. <i>Grade de difração</i>	95
4.1.9. <i>Detector</i>	95

4.2. ADEQUAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO DE BANCADA PARA USO EM PROCESSO	98
4.2.1. <i>Componentes do analisador</i>	98
4.2.2. <i>Certificação do analisador</i>	115
4.2.3. <i>Operação do analisador</i>	116
4.3. INSTALAÇÃO DO ANALISADOR DE PROCESSO NA REFINARIA.....	153
4.3.1. <i>Sistema de Amostragem do Analisador</i>	157
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	160
5.1. OBTENÇÃO E AVALIAÇÃO DE ESPECTROS DE HIDROCARBONETOS	160
5.2. DESENVOLVIMENTO DE CALIBRAÇÕES PARA QUEROSENE DE AVIAÇÃO (QAV-1)	166
5.3. DESENVOLVIMENTO DE CALIBRAÇÕES PARA GASOLINA	173
5.4. AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DOS RESULTADOS OBTIDOS PELOS MODELOS CONSTRUÍDOS EMPREGANDO-SE O ANALISADOR DESENVOLVIDO	206
5.5. AVALIAÇÃO DE SUBSTITUIÇÃO DA LÂMPADA	212
5.6. AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA RENOVAÇÃO DA AMOSTRA NA CÉLULA	217
6. CONCLUSÕES	221
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	225

1. Introdução

A Espectroscopia no Infravermelho Próximo (NIR) é uma das técnicas analíticas que evoluiu mais rapidamente hoje em dia. Inúmeros trabalhos têm sido escritos com um leque de aplicações diversificado, incluindo áreas como a agrícola, a alimentícia, a farmacêutica, a petroquímica e a médica. A indústria do petróleo também tem se beneficiado dessa tecnologia, em várias atividades desse segmento, como produção de petróleo, refino, transporte e garantia da qualidade de produtos. A técnica apresenta características interessantes, como rapidez, baixa necessidade de preparação de amostras, não geração de resíduos, instrumentação robusta, entre outras.

O maior apelo, entretanto, da Espectroscopia NIR, é provavelmente a possibilidade de sua utilização em analisadores de processo. Desta maneira, ela se torna uma ferramenta muito poderosa, não apenas por reduzir significativamente a dependência dos ensaios executados em laboratório, mas também por fornecer informações valiosas, em tempo real, sobre um determinado processo produtivo, conhecimento esse muitas vezes antes não disponível por outras tecnologias.

Analisadores de processo por espectroscopia NIR permitem otimizar processos produtivos, com benefícios expressivos tanto financeiros, como nas áreas de saúde, segurança e meio ambiente. Um dos exemplos típicos da indústria do petróleo é a otimização da produção de gasolina em sistemas de mistura (*blending*), onde os analisadores avaliam parâmetros como octanagem, destilação, pressão de vapor e outros, em tempo real, subsidiando sistemas de controle avançado para a produção do combustível com maior lucratividade e menores índices de reprocessamento.

O Brasil não fabrica analisadores NIR de processo, dependendo, portanto, de tecnologia importada de países como Estados Unidos e Canadá. Isso implica em elevados custos de material, tanto na forma de equipamentos como peças consumíveis e sobressalentes e necessidade de assistência técnica de especialistas do exterior.

Neste sentido, este trabalho tem o propósito de apresentar o desenvolvimento de um analisador NIR, totalmente projetado e construído no país, num esforço conjunto entre a Universidade e uma empresa. Trata-se do primeiro analisador de processo baseado em

Espectroscopia NIR construído em território nacional. O instrumento foi instalado numa refinaria de petróleo, para ser avaliado e utilizado plenamente num sistema de mistura em linha de gasolina. Espera-se, com esse projeto, motivar, em indústrias brasileiras, o empenho para a fabricação de analisadores como o desenvolvido, visando atender demandas crescentes de nosso país.

Este trabalho foi executado através de um convênio estabelecido entre a PETROBRAS – Refinaria Henrique Lage (REVAP) e a UNICAMP, com interveniência administrativa da FUNCAMP. O trabalho foi dividido nas etapas descritas a seguir.

- Construção de um espectrofotômetro de bancada: Um espectrofotômetro NIR de laboratório foi montado, utilizando uma fonte de radiação infravermelha, um dispositivo seletor de comprimento de onda, um suporte com célula para amostras líquidas e um detector. O instrumento foi conectado a um microcomputador, com um software capaz de controlar o instrumento, adquirir e processar espectros e calcular propriedades da amostra analisada, utilizando arquivos de calibração multivariada desenvolvidos através de programas comerciais.

- Adequação do espectrofotômetro de bancada para uso em processo: o espectrofotômetro de bancada, já avaliado nos testes da etapa anterior, foi adequado para ser instalado em uma unidade industrial, visando sua utilização como analisador de processo. O sistema incluiu dispositivos para receber a amostra proveniente do processo e solventes para a limpeza periódica da célula, além de um conjunto de válvulas para realizar a seleção automatizada (controlada por um microcomputador) do produto para introdução na célula, garantir sua permanência nela durante o tempo necessário e descarte. Foi incluído também um dispositivo adequado para controle da temperatura da amostra. O sistema foi acondicionado em um gabinete vedado e pressurizado para atender às exigências da classificação de área do local onde será instalado. O instrumento é controlado por um microcomputador, que recebe o sinal espectral, processa o mesmo utilizando calibrações multivariadas e fornece o resultado das previsões a um CLP (Controlador Lógico Programável) por meio de uma interface com protocolo MODBUS.

- Instalação e avaliação do analisador de processo na refinaria: O analisador de processo foi transportado até a refinaria Henrique Lage (REVAP), em São José dos Campos,

e instalado no interior de uma casa de analisadores já existente, com ar condicionado. Foram realizadas as interligações com o sistema de amostragem para a obtenção da amostra de processo e fluidos para limpeza periódica da célula. O microcomputador acoplado foi interligado ao CLP para envio dos resultados através de MODBUS. Foram construídos modelos de calibração para querosene de aviação e gasolina e o instrumento foi avaliado na previsão de várias propriedades desses produtos.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é desenvolver e avaliar um analisador de processo por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para a determinação de propriedades de derivados de petróleo (como gasolina e querosene de aviação) em uma refinaria.

3. Conceitos

3.1. Fundamentos da Espectroscopia no Infravermelho Próximo

A região do espectro infravermelho abrange o intervalo de comprimento de onda de 780 nm a 1.000 μm (ou, em número de onda, 12.800 a 10 cm^{-1}). Essa região é dividida em três partes, que recebem nomes de acordo com a sua proximidade do espectro visível. A Tabela 1 apresenta as características das três regiões do espectro infravermelho.

Tabela 1. Divisão do espectro infravermelho. (HOLLER et al., 2007)

Região	Comprimento de Onda (λ)	Número de Onda ($\bar{\nu}$), cm^{-1}	Frequência (ν), Hz
Próximo (NIR)	780 a 2.500 nm	12.800 a 4.000	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
Médio (MID)	2,5 a 50 μm	4.000 a 200	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
Distante (FAR)	50 a 1.000 μm	200 a 10	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$

Assim, o infravermelho próximo, em inglês, *Near-Infrared* (NIR), é a radiação eletromagnética caracterizada pelo intervalo de comprimento de onda de 780 a 2.500 nm, segundo definição da IUPAC (SHEPPARD; WILLIS; RIGG, 1985).

Para compreender a interação da radiação NIR com uma molécula, é preciso estudar o comportamento vibracional das ligações químicas. O modelo do oscilador harmônico é utilizado para ilustrar a vibração da ligação de uma molécula diatômica (SIESLER et al., 2002). Nesse modelo, um átomo participante de uma ligação química se desloca em relação ao outro átomo numa determinada frequência ν , definida pela força da ligação e pelas massas dos átomos envolvidos, conforme a Lei de Hooke, demonstrada pela equação:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

onde k é a constante de força da ligação e μ é a massa reduzida do sistema:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (2)$$

onde m_1 e m_2 são as massas dos átomos envolvidos.

A energia potencial desse sistema pode ser calculada em qualquer posição de deslocamento dos átomos envolvidos e é dada pela equação:

$$E = \frac{1}{2} k(r - r_e)^2 = \frac{1}{2} kx^2 \quad (3)$$

onde k é a constante de força da ligação, r é a distância entre os dois núcleos atômicos, r_e é a distância internuclear de equilíbrio e x é o deslocamento dos átomos.

A Figura 1 (HOLLER ET AL., 2007) mostra a variação da energia potencial da molécula E com a amplitude da vibração (deslocamento).

Embora esse modelo possa contribuir para que se tenha uma visão do que acontece com as vibrações moleculares, ele apresenta falhas quando aplicado a moléculas reais. Assim, alguns fenômenos moleculares precisam ser levados em consideração. Por exemplo, à medida que dois átomos se aproximam, num movimento de vibração molecular, forças de

repulsão de Coulomb entre os átomos aumentam de intensidade rapidamente. Isso faz com que a energia potencial aumente, com a aproximação dos átomos, mais intensamente do que no modelo do oscilador harmônico. Por outro lado, se a distância interatômica aumentar significativamente, ocorrerá a dissociação da molécula, o que também acarreta numa distorção no modelo do oscilador harmônico, pois sua energia potencial não poderá aumentar além desse ponto de ruptura da ligação química.

Uma molécula em vibração não apresenta um perfil de energia contínuo, como o apresentado na Figura 1, mas comporta-se de acordo com os princípios da mecânica quântica, possuindo níveis energéticos discretos, ou quantizados.

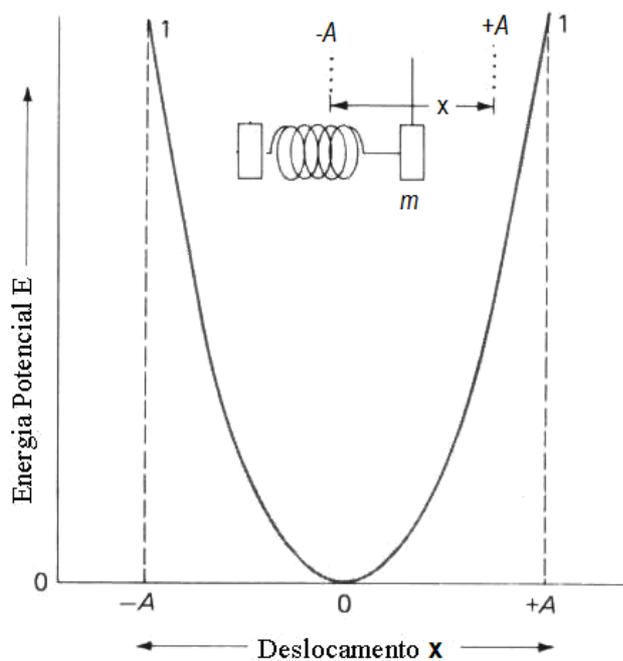


Figura 1. Perfil da Energia Potencial – Modelo Harmônico. (adaptada de HOLLER et al., 2007)

Os possíveis níveis de energia vibracional são definidos pela equação a seguir.

$$E_v = \left(\nu + \frac{1}{2}\right)h\nu \quad (4)$$

onde E_v é a energia vibracional, v é o número quântico vibracional, ν é a frequência de vibração fundamental e h é a constante de Planck.

Num oscilador harmônico, as diferenças de energia entre dois níveis energéticos são sempre iguais e a única transição energética permitida ocorre entre níveis de energia adjacentes, ou seja, com $\Delta v = \pm 1$. Num sistema molecular real, de comportamento anarmônico, existem diferenças entre os espaçamentos dos níveis energéticos e transições entre níveis de energia não adjacentes são permitidas. A Figura 2 mostra o perfil de energia de um oscilador anarmônico.

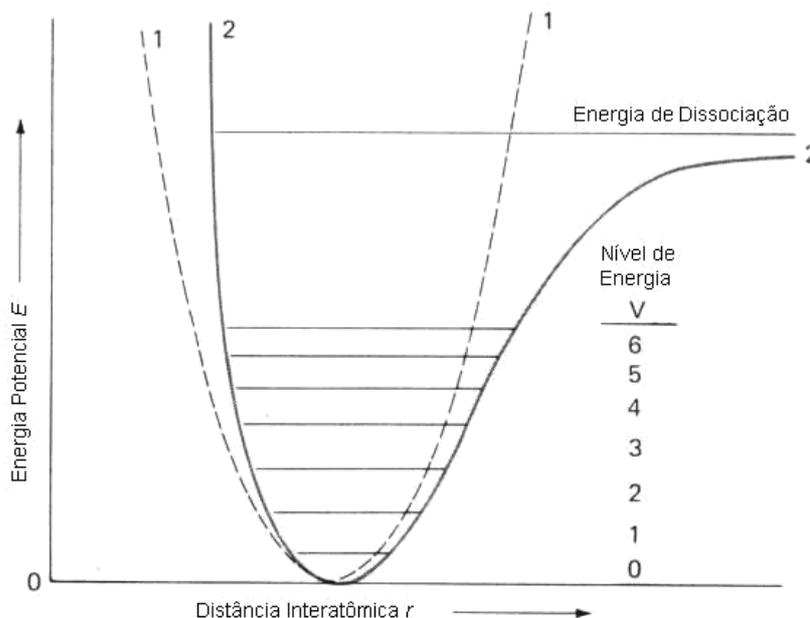


Figura 2. Perfil da Energia Potencial – Curva 1: modelo harmônico; Curva 2: modelo anarmônico. (adaptada de HOLLER et al., 2007)

A energia potencial no modelo não harmônico pode ser descrita pela função de Morse,

$$V = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2 \quad (5)$$

onde a é uma constante molecular, D_e é a energia de dissociação, r_e é a distância interatômica de equilíbrio e r é a distância interatômica num dado instante.

Sendo assim, no modelo anarmônico, a energia dos níveis vibracionais pode ser calculada através da equação

$$E = h\nu\left(\nu + \frac{1}{2}\right) - x_m h\nu\left(\nu + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (6)$$

onde x_m é a constante de anarmonicidade da vibração.

De acordo com a distribuição de Boltzmann, à temperatura ambiente, a maioria das moléculas se encontra no chamado estado *fundamental*, com número quântico vibracional igual a zero ($\nu=0$). Uma transição do estado energético $\nu=0$ para $\nu=1$ é chamada de *fundamental*.

Quando as transições energéticas se originam de um nível energético mais excitado ($\nu \neq 0$), como $\nu=1 \rightarrow \nu=2$ ou $\nu=2 \rightarrow \nu=3$, elas são denominadas *bandas quentes*. Esse nome vem do fato que tais níveis excitados têm uma população relativamente baixa e, assim, o aumento da temperatura acarreta num incremento dessa população com conseqüente aumento na intensidade destas bandas. As transições do tipo bandas quentes ocorrem em frequências diferentes e ligeiramente menores que as das transições fundamentais, devido ao espaçamento diferente dos níveis energéticos, conforme proposto pelo modelo anarmônico (veja a Figura 2).

O modelo anarmônico permite também transições de mais de um nível energético ($\Delta\nu > 1$), como $\nu=0 \rightarrow \nu=2$ ou $\nu=0 \rightarrow \nu=3$, que são denominadas *sobretons*, além de bandas de combinações entre vibrações. Também, devido a diferenças de espaçamento entre os níveis energéticos, as frequências das absorções dos sobretons não são exatamente 2 ou 3 vezes a frequência da radiação absorvida na transição fundamental.

A ocorrência de sobretons e bandas de combinações é explicada pelo efeito da anarmonicidade elétrica ou mecânica. A anarmonicidade afeta o momento dipolar, que não tem dependência linear com a distância interatômica.

Para que uma molécula em vibração absorva a radiação NIR é necessário que ela receba radiação numa frequência capaz de fornecer exatamente a energia necessária para a

transição entre dois níveis energéticos ou para a ocorrência de sobretons ou combinações de duas ou mais vibrações. Qualquer radiação incidente, que não forneça a quantidade exata de energia requerida, não será absorvida. A absorção da energia radiante irá aumentar a amplitude da vibração molecular, sem, entretanto, alterar sua frequência.

Outra condição deve ser atendida para que a molécula possa absorver a radiação NIR. O deslocamento dos átomos em vibração precisa produzir uma alteração do momento dipolar da molécula ou do grupo de átomos em vibração. Tal alteração do momento dipolar permite a interação do componente elétrico da radiação eletromagnética incidente com a molécula.

Para a ocorrência das bandas de combinação, é necessário que pelo menos uma das vibrações combinadas seja ativa, ou seja, que produza uma alteração do momento dipolar. Também, este fato implica que bandas de combinação podem revelar, em um espectro NIR, a presença de modos vibracionais originalmente inativos.

A intensidade de absorção da radiação está relacionada com a magnitude da alteração do momento dipolar e ao grau de anarmonicidade da ligação (PASQUINI, 2003). As ligações químicas que envolvem o átomo de hidrogênio e elementos mais pesados, como o oxigênio, o carbono, o nitrogênio e o enxofre, são altamente anarmônicas e produzem vibrações com grande variação no momento dipolar. As transições fundamentais dessas vibrações absorvem radiação infravermelho no intervalo de 3.000 a 4.000 nm, produzindo bandas de sobretons e combinações na região NIR.

As intensidades das bandas de absorção dos sobretons são bem inferiores às bandas fundamentais, conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Intensidade das bandas dos sobretons em relação às bandas fundamentais.

Transição (v_0 a v_n)	Transição	Absorbância Relativa
1	Fundamental	100
2	Primeiro sobreton	9
3	Segundo sobreton	0,3
4	Terceiro sobreton	0,01

Pode-se afirmar que o espectro NIR é caracterizado principalmente por bandas de absorção de sobretons e bandas de combinação. Entretanto, outros fenômenos podem levar à ocorrência de bandas de absorção nessa região, destacando-se, dentre eles, a ressonância de Fermi e a ressonância de Darling-Dennison.

A ressonância de Fermi pode ocorrer entre um sobreton (ou uma banda de combinação) e uma banda fundamental, se o sobreton apresentar a mesma simetria e frequência muito próxima à frequência da banda fundamental. O resultado será observado como duas bandas relativamente fortes ao invés de uma única banda intensa fundamental. Ocorre também, neste caso, um deslocamento lateral da posição de ambas as bandas.

A ressonância de Darling-Dennison ocorre na molécula de água ou outras moléculas que apresentam ligações simetricamente equivalentes do tipo XH. Nesse tipo de ressonância, ocorre uma interação entre dois sobretons de ordens superiores e uma banda de combinação, por exemplo. Uma consequência desse fenômeno é o aparecimento de duas bandas ao invés de uma na região das combinações.

3.1.1. Características da Espectroscopia NIR

É inegável o fato da espectroscopia NIR ter se tornado um dos ramos da Química Analítica de desenvolvimento mais intenso nos últimos anos. Inúmeras aplicações têm sido relatadas, visando tanto resultados qualitativos como quantitativos. Isso é possível devido ao desenvolvimento de equipamentos robustos e de alto desempenho, considerando-se tanto os espectrofotômetros como os computadores, bem como os métodos matemáticos que permitem calibrações multivariadas de elevada complexidade.

As aplicações relatadas abrangem diferentes áreas de conhecimento, como ciências agrícolas, ciências animais, biotecnologia, mineralogia, ciências ambientais, química fina, alimentos e bebidas (CEN et al., 2007; HUANG et al., 2008), ciência forense, medicina e química clínica, aplicações militares, petróleo e derivados (CHUNG, 2007), indústria farmacêutica (ROGGO et al., 2007, LUYPAERT et al. 2007), ciência dos polímeros, indústria têxtil, dentre outras (WORKMAN, 1999).

Embora a complexidade do espectro NIR não contribua para a elucidação estrutural como acontece com o infravermelho médio, a espectroscopia NIR apresenta uma série de vantagens muito atraentes, das quais pode se destacar (SIESLER, 2002):

- a possibilidade de ensaio sem preparação de amostra (ou com mínima preparação de amostra);
- a rapidez na obtenção dos espectros, cálculos e apresentação dos resultados;
- o fato de ser um método não destrutivo, permitindo o uso posterior da amostra para outros ensaios ou para ser guardada como testemunha;
- o fato de ser uma técnica não invasiva, porém com alta penetração do feixe de radiação (cerca de 1 a 3 mm);
- a quase universalidade das aplicações, considerando que pode ser aplicada a qualquer molécula que possua ligações C-H, N-H, S-H ou O-H;
- a possibilidade do desenvolvimento de aplicações em linha (analisadores de processo);
- a existência de uma grande comunidade organizada de usuários da técnica;
- a existência de um mercado altamente competitivo com muitos fornecedores.

Aliadas a tais vantagens, outras características dessa técnica analítica a tornam especialmente atraente para aplicações em analisadores em linha, como as mencionadas a seguir:

- a possibilidade de análise remota, separando o analisador do ponto de amostragem através do uso de fibras óticas - especialmente importante quando se trata de análise de materiais tóxicos ou perigosos, como na indústria petroquímica;
- a capacidade de multiplexação, ou seja, um mesmo analisador pode monitorar produtos de diferentes correntes do processo, através de uma rede de fibras óticas, diminuindo expressivamente o custo das aplicações;
- o uso de caminhos óticos com dimensões mais convenientes (não muito pequenos), devido à baixa intensidade de absorção em certas regiões espectrais;
- a possibilidade de aplicações para líquidos, sólidos ou pastas;

- o fato de ser uma técnica limpa, que não gera resíduos perigosos de difícil descarte ou tratamento;
- a robustez dos analisadores, que podem ser usados em ambientes hostis;
- a grande quantidade de dados de processo produzidos pelo analisador NIR, que permite o uso de técnicas estatísticas de controle de processo;
- a informação contida no espectro NIR, capaz de detectar alterações ou impurezas nos produtos, não percebidas por métodos analíticos convencionais;
- a pequena necessidade de manutenção de um analisador NIR – somente a fonte de radiação precisa ser substituída periodicamente – de forma que o tempo médio entre falhas é bem maior que outros analisadores.

Por outro lado, algumas de suas limitações são as seguintes:

- é um método de análise secundário, que necessita de um método de referência para calibração;
- não é considerado método analítico oficial pelas agências reguladoras de petróleo e derivados, ou seja, seus resultados não são aceitos para certificação de derivados de petróleo (embora sejam úteis para o controle do processo produtivo desses derivados);
- os modelos de calibração necessitam de monitoramento e atualização, especialmente quando ocorrem mudanças significativas na composição das amostras analisadas;
- de forma geral, não é adequada para a determinação de analitos em baixas concentrações (como mg/kg) ou de propriedades que sejam afetadas por esses analitos nessas concentrações.

3.2. Instrumentação para a Espectroscopia NIR

A instrumentação para a espectroscopia NIR pode ser classificada de acordo com sua configuração óptica. Nesse sentido, existe uma ampla gama de tecnologias, fundamentadas em diversos princípios e/ou no uso de diversos dispositivos ópticos, como (BURNS, 2008):

- Filtro de interferência
- Grade de difração
- Prisma
- Diodos emissores na faixa NIR
- Interferômetros (Michelson etc.)
- Filtro opto-acústico sintonizável (abreviado, em inglês, como AOTF)
- Grade fixa (máscara de Hadamard)
- Grade fixa (detector por arranjo de sensores)
- Filtro óptico sintonizável

Serão descritos a seguir os arranjos mais comuns e pertinentes ao escopo deste trabalho.

O diagrama apresentando os componentes básicos dos espectrômetros NIR utilizados nas técnicas de medida por absorção ou refletância é apresentado na Figura 3.

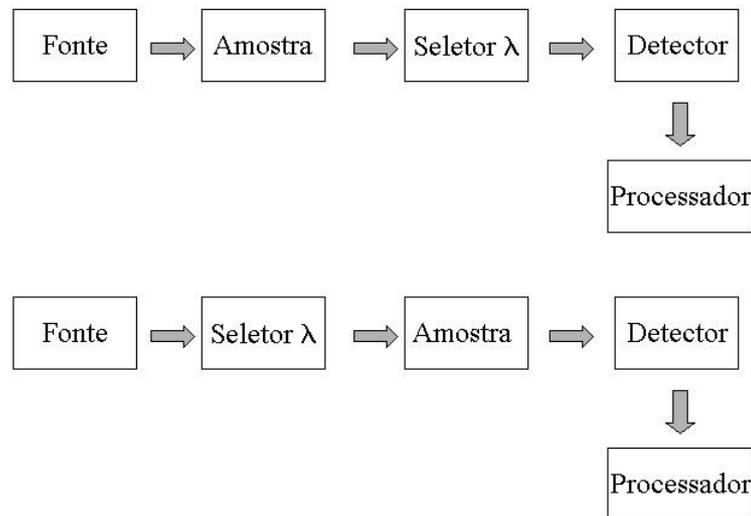


Figura 3. Dois tipos de configuração básica de um espectrofotômetro NIR.

3.2.1. Fontes

As fontes de radiação NIR precisam ser intensas e estáveis. A lâmpada de tungstênio halogênio é universalmente utilizada como fonte de infravermelho próximo devido a suas diversas vantagens. Esse tipo de fonte apresenta um espectro de emissão amplo, tem longa vida útil e baixo custo (BAKEEV, 2010). Ela é construída por um filamento de tungstênio envolto por um bulbo de quartzo cheio com um gás inerte como criptônio ou xenônio e uma pequena quantidade de halogênio, como Br₂ ou I₂. Em condições normais de operação, com o aquecimento do filamento (em temperaturas superiores a 2000 K), ocorre a vaporização do tungstênio que tende a se depositar na parte interna do bulbo de quartzo, causando seu escurecimento, com conseqüente perda da intensidade e aumentando a possibilidade de falha prematura. O halogênio presente na lâmpada reage com o tungstênio depositado, formando haleto de tungstênio, limpando o bulbo. O haleto então é eventualmente transportado para a superfície do filamento onde, devido à alta temperatura, decompõe-se, depositando o tungstênio no filamento. O halogênio é então liberado para poder repetir o

ciclo. Infelizmente, o tungstênio nem sempre é depositado no mesmo local onde ocorreu a evaporação e assim o filamento se torna mais fino e acaba por se romper com o tempo. De qualquer maneira, a emissão desse tipo de lâmpada é mais estável do que uma lâmpada que não possua halogênio devido à ação de limpeza do bulbo.

Outras fontes, muito utilizadas principalmente para espectroscopia no MID são a *Nernst Glower* (mistura de ZrO_2 e Y_2O_3), com faixa de utilização entre 400 nm a 20 μm e a *Globar* (fabricada com SiC e aditivos), que trabalha com radiação entre 1 a 40 μm .

A Figura 4 mostra o espectro de emissão de uma fonte de filamento de tungstênio e sua variação com a temperatura.

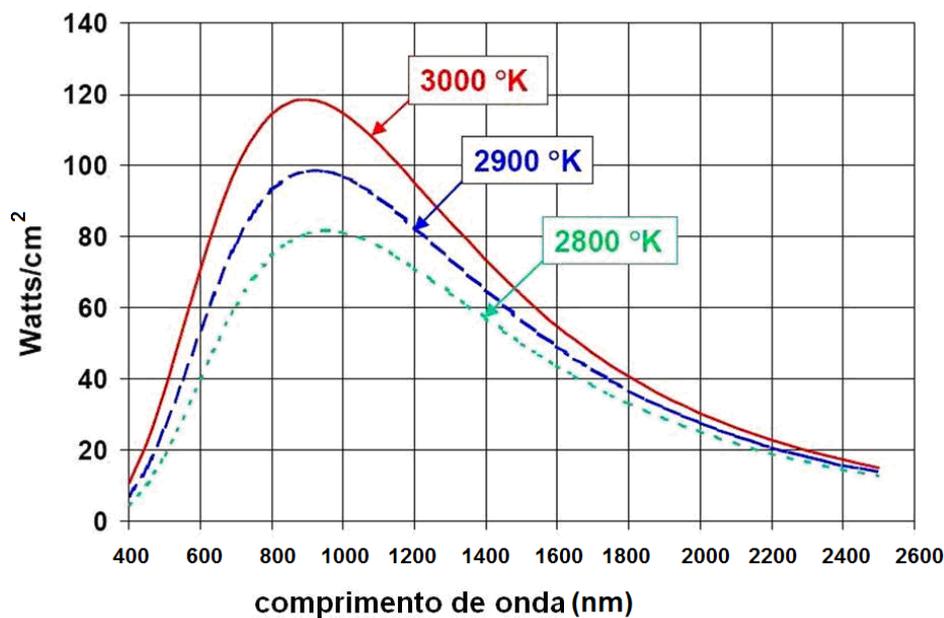


Figura 4. Distribuição espectral de uma fonte de filamento de tungstênio. (adaptada de STARK et al., 2003)

Para algumas aplicações podem ser utilizados diodos emissores de luz (LED). Um LED de GaAs apresenta intensidade máxima de emissão em 940 nm e um de InGaAs cobre a faixa de 1,0 a 1,6 μm .

3.2.2. Detectores

Um detector ideal deve ter alta sensibilidade, alta relação sinal-ruído e uma resposta constante numa ampla faixa de comprimentos de onda. Deve também ter um tempo de resposta curto e um sinal de saída mínimo na ausência de radiação. O sinal elétrico produzido pelo detector deve ser diretamente proporcional à energia incidente.

Na espectroscopia NIR geralmente são usados detectores fotocondutores. Os fotocondutores são semicondutores cujas resistências decrescem ao absorver radiação na faixa entre 0,75 a 3 μm . Os fotocondutores cristalinos são formados a partir de sulfetos, selenetos, e teluretos de metais como chumbo, cádmio, gálio e índio. Quando tais materiais absorvem radiação, seus elétrons são promovidos a um estado energético que permitem a condução de corrente elétrica. A alteração resultante da condutividade pode ser medida através de um circuito eletrônico apropriado.

O sulfeto de chumbo é o material fotocondutor mais utilizado, com a vantagem de poder ser utilizado à temperatura ambiente. Os detectores de PbS são sensíveis na região entre 800 a 2000 nm. Uma fina camada desse material é depositada em placas de vidro ou quartzo para formar a célula fotocondutora. O conjunto é isolado por um invólucro selado e evacuado para proteger o semicondutor da reação com a atmosfera.

O telureto de cádmio e mercúrio (*MCT*) pode ser fabricado para cobrir uma faixa de 2 a 5 μm , através da escolha adequada das proporções de HgTe e CdTe.

Detectores de *DTGS* (sulfato de triglicina deuterada - $(\text{ND}_2\text{CD}_2\text{OOD})_3\text{D}_2\text{SO}_4$) também são bastante utilizados porque apresentam boa sensibilidade numa larga faixa de comprimentos de onda (UV até infravermelho distante), excelente linearidade e trabalham à temperatura ambiente.

Detectores fotovoltaicos também são úteis na espectroscopia NIR. Estes são formados quando dois semicondutores, um com doadores em excesso (tipo-n) e outro com receptores em excesso (tipo-p) são colocados em contato elétrico. Devido à migração de elétrons livres para o material tipo-p e lacunas ao material tipo-n, existe uma neutralização de cargas na região da fronteira dos dois materiais, denominada de região de depleção. Quando a radiação de energia maior que a diferença de energia da banda de condução ("*band gap*") é

absorvida na região de depleção, os pares elétron-lacuna que são criados separam-se pelo campo elétrico da junção p-n e assim é gerada uma corrente elétrica.

Detectores fotovoltaicos são fabricados com materiais como arseneto de índio (InAs) e arseneto de gálio e índio (InGaAs). Estes requerem resfriamento para redução de ruído e melhoria da sensibilidade, que geralmente é conseguido por meio do efeito Peltier.

Uma das características importantes de um detector é sua detectividade específica (D^*). Esta pode ser interpretada como uma medida da relação sinal-ruído de um detector normalizada para uma área ativa de 1 cm^2 e uma largura de banda de ruído de 1 Hz .

A Figura 5 mostra a detectividade específica de vários detectores.

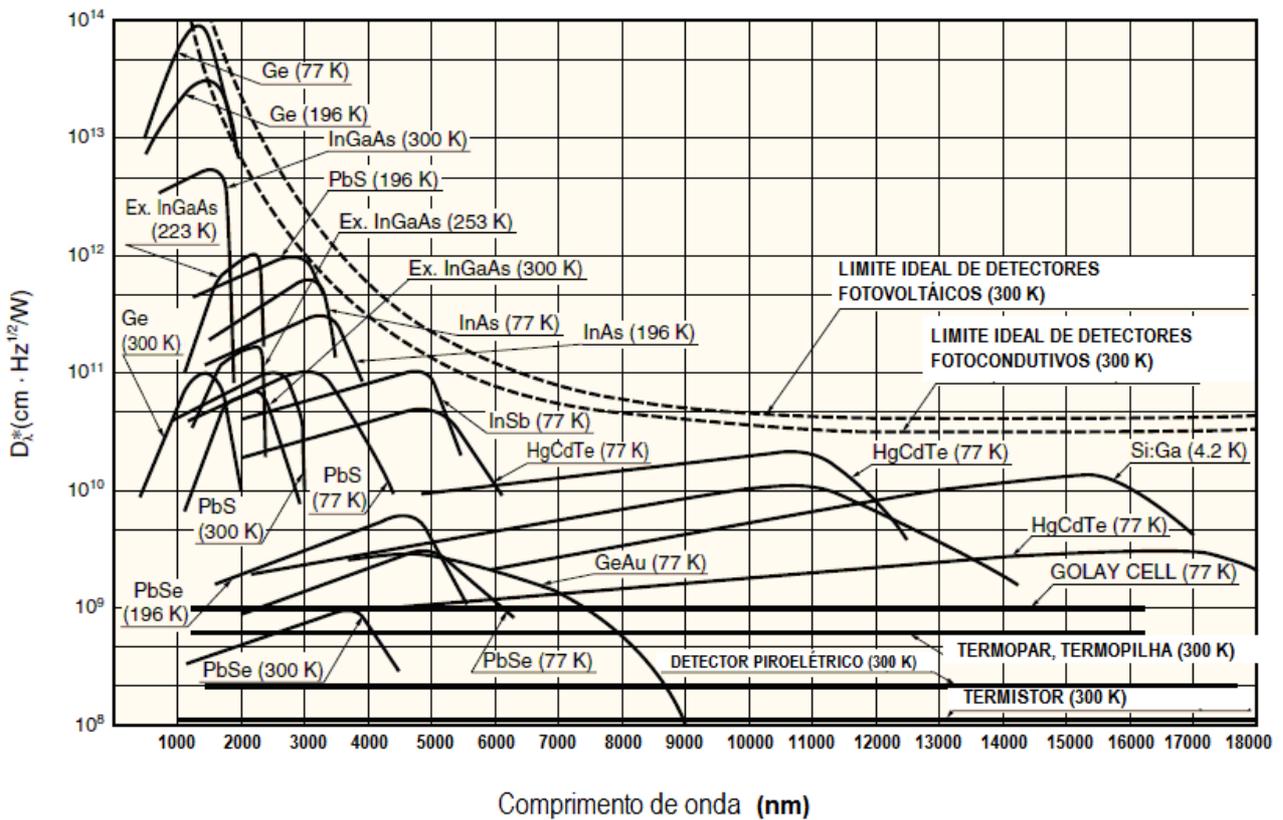


Figura 5. Detectividade específica de vários detectores. (adaptada de HAMAMATSU, 2004)

3.2.3. Seletores

A grande diferença entre os diversos instrumentos NIR está no mecanismo de seleção do comprimento de onda. Os principais tipos de instrumentos são: espectrômetros dispersivos, espectrômetros com *Transformada de Fourier* (FT-NIR), com filtro óptico acústico sintonizável (AOTF) e os fotômetros de filtro. Os três primeiros tipos podem obter um espectro completo, enquanto que o fotômetro de filtro obtém apenas alguns pontos do espectro.

3.2.3.1. Instrumentos Dispersivos

Num instrumento dispersivo, a seleção do comprimento de onda é realizada geralmente através de um monocromador. A Figura 6 mostra os componentes de um monocromador.

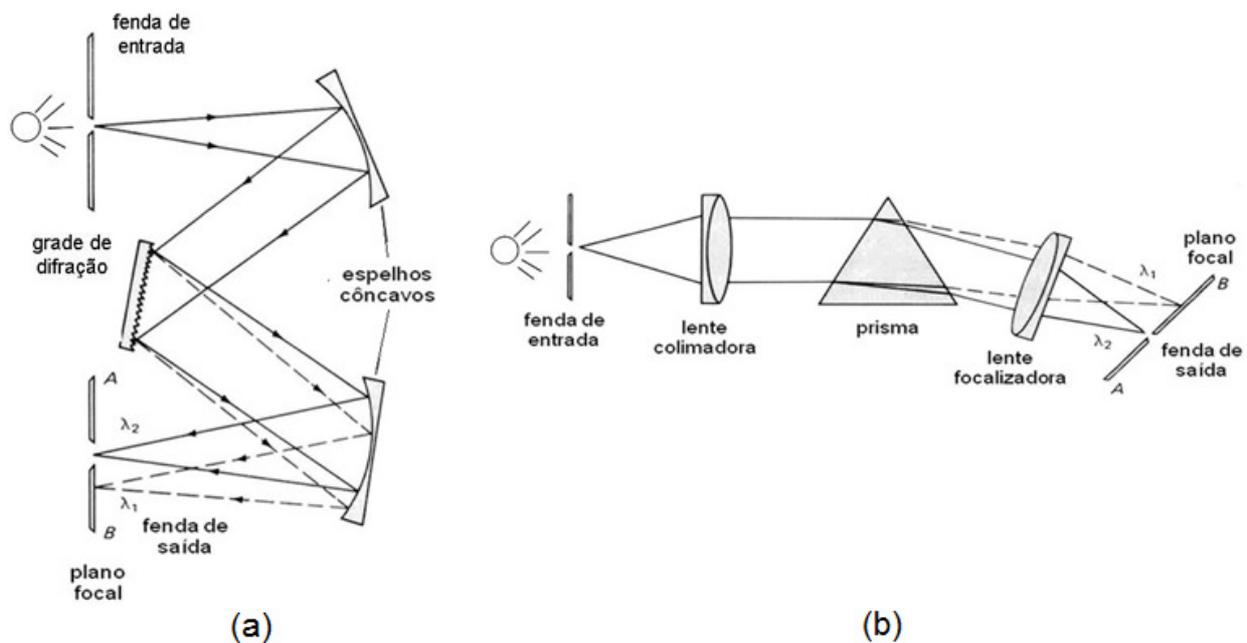


Figura 6. Componentes de um monocromador: (a) com grade de difração em um arranjo de Czerny-Turner; (b) com prisma. (adaptada de HOLLER et al., 2007)

Os principais componentes de um monocromador são:

- fenda de entrada
- espelhos ou lentes colimadoras para produzir feixes paralelos
- prisma ou grade para dispersar a radiação em seus comprimentos de onda
- fenda de saída, que atua como elemento de seleção

Para ilustrar o funcionamento de um monocromador, vamos considerar um feixe de radiação composto por dois comprimentos de onda, λ_1 e λ_2 . O feixe entra no monocromador através de uma abertura retangular estreita, é colimado e atinge a superfície do elemento dispersante num determinado ângulo. Num monocromador de grade, a dispersão angular do feixe em seus comprimentos de onda é resultado da difração na superfície refletora. A radiação dispersa é focalizada no plano focal AB (Figura 6.a), onde aparece como duas imagens, uma para cada comprimento de onda. As imagens podem ser focalizadas na fenda de saída através da rotação do elemento dispersor (grade).

As grades de difração consistem de uma superfície dura e polida onde são entalhadas um grande número de ranhuras paralelas e muito próximas. Para a região do NIR são utilizadas grades contendo entre 10 a 200 fendas/mm. A Figura 7 mostra o mecanismo de difração em uma grade de difração.

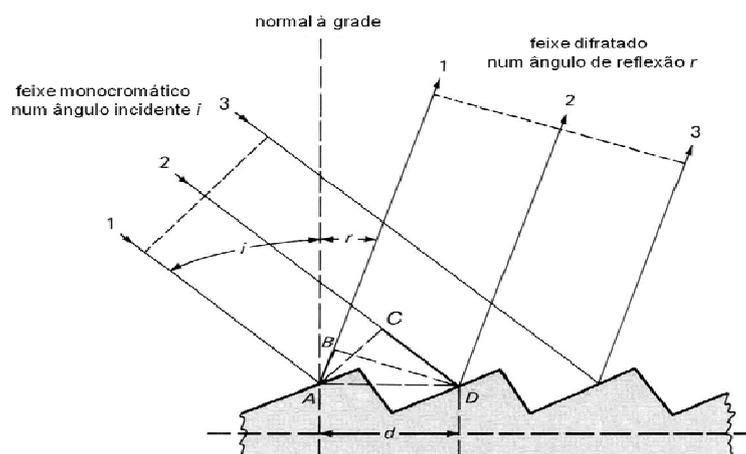


Figura 7. Difração numa grade de difração. (adaptada de HOLLER et al., 2007)

A separação dos comprimentos de onda da radiação é dada por:

$$n\lambda = d(\text{sen}i + \text{sen}r) \quad (7)$$

onde λ é o comprimento de onda, d a distância entre as fendas, i é o ângulo de incidência e r é o ângulo de reflexão. Sendo constantes d e i , vemos que há uma relação entre o comprimento de onda e o ângulo de reflexão. O fator n indica que existem vários comprimentos de onda num mesmo ângulo de reflexão. Por exemplo, numa determinada configuração, num certo ângulo de reflexão, teremos os comprimentos de onda 900 nm (primeira ordem), 450 nm (segunda ordem) e 300 nm (terceira ordem). Felizmente, em geral, as linhas de primeira ordem são as mais intensas.

O detector é posicionado na fenda de saída e, ao ocorrer a rotação da grade, um determinado comprimento de onda é selecionado. O sinal do detector tem um formato gaussiano, que apresenta uma determinada largura de banda efetiva (Figura 8). A largura de banda efetiva do monocromador depende do tipo e da qualidade do elemento dispersor, da largura das fendas e do comprimento focal do monocromador.

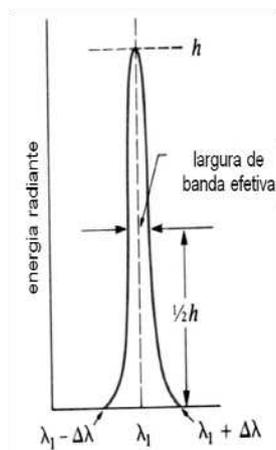


Figura 8. Largura de banda do sinal no detector.

Fendas de saída estreitas aumentam a resolução do instrumento, fornecendo, se necessário, maiores detalhes espectrais, porém diminuem a intensidade do feixe que atinge o detector, o que geralmente deteriora a relação sinal-ruído da medida.

Algumas desvantagens desse sistema são: perda de intensidade da radiação atenuada pelas fendas, necessidade de grande estabilidade mecânica para garantir a exatidão e precisão dos comprimentos de onda e lentidão na varredura do espectro, visto que somente um comprimento de onda é selecionado por vez.

Um detector de arranjo linear de sensores pode ser utilizado com a finalidade de capturar, por exemplo, até 256 pontos do espectro simultaneamente. Pode-se utilizar um arranjo óptico parecido com o apresentado na Figura 6, onde o detector é posicionado no lugar do anteparo com a fenda de saída. A grande vantagem desse sistema é a ausência de partes móveis (a grade de difração é fixa) e a consequente rapidez na aquisição dos espectros.

Alguns fabricantes que produzem equipamentos baseados em grades de difração são: Petrometrix, UOP Guided Wave, Perkin Elmer e Foss.

3.2.3.2. Espectrofotômetros com Transformada de Fourier (FT-NIR)

O esquema básico de um espectrofotômetro FT-NIR pode ser visto na Figura 9.

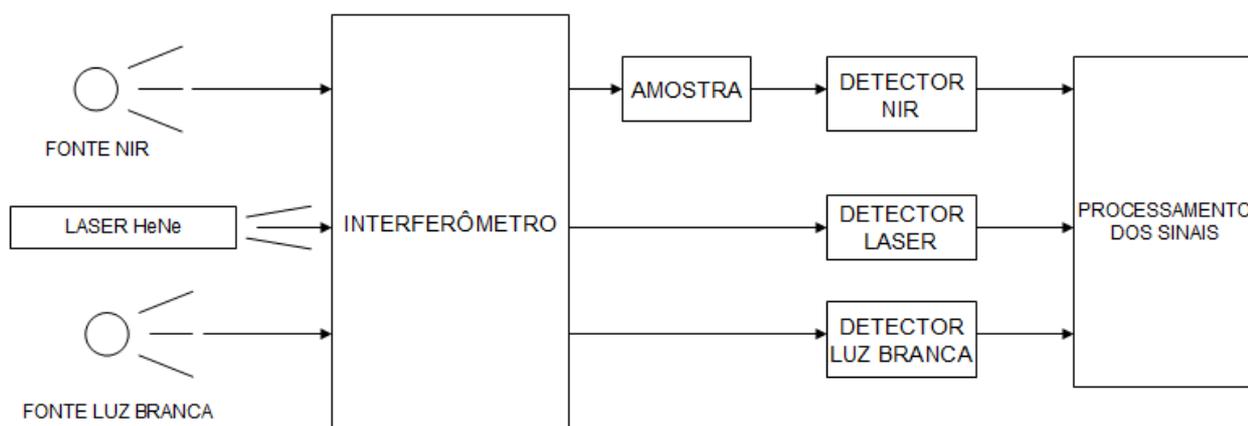


Figura 9. Diagrama básico de um espectrofotômetro NIR baseado em Transformada de Fourier.

O dispositivo mais importante de um instrumento FT-NIR é o interferômetro, ilustrado na Figura 10, com o interferômetro de Michaelson. Os componentes principais do interferômetro

são: um espelho fixo, um espelho móvel e um divisor de feixe, sendo este último constituído de uma placa de material adequado à faixa de comprimento de onda de trabalho, apresentando superfícies plano paralelas, revestidas com material semi-refletor. Uma placa de compensação, com características e dimensões idênticas ao divisor de feixes (porém sem a cobertura do material semi-refletor) também faz parte do arranjo do interferômetro.

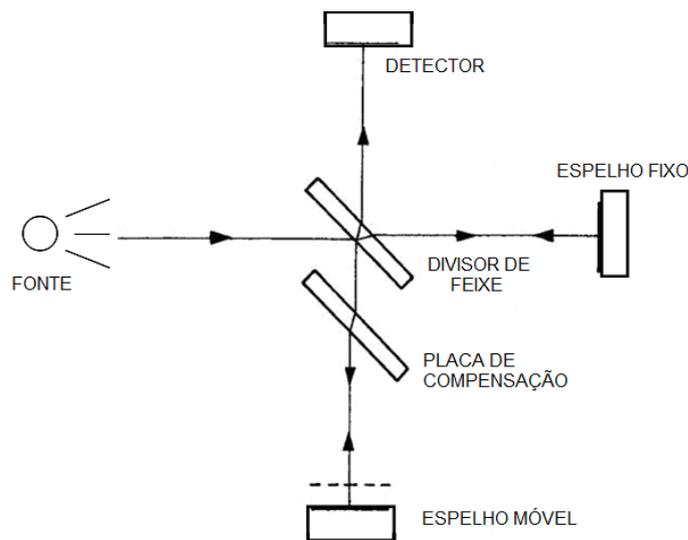


Figura 10. Interferômetro de Michaelson. (adaptada de HARIHARAN, 2007)

Para entender o funcionamento do interferômetro, vamos considerar uma radiação proveniente de uma fonte monocromática, de um determinado comprimento de onda λ . Um feixe de radiação da fonte é colimado e atinge o divisor de feixe, que transmite aproximadamente metade da radiação e reflete a outra metade. Os dois feixes resultantes são refletidos pelos espelhos, sendo um fixo e outro móvel. Os feixes de radiação se encontram novamente no divisor de feixe, sendo a metade da intensidade de cada feixe direcionada para a fonte e a outra metade para o detector. O movimento horizontal do espelho móvel irá causar uma flutuação na intensidade da radiação que atinge o detector.

Quando os dois espelhos se encontram equidistantes em relação ao divisor de feixe, as duas partes do feixe recombinado percorrerão a mesma distância (a placa de compensação faz com que o feixe que retorna do espelho móvel tenha um trajeto idêntico ao feixe que

retorna do espelho fixo) e assim estarão totalmente em fase, portanto a intensidade resultante no detector será máxima. O movimento do espelho móvel em qualquer direção irá causar uma defasagem na radiação que atinge esse espelho, resultando numa interferência quando os dois feixes (provenientes do espelho móvel e do espelho fixo) se encontram no divisor de feixe. Isso resultará numa redução da intensidade de radiação que atinge o detector. Quando a distância do espelho móvel ao divisor de feixe for, por exemplo, uma vez e meia maior que o comprimento de onda λ da radiação monocromática, ocorrerá uma interferência destrutiva total, resultando na extinção do sinal no detector.

O espelho móvel é movimentado numa velocidade constante se afastando e novamente se aproximando do divisor de feixe. Um gráfico da intensidade do sinal produzido pelo detector versus a *retardação* (diferença entre os caminhos ópticos percorridos pelos dois feixes) é chamado de *interferograma*.

A Figura 11 mostra interferogramas obtidos por radiações de um único comprimento de onda e de vários comprimentos de onda com intensidades diferentes.

Para uma radiação de um único comprimento de onda, a relação entre a frequência ótica da radiação e a frequência do interferograma é dada por:

$$f = \frac{2v_m}{c} \nu \quad (8)$$

onde f é a frequência do interferograma, v_m a velocidade de movimentação do espelho móvel, c é a velocidade da luz (3×10^{10} cm/s) e ν a frequência da radiação.

A aplicação da Transformada de Fourier ao interferograma proveniente de uma radiação de diferentes frequências resulta no espectro NIR de transmitância.

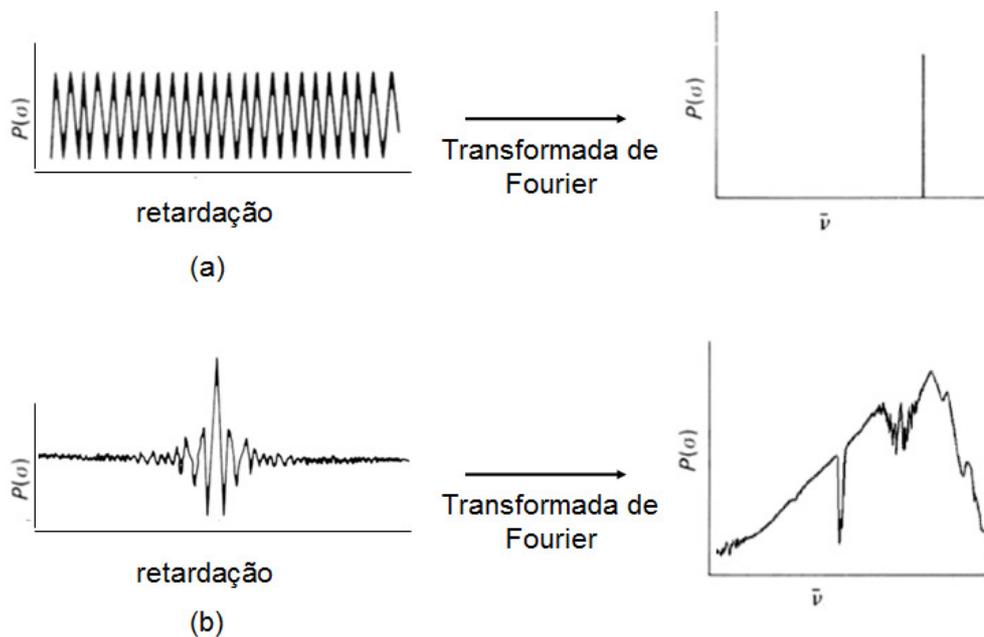


Figura 11. Interferogramas de radiações contendo: (a) apenas um comprimento de onda; (b) vários comprimentos de onda (adaptada de SMITH, 2011).

A resolução (ou a capacidade de distinguir duas frequências diferentes) de um espectrofotômetro FT-NIR é dada por:

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1 = \frac{1}{\delta} \quad (9)$$

onde δ é a *retardação*, ou a diferença entre o caminho óptico a percorrer pelos dois feixes.

Assim, para melhorar a resolução de um espectrofotômetro FT-NIR, aumenta-se a distância de deslocamento do espelho móvel.

Para que o sistema funcione adequadamente, duas condições são necessárias. A primeira é que se amostrasse o interferograma a intervalos de *retardação* precisamente espaçados. A segunda é que haja um método para se determinar exatamente o ponto de *retardação* zero (ponto em que os espelhos estão equidistantes em relação ao divisor de feixe) para permitir que seja feita a média dos sinais. Se esse ponto não for perfeitamente

O sistema de fonte de laser é utilizado para realizar a amostragem do sinal a intervalos regulares e repetitivos. O sinal do laser mostrado na Figura 13 (c) é convertido eletronicamente para uma forma de onda quadrada (d). A amostragem do sinal no detector começa e termina a cada vez que o sinal cruza o zero. Esse sistema de laser fornece uma amostragem altamente reproduzível e espaçada a intervalos bem regulares. O sinal do laser também é usado para controlar a velocidade do sistema de movimentação do espelho móvel.

Esse sistema é utilizado por fabricantes como Nicolet, Midac, Bomem e Yokogawa.

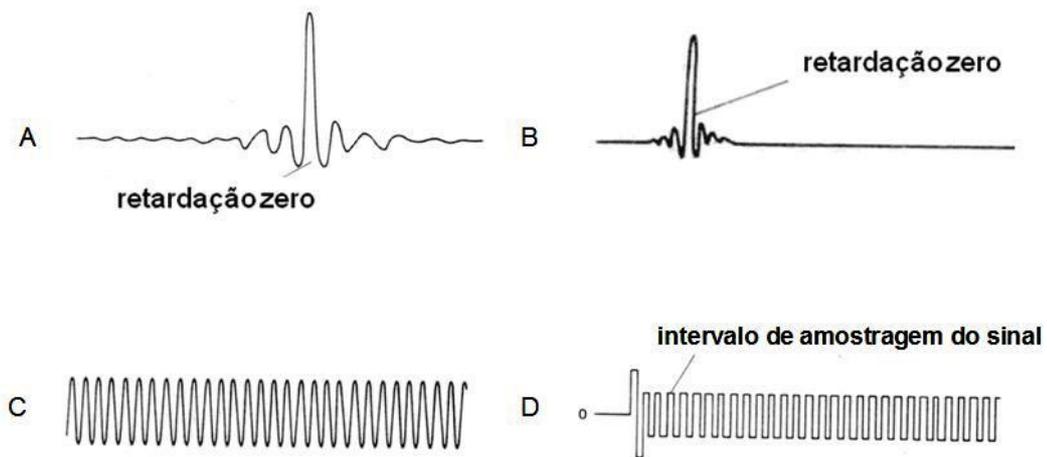


Figura 13. Sinais obtidos através dos interferômetros num FT-NIR: (a) sinal infravermelho; (b) sinal da luz branca; (c) sinal de referência do laser; (d) sinal de onda quadrada produzido a partir do sinal do laser. (adaptada de GRIFFITHS, 1975)

Os instrumentos FT-NIR apresentam as seguintes vantagens:

Vantagem de Jaquinot – deve-se ao fato que o instrumento tem poucos elementos ópticos e não tem fendas que atenuem a radiação. Desta forma, a intensidade da radiação que atinge o detector é muito maior que num instrumento dispersivo (o sinal é cerca de 1000 vezes maior) e assim pode se obter uma melhor relação sinal-ruído.

Alta exatidão e precisão nos comprimentos de onda – Isso torna possível fazer a média de uma série de replicatas sucessivas de espectros, o que aumenta consideravelmente a relação sinal-ruído. A alta precisão, obtida graças ao uso do laser.

Vantagem Fellgett – deve-se ao fato que todos os elementos da fonte atingem o detector ao mesmo tempo, ou seja, todos os comprimentos de onda do espectro são detectados simultaneamente. Isso torna a obtenção do espectro inteiro, com uma dada relação sinal-ruído, uma tarefa muito rápida.

A melhoria na relação sinal-ruído, por se poder obter muitos espectros rapidamente e calcular a média das replicatas, pode ser dada por:

$$S/N = \sqrt{n}(S_x/N_x) \quad (10)$$

onde S_x/N_x é a relação sinal-ruído média das replicatas e n o número de replicatas.

As desvantagens são a complexidade dos instrumentos, o alto custo, além da sensibilidade do instrumento a vibrações mecânicas.

A Bomem introduziu uma melhoria no interferômetro de Michaelson original, ao desenvolver o sistema denominado “Wishbone”, que pode ser visto na Figura 14. Nesse sistema, ao invés de haver um espelho móvel e um espelho fixo, os dois espelhos cúbicos se movem, presos a um único suporte. Enquanto um espelho se aproxima do divisor de feixe, o outro se afasta. Esse arranjo apresenta vantagens como melhor estabilidade mecânica, maior precisão do movimento e maior resistência a choques e vibrações.

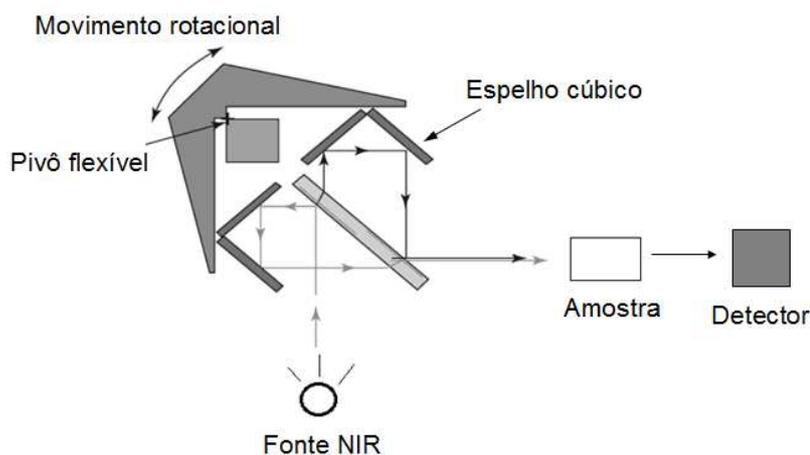


Figura 14. Interferômetro tipo “Wishbone”, presente nos espectrofotômetros NIR produzidos pela Bomem. (adaptada de BAKEEV, 2010)

3.2.3.3. Filtro Óptico-Acústico Sintonizável (AOTF)

O AOTF é um filtro espectral eletronicamente sintonizável, composto por um dispositivo eletro-óptico, sem partes móveis. Trata-se de um cristal que, quando atravessado por ondas acústicas de rádio frequência (RF), funciona como um filtro óptico, separando um feixe de radiação de um único comprimento de onda de uma fonte policromática. O comprimento de onda da radiação selecionada é função da frequência da onda acústica aplicada no cristal. Assim, variando a frequência do sinal RF aplicado, é possível selecionar, ou filtrar, um determinado comprimento de onda.

O tipo mais comum de cristal AOTF para operar na faixa de frequências do NIR é feito de óxido de telúrio (TeO_2), e é operado numa configuração chamada de não colinear, ou seja, onde as ondas acústicas e óticas se propagam em ângulos diferentes através do cristal. A Figura 15 apresenta o esquema de um AOTF.

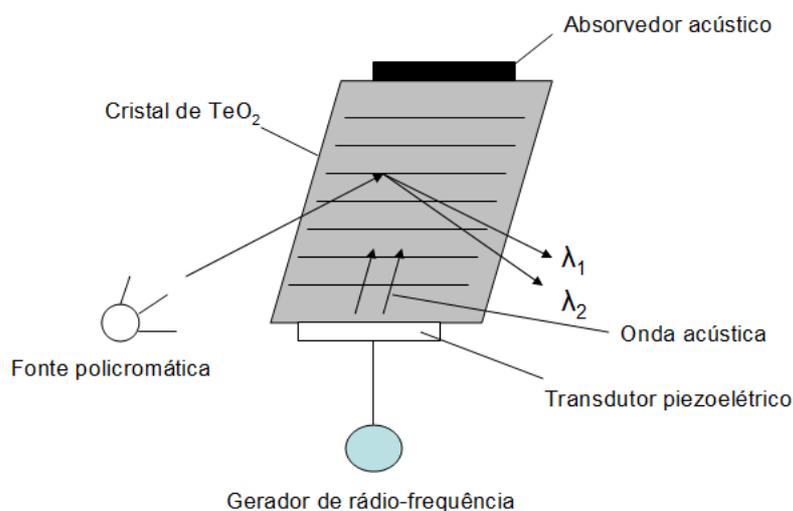


Figura 15. Filtro óptico- acústico sintonizável (AOTF). (adaptada de SIESLER et al., 2002)

Um transdutor é colocado num dos lados do cristal de TeO_2 . Esse transdutor emite vibrações, ou ondas acústicas, quando nele é aplicado um sinal de rádio frequência (RF). A frequência das vibrações acústicas é igual à frequência do sinal elétrico aplicado. À medida que essas ondas acústicas atravessam o cristal, elas fazem com que o arranjo cristalino seja comprimido e relaxado alternadamente. Com isso, ocorrem variações periódicas no índice de

refração e o cristal atua como uma grade de difração ou difrator de Bragg. Ao contrário da grade de difração, o AOTF difrata apenas um comprimento de onda específico, atuando assim como um filtro óptico. O comprimento de onda da radiação difratada é função da composição do cristal, da velocidade e da frequência da onda acústica e do projeto do AOTF como um todo.

O comprimento de onda da radiação é selecionado através da variação da frequência de RF aplicada. Conforme se vê na Figura 15, a radiação difratada é direcionada para dois feixes, ortogonalmente polarizados, identificados por (+) e (-). Para se usar o AOTF como um filtro, um dos feixes é direcionado ao detector ou à amostra, sendo o restante da radiação bloqueada por um anteparo. A largura de banda da radiação selecionada depende do dispositivo e do comprimento de onda, mas pode atingir um mínimo de 1nm. As vantagens do AOTF são:

Alta repetitividade – visto que o AOTF é um dispositivo de estado sólido, sem partes móveis, o comprimento de onda selecionado depende apenas do sinal de RF aplicado. Assim, um cristal de AOTF pode atingir uma repetitividade de até 0,05 nm.

Alta velocidade e acesso aleatório – o tempo necessário para alterar o comprimento de onda selecionado é igual ao tempo para preencher o cristal com uma nova onda acústica, ou seja, em torno de 20 μ s. Isso significa que um espectro pode ser obtido com extrema rapidez (até 16.000 pontos/segundo). Além disso, o sistema permite selecionar rapidamente e de forma aleatória qualquer comprimento de onda.

Robustez – por não ter partes móveis, o AOTF apresenta grande robustez, resistindo a vibrações e choques sem afetar a calibração de comprimento de onda.

A principal desvantagem é que um cristal AOTF não pode cobrir toda a faixa NIR. Os equipamentos estão disponíveis nas faixas de 650-1050 nm, 900-1600 nm, 1000-1850 nm e 1200-2200nm, com cristais diferentes.

Alguns fabricantes que utilizam o AOTF são a Brimrose e a Applitek.

3.2.3.4. Fotômetros de Filtro

Os fotômetros de filtro utilizam os chamados filtros de interferência. O filtro de interferência é composto por um filme dielétrico fino e transparente (geralmente fluoreto de cálcio ou magnésio) colocado entre dois outros filmes metálicos semitransparentes, num arranjo tipo sanduíche. A largura de banda usual do filtro de interferência está entre 10 a 20 nm. São largamente utilizados como elementos ópticos na espectroscopia NIR devido ao seu tamanho compacto e custo reduzido.

A Figura 16 apresenta um diagrama esquemático do filtro de interferência. A espessura do filme dielétrico determina o comprimento de onda selecionado. Quando um feixe perpendicular e colimado de radiação atinge o filtro, uma fração da luz atravessa a primeira camada metálica e o restante é refletido. A fração que atravessou sofre uma nova partição ao atingir o segundo filme metálico. A fração refletida retorna e atinge o primeiro filme metálico novamente, sendo refletida se for do comprimento de onda selecionado, entrando em fase com a radiação incidente do mesmo comprimento de onda.

A intensidade da radiação transmitida pelo filtro de interferência atinge um máximo no comprimento de onda que for exatamente igual ao caminho óptico do filtro, multiplicado por um número inteiro. O comprimento de onda selecionado pode ser dado pela equação:

$$\lambda = \frac{2tn}{N} \quad (11)$$

onde λ é o comprimento de onda selecionado, t é a espessura do filme dielétrico, n é o índice de refração do filme dielétrico e N é a ordem de interferência.

As radiações transmitidas de ordens que não são de interesse não são detectadas porque esses comprimentos de onda estão fora da faixa espectral do detector ou não são transparentes aos elementos ópticos utilizados. Se necessário, outro filtro pode ser adicionado para bloquear tais radiações de outras ordens.

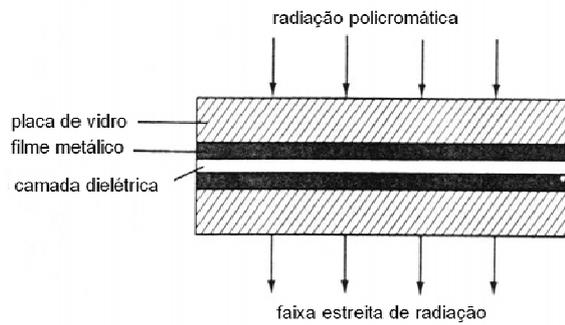


Figura 16. Filtro de interferência. (adaptada de HOLLER et al., 2007)

Os fotômetros de filtro não selecionam um espectro contínuo, mas pontos do espectro definidos pela sua banda de transmitância. Um fotômetro pode ter os filtros de interferência dispostos num disco para permitir a seleção do comprimento de onda desejado, conforme mostrado na Figura 17.

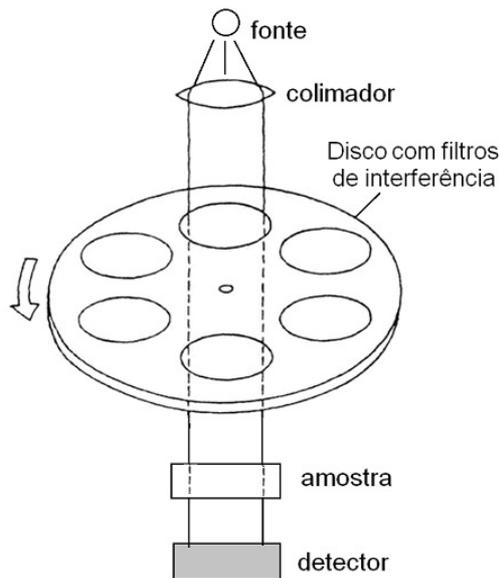


Figura 17. Seleção do comprimento de onda num fotômetro de filtro. (adaptada de SIESLER et al., 2002)

3.2.4. Elementos Ópticos para a Espectroscopia NIR

Vidros e cristais utilizados na região do visível também podem ser utilizados como materiais transparentes para a região do NIR. Entretanto, muitos absorvem sobretons do grupo OH em 1400 nm. A Figura 18 mostra o espectro de transmissão de vários materiais ópticos. Os fluoretos de cálcio e magnésio são materiais transparentes em toda a região do NIR e por isso são utilizados largamente em lentes, janelas e substratos para filtros.

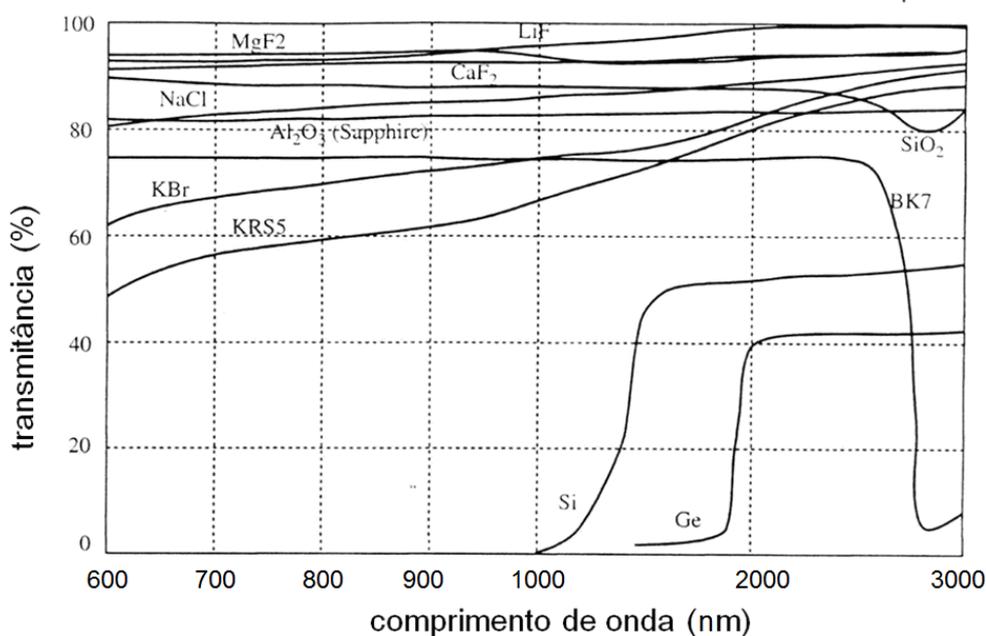


Figura 18. Transmitância de materiais usados na espectroscopia NIR. (adaptada de SIESLER et al., 2002)

3.2.5. Formas de Medida da Amostra

Um dos fatores importantes na espectroscopia NIR é o modo de apresentação das amostras, que varia conforme o tipo de amostra e a interação desejada com a radiação. A Figura 19 mostra os tipos de interação da radiação NIR com partículas sólidas numa amostra: reflexão especular, reflexão difusa, absorção, transmissão, refração e espalhamento.

Em função do tipo de interação que se deseja observar, podem ser utilizadas várias formas de medida: transmitância, refletância, transfectância e interatância, que podem ser vistas na Figura 20.

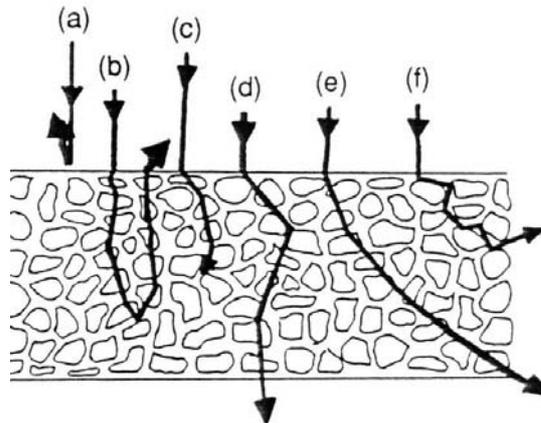


Figura 19. Tipos de interação de amostra sólida com radiação NIR: (a) reflexão especular; (b) reflexão difusa; (c) absorção; (d) transmissão; (e) refração; (f) espalhamento.

Na transmitância, a luz incidente ilumina um dos lados da amostra e a luz transmitida é detectada do outro lado. Essa forma de apresentação de amostras é largamente utilizada para líquidos, através do uso de uma célula ou cubeta. Para a refletância, a luz incidente ilumina a superfície da amostra e a luz difusa refletida da superfície (ou de uma porção próxima à superfície) é detectada. Nesse caso, a amostra deve ser opaca e ter mais de um centímetro de profundidade. A transfectância combina transmissão e reflexão. A luz incidente é transmitida através da amostra e refletida por um refletor de cerâmica ou alumínio. A interatância utiliza uma sonda tendo um anel concêntrico externo que ilumina a amostra e um receptor no centro. Nesse caso, a extremidade da sonda deve estar em contato com a amostra.

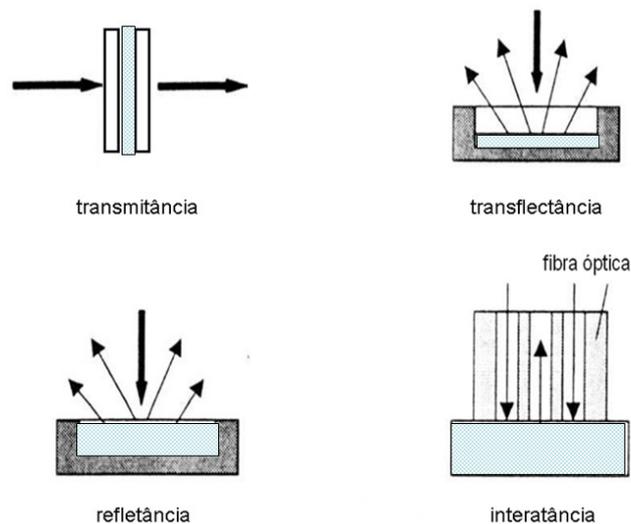


Figura 20. Formas de medidas de amostras em espectroscopia NIR. (adaptada de SIESLER et al., 2002)

3.3. Desenvolvimento de Modelos de Calibração

Calibração é nome dado ao processo de criar um modelo que relaciona concentrações ou propriedades com os espectros de absorção de um conjunto de amostras conhecidas.

A norma ASTM E 1655 é um guia prático para a elaboração da calibração multivariada de espectrômetros infravermelho usados na determinação de características físicas e químicas de materiais. O conteúdo deste capítulo é baseado nas recomendações desta norma.

A calibração multivariada envolve as seguintes etapas:

- Estudo do problema;
- Seleção do conjunto de calibração;
- Determinação das concentrações ou propriedades de interesse;
- Aquisição dos espectros NIR;
- Pré-tratamento dos dados;
- Cálculo do modelo matemático de calibração;
- Validação do modelo de calibração.

Tais etapas serão detalhadas nos subtópicos a seguir.

3.3.1. Estudo do Problema

O primeiro passo do processo de calibração deve ser a definição do problema de maneira mais clara possível. Numa aplicação industrial, é preciso definir quais os parâmetros mais importantes no monitoramento do processo, quais precisam ser quantificados e se é razoável esperar que a variação nos valores dos parâmetros possam ser detectadas em um espectro NIR. Por exemplo, qualquer componente presente em nível de traços dificilmente será quantificado por NIR, a menos que tenha uma absorvidade extremamente elevada, como é o caso da água. Calibrações de propriedades físicas que dependem de componentes nessas concentrações (como o ponto final da destilação, octanagem em amostras contendo chumbo tetraetila, número de cetano em amostras com nitrato de octila) dificilmente apresentarão bons resultados.

Assim, as perguntas mais importantes a responder são: o componente de interesse é detectado por espectroscopia NIR? A informação fornecida pelo espectro é suficiente para a previsão da concentração ou propriedade com a precisão e exatidão desejadas, ou pode depender de outras variáveis? A hipótese fundamental de toda calibração que emprega a espectroscopia NIR é que **toda** a informação necessária para prever a propriedade de interesse está contida no espectro.

3.3.2. Seleção do Conjunto de Calibração

O conjunto de calibração é o conjunto de amostras utilizado no desenvolvimento do modelo de calibração. Ele deve representar toda a variação química e física normalmente encontrada nas análises de rotina.

O conjunto de calibração ideal deve:

- conter amostras que tenham todos os componentes químicos esperados nas amostras de rotina, em concentrações que excedam a faixa de variação das amostras de rotina, garantindo assim que as amostras a serem analisadas sejam sempre uma interpolação do modelo;
- conter amostras nas quais as concentrações dos componentes analisados estejam distribuídas uniformemente por toda a faixa de variação;
- conter um número suficiente de amostras para definir estatisticamente as relações entre as variáveis espectrais e as concentrações ou propriedades a modelar de forma robusta.

O número de amostras necessárias para desenvolver um bom modelo depende da complexidade das amostras a analisar. Quanto mais complexas as amostras (maior número de componentes químicos presentes), mais amostras serão necessárias. Só é possível saber

se o número de amostras de calibração é adequado depois que o modelo é construído e quando se tem uma estimativa das variáveis espectrais necessárias.

A escolha aleatória das amostras do conjunto de calibração resultará num modelo que se aplica bem às amostras de concentrações intermediárias, sendo que o pequeno número de amostras nos extremos de concentração poderá ter influência indevida no modelo.

Para derivados de petróleo, que são misturas complexas, é difícil, ou mesmo impossível, conseguir um conjunto de calibração ideal. Entretanto, os testes estatísticos usados para a detecção de pontos discrepantes contornam esse problema, identificando as amostras a serem analisadas que contenham componentes não representados pelo conjunto de calibração, ou com concentrações fora da faixa do conjunto de calibração. O uso de tais testes estatísticos durante o desenvolvimento dos modelos serve para identificar componentes que não tenham distribuição de concentração uniforme nas amostras do conjunto de calibração.

Como regra geral, é melhor utilizar amostras “reais” ao invés de misturas preparadas em laboratório, pois é difícil reproduzir exatamente as condições de processo no laboratório.

3.3.3. Determinação das Concentrações ou Propriedades de Interesse

As concentrações, propriedades químicas ou físicas das amostras do conjunto de calibração devem ser determinadas com precisão e exatidão pelos métodos de referência a fim de fornecer dados que permitam uma calibração adequada para a previsão de amostras desconhecidas.

Misturas simples que contenham poucos componentes podem ser preparadas para servirem como padrões para a calibração multivariada. Devido às interferências potenciais entre as absorvâncias dos componentes, não basta variar somente a concentração dos componentes de interesse, mas todos os componentes devem ter concentrações que variem dentro da faixa representativa das amostras de rotina. Visto que as medidas espectrais são tomadas num volume fixo de amostra, é preferível que as concentrações sejam expressas em unidades volumétricas, como, por exemplo, percentagem em volume, gramas por mililitro.

No caso de misturas complexas, como os derivados de petróleo, a calibração multivariada é feita em amostras reais de processo. Neste caso, os valores de referência usados na calibração são obtidos através de um método analítico de referência. A exatidão das estimativas do modelo é fortemente dependente da exatidão e precisão dos valores de referência usados na calibração. A concordância entre os valores estimados pelo modelo e os obtidos pelo método de referência não deve ser melhor que a repetitividade do método de referência porque, mesmo que o modelo forneça o valor verdadeiro da medida, a

concordância é limitada pela precisão dos valores de referência. Assim, é importante conhecer a precisão do método de referência utilizado na calibração. Se os métodos de referência forem procedimentos padrões publicados pela ASTM, podem ser utilizados os dados de repetitividade e reprodutibilidade estabelecidos nos métodos. A exatidão do modelo pode ser melhorada se for utilizada a média de várias replicatas dos valores de referência.

Se os valores de referência utilizados forem obtidos por um único laboratório, o processo de medida deve ser monitorado quanto à precisão e tendência (*"bias"*). O programa de monitoramento pode ser baseado em ferramentas de Controle Estatístico de Processo (CEP), com o uso de cartas de controle ou participação em programas interlaboratoriais.

As amostras de hidrocarbonetos precisam ser adequadamente preservadas, para evitar degradação. É crítico que as amostras tomadas sejam representativas do processo e que suas composições sejam mantidas sem alteração durante o transporte e armazenamento. Não é recomendável o armazenamento de amostras por um longo período de tempo devido à possibilidade de degradação, que pode causar tanto alterações espectrais quanto variações nos valores de referência determinados.

3.3.4. Aquisição dos Espectros NIR

A aquisição dos dados espectrais deve ser realizada com cuidado de forma a dar o mesmo tratamento às amostras de calibração, de validação e às amostras a serem analisadas. Qualquer variação na forma de apresentação das amostras irá introduzir erro não modelado na calibração.

Deve-se dar atenção especial ao instrumento utilizado. O desempenho do instrumento deve ser monitorado periodicamente. Alguns parâmetros importantes nesse monitoramento são a relação sinal-ruído, a estabilidade da linha de base, a calibração do comprimento de onda e a linearidade. As normas ASTM E932 e E1944 estabelecem testes para avaliar o desempenho de espectrômetros NIR. O instrumento só deve ser utilizado depois que as temperaturas da lâmpada e do detector tenham atingido o equilíbrio e o instrumento esteja estável.

A resolução deve ser ajustada para prover suficiente informação espectral sem degradar a relação sinal-ruído ou aumentar excessivamente o tempo de análise. O caminho óptico deve ser escolhido de forma a produzir um espectro com boa relação sinal ruído, sem saturação.

As condições ambientais também devem ser observadas, pois variações na temperatura e umidade ambientes produzirão alterações espectrais.

Os espectros das amostras do conjunto de calibração devem ser obtidos em ordem aleatória e não em ordem dos valores de referência, para evitar que o modelo matemático correlacione variações instrumentais que não tenham relação com os valores de referência. É recomendável também que os espectros sejam coletados em dias diferentes, de forma que as variações instrumentais diárias sejam incluídas no modelo de calibração.

3.3.5. Pré-processamento dos Dados

Os espectros NIR normalmente sofrem de problemas de alterações espectrais não desejadas e mudanças da linha-base provenientes de espalhamento de radiação, variações no caminho óptico, variações de temperatura, ruídos do detector, amplificador etc. (OZAKI; McLURE; CHRISTY, 2007).

Tais alterações espectrais, que normalmente não guardam relação com a composição da amostra e, portanto, não contribuem para os modelos de calibração, precisam ser removidas por meio de técnicas de pré-processamento.

As técnicas de pré-processamento podem ser divididas nos seguintes grupos principais: métodos de redução de ruído, métodos de correção de linha de base e espalhamento e métodos de centralização e normalização.

3.3.5.1. Métodos de redução de ruído

Os ruídos presentes no espectro NIR podem ser oriundos do detector e dos circuitos eletrônicos. Uma maneira comum de reduzir o ruído constitui em se tomar uma série de espectros da mesma amostra e calcular o espectro médio, que é utilizado nos cálculos quimiométricos. O espectro médio de uma série de n espectros tomados em replicata apresenta nível de ruído da magnitude de \sqrt{n} menor que o ruído do espectro individual (Equação 10).

No alisamento pelo método da média móvel, cada variável de absorvância é substituída pela média ponderada de si própria e das variáveis vizinhas. O número de pontos para o cálculo da média é definido por uma janela de tamanho n .

O pré-tratamento pode ser definido pela equação:

$$x_{corr,i} = \frac{\sum_{j=-m}^m x_{org,i+j}}{2m+1} \quad (12)$$

onde x_{corr} é o valor corrigido, x_{org} é o valor original da medida, m é o número de pontos da janela de alisamento centralizado no ponto i .

Outro método bastante comum de suavização é o de Savitzky-Golay, ou suavização por polinômio móvel. Nesse método, um polinômio de baixa ordem é ajustado, por mínimos quadrados, aos pontos da janela e o valor de cada ponto é calculado através desse polinômio. A Figura 21 ilustra esse tipo de ajuste, onde o ponto assinalado é corrigido pelo polinômio calculado usando uma janela de 13 pontos.

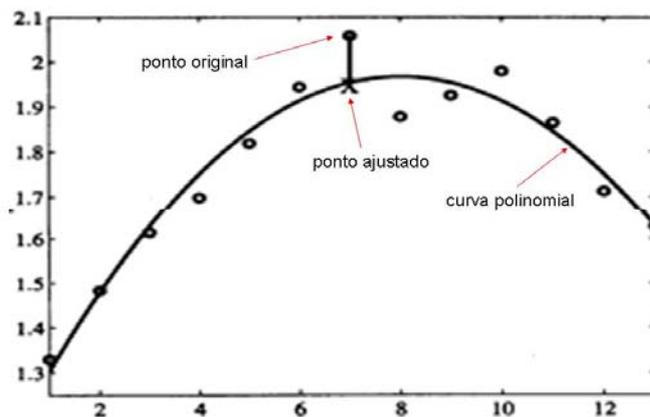


Figura 21. Ilustração de alisamento pelo método Savitzky-Golay.

Um problema comum aos métodos de alisamento mencionados é o chamado “efeito de borda”, onde os pontos nas extremidades do espectro são eliminados após o pré-processamento. É importante escolher corretamente o tamanho das janelas dos métodos de suavização pois janelas muito pequenas não irão remover adequadamente o ruído, porém janelas grandes podem remover picos e causar distorções no espectro, podendo levar à perda de informação útil.

3.3.5.2. Métodos de Correção de Linha de base e Espalhamento

Um método bastante comum para corrigir desvios de linha de base no espectro NIR é o das derivadas. Um espectro derivativo é a expressão da derivada dos valores de absorvância em função do comprimento de onda. Muitas vezes, usa-se o método da segunda derivada. Nesse método, picos sobrepostos no espectro original aparecem como picos bem separados no espectro de segunda derivada.

A primeira derivada remove efeito aditivo (linha de base) e a segunda derivada remove o efeito multiplicativo ao longo do espectro.

Um problema com o método de pré-processamento por derivadas é que estas prejudicam relação sinal-ruído. Para minimizar esse efeito, é feita uma suavização do espectro antes, ou simultaneamente, ao cálculo da derivada.

Dois métodos de obtenção de derivadas espectrais se destacam: o das derivadas de *Norris-Williams* e o das derivadas por *Savitzky-Golay*.

No método da derivada de *Norris-Williams*, primeiro é realizada uma suavização do espectro pela média de um determinado número de pontos, conforme método da média móvel. A seguir, a derivada de primeira ordem é calculada como a diferença entre dois valores suavizados, numa determinada distância (abertura) entre os pontos. A Figura 22 ilustra o processo de derivação pelo método de *Norris-Williams*. Os pontos em azul representam o espectro original, os em vermelho mostram o espectro suavizado e os pontos pretos mostram a primeira derivada com janela de 7 pontos para suavização e abertura igual a 4 para derivada.

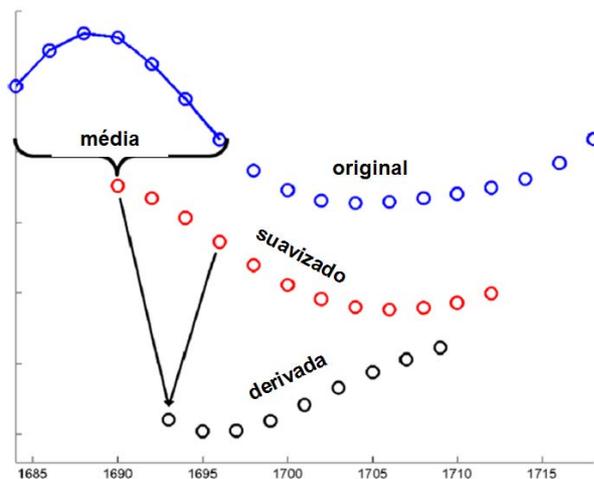


Figura 22. Ilustração do método de derivadas por *Norris-Williams*. (adaptada de RINNAN et al., 2009)

No método de derivadas por *Savitzky-Golay*, a suavização do espectro é feita pelo método do polinômio móvel, com a derivada calculada junto com a equação polinomial. A Figura 23 ilustra o método da derivada por *Savitzky-Golay*. Os pontos em azul representam o espectro original, a linha vermelha mostra o polinômio ajustado e os pontos pretos mostram a primeira derivada com janela de 7 pontos.

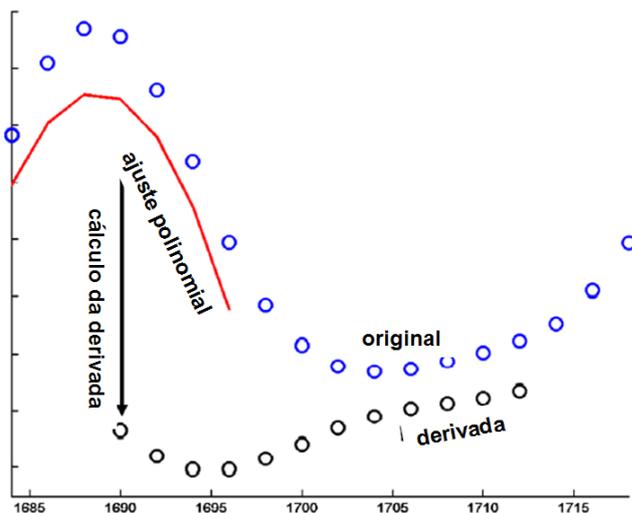


Figura 23. Ilustração do método de derivadas por *Savitzky-Golay*. (adaptada de RINNAN et al., 2009)

Outro método comum, desenvolvido inicialmente para a correção de efeitos causados pelo espalhamento em medidas de refletância, é a Correção de Espalhamento Multiplicativo ou também conhecido como Correção de Sinal Multiplicativo (MSC, do Inglês, *Multiplicative Scattering Correction ou Multiplicative Signal Correction*). Trata-se de um método poderoso para corrigir desvios aditivos e multiplicativos na linha de base, além de outros efeitos. O método MSC consiste em ajustar uma equação de regressão para cada espectro, expresso como uma função do valor médio de cada comprimento de onda. Os coeficientes a e b dessa equação de regressão são usados para corrigir os valores das variáveis de cada amostra.

O espectro médio do conjunto de calibração é escolhido como o espectro de referência. Cada espectro é então modelado como uma função do espectro médio, conforme equação a seguir.

$$x_{org} = b_0 + b_{ref} \cdot x_{ref} + e \quad (13)$$

onde x_{org} é um espectro original, x_{ref} é o espectro de referência (em geral, o espectro médio do conjunto espectral), e é o resíduo não modelado de x_{org} , x_{corr} é o espectro corrigido, b_0 e b_1 são os coeficientes que diferem para cada amostra. (LUYPAERT, J. et al., 2004)

Então, cada espectro é corrigido conforme equação a seguir.

$$x_{corr} = \frac{x_{org} - b_0}{b_{ref}} \quad (14)$$

As Figuras 24 e 25 apresentam uma série de espectros antes e após pré-tratamento por MSC, onde se verificam as correções aditivas e multiplicativas da linha de base.

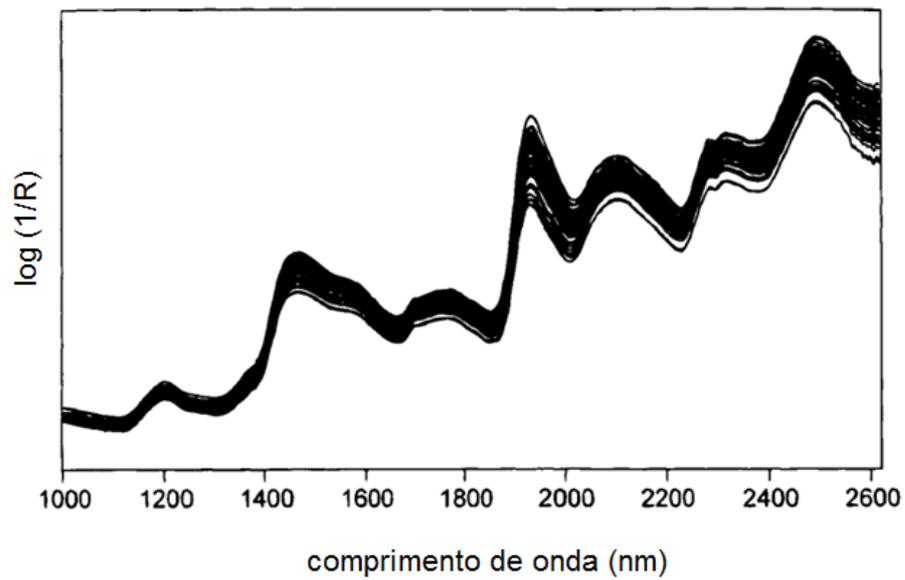


Figura 24. Espectros brutos. (adaptada de WORKMAN et al, 1998)

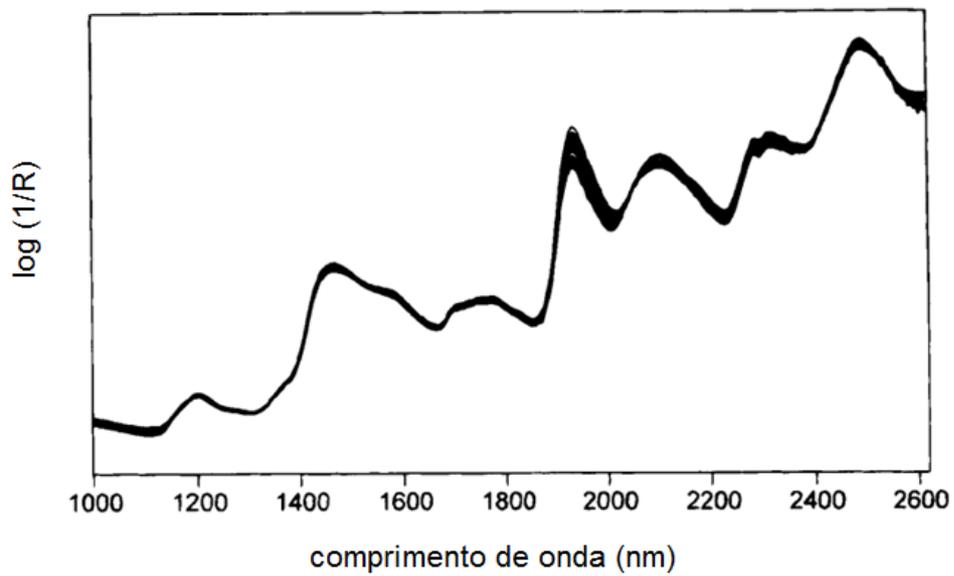


Figura 25. Espectros da figura 24 após tratamento MSC. (adaptada de WORKMAN et al, 1998)

Outro procedimento comum para esse fim é o chamado *Standard Normal Variate* (SNV). Para a aplicação desse método, é obtida a média dos valores das variáveis de um espectro. Calcula-se também o desvio padrão dessa média. O espectro corrigido de cada variável x de cada amostra é dado pela equação a seguir.

$$x_{corr} = \frac{x_{org} - m}{s} \quad (15)$$

onde:

X_{corr} = espectro corrigido

X_{org} = espectro original

m = valor médio das variáveis do espectro a ser corrigido

s = desvio padrão da média das variáveis do espectro

Os métodos de pré-tratamento MSC e SNV aparentemente produzem resultados semelhantes. Porém, o MSC requer que o espectro médio do conjunto de calibração seja armazenado para ser empregado futuramente na correção de outros espectros para os quais se deseja aplicar um modelo (construído com dados tratados por MSC) na previsão de parâmetros de interesse. O SNV, por ser aplicado espectro por espectro individualmente, não requer nenhum parâmetro para ser aplicado a outros espectros no futuro.

3.3.5.3. Métodos de Centralização e Normalização

O pré-tratamento mais comum utilizado na espectroscopia NIR é a centralização na média. É uma operação na qual, para cada comprimento de onda, o valor da absorvância de cada espectro é subtraído da média dos valores de absorvância de todos os espectros naquele comprimento de onda. O valor processado é dado pela equação:

$$x_{jcent} = x_j - \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_{ij} \right) \quad (16)$$

onde x_j e x_{ij} são um elemento do espectro j e de uma matrix X , respectivamente. Após o cálculo, cada variável (absorvância num determinado comprimento de onda) passa a ter

média zero. Cada espectro centralizado na média pode ser considerado um espectro da diferença entre o espectro individual e o espectro médio. Esse procedimento é muito recomendado e, de fato, é um procedimento padrão dos programas de calibração multivariada, que acentua as diferenças nas intensidades e diminui a complexidade dos modelos de calibração multivariada, permitindo tornar mais evidentes as direções de maior variabilidade.

O método da normalização guarda semelhança com o método do SNV, sendo o tratamento expresso pela equação:

$$x_{corr} = \frac{x_{org}}{a} \quad (17)$$

onde

X_{corr} = espectro corrigido

X_{org} = espectro original

O denominador a pode ser a soma total dos valores absolutos dos elementos do vetor espectral ou a raiz quadrada da soma dos elementos ao quadrado.

3.3.6. Cálculo do Modelo Matemático

Conforme descrito previamente, o espectro NIR apresenta bandas correspondentes a sobretons e combinações de bandas fundamentais encontradas no infravermelho médio. A ocorrência de bandas largas e sobrepostas torna o espectro NIR bastante complexo e de difícil interpretação. Informações valiosas contidas no espectro na maioria das vezes só podem ser extraídas através de ferramentas matemáticas modernas.

Por meio de técnicas de calibração multivariada, é possível obter um modelo matemático que correlaciona o espectro NIR com uma determinada propriedade de interesse, determinada previamente por métodos tradicionais de laboratório num conjunto de amostras denominado conjunto de calibração.

O modelo desenvolvido pode então ser aplicado a outras amostras para a previsão da propriedade de interesse a partir dos espectros NIR dessas amostras. Técnicas de

discriminação são utilizadas para evitar a aplicação do modelo a amostras diferentes das amostras do conjunto de calibração, ou seja, uma extrapolação do modelo que poderia resultar em erros de previsão significativos.

As técnicas de calibração mais usuais aplicadas em espectroscopia NIR empregam métodos lineares, ou seja, tentam estabelecer uma regressão linear entre os valores de absorvância (ou refletância) de um espectro NIR e uma (ou mais) propriedade (s) de interesse. A seguir são descritos os métodos de calibração multivariada mais utilizados na Espectroscopia NIR.

3.3.6.1. Análise de Componentes Principais (PCA)

A análise de componentes principais (PCA, do inglês *Principal Component Analysis*) é uma técnica estatística que transforma linearmente um conjunto original de variáveis num conjunto substancialmente menor de variáveis não correlacionadas que representa a maior parte da informação no conjunto original de variáveis. Um dos seus objetivos é reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados original, de forma a facilitar o entendimento e o uso posterior dos dados (DUNTEMAN, 1989). A análise de componentes principais não é por si uma técnica de calibração, mas relaciona-se diretamente com as técnicas de regressão que empregam as próprias componentes principais (PCR) ou variáveis latentes (PLS) neste processo.

Considerando um conjunto de vetores de dados descritos por n atributos ou dimensões (variáveis espectrais) que se pretende reduzir, a PCA procura por k vetores ortogonais de dimensão n que possam ser usados da melhor forma para representar os dados originais, onde k é menor ou igual a n . Desta forma, os dados originais são projetados num espaço muito menor, resultando numa redução de dimensionalidade.

O procedimento usado na PCA é o seguinte (CHAKRABARTI, 2008):

1. Os dados originais são pré-processados, de forma que cada atributo esteja dentro da mesma faixa, para garantir que atributos com grandezas maiores não dominem sobre atributos de grandezas menores.

2. A PCA computa k vetores ortogonais, que servirão de base para a entrada dos dados normalizados. Tais vetores, que apontam em direções perpendiculares, são chamados de “componentes principais”.

3. As componentes principais são organizadas em ordem decrescente de significância. As componentes principais servem como novos eixos para os dados, fornecendo informação

importante sobre a variância dos mesmos. Assim, o primeiro eixo, ou componente principal, é alocado de forma a capturar a maior variância dos dados, a segunda componente principal apresenta a segunda maior variância e assim sucessivamente.

4. Visto que as componentes são colocadas em ordem decrescente de significância, a dimensão dos dados pode ser reduzida pela eliminação dos componentes de menor significância, ou seja, que representam a menor variância dos dados. Usando as primeiras componentes principais, é possível reconstruir, com boa aproximação, o conjunto original de dados. É comum obter mais de 90% da informação original com o uso de apenas 2 ou 3 das primeiras componentes principais.

A decomposição da matriz de dados originais pode ser representada pela equação abaixo (SMILDE;BRO;GELADI,2004).

$$X = t_1 p'_1 + t_2 p'_2 + \dots + t_h p'_h \quad (18)$$

onde X representa a matriz de dados originais; t_h são chamados *scores* e p_h são chamados de *loadings*.

Uma representação gráfica dessa decomposição pode ser observada na Figura 26, onde n representa o número de amostras e m o número de variáveis espectrais.

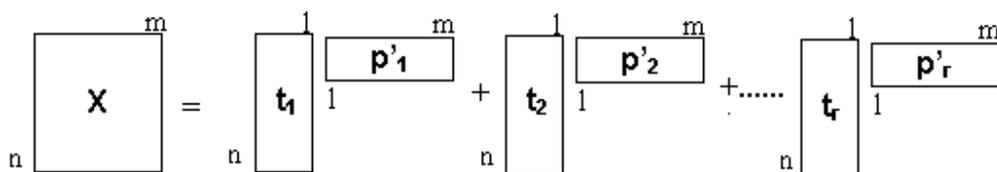


Figura 26. Representação da matriz de dados X decomposta em produto de matrizes de posto igual a um.

Para exemplificar t_h e p'_h , a Figura 27.b ilustra, no plano bidimensional, duas variáveis, x_1 e x_2 . A Figura 27.a mostra uma componente principal que é a reta que aponta para a direção de maior variabilidade das amostras da Figura 27.b. Os "scores" t_h são as projeções das amostras na direção da componente principal e os p'_h "loadings" são os cossenos dos ângulos formados entre a componente principal e cada variável original.

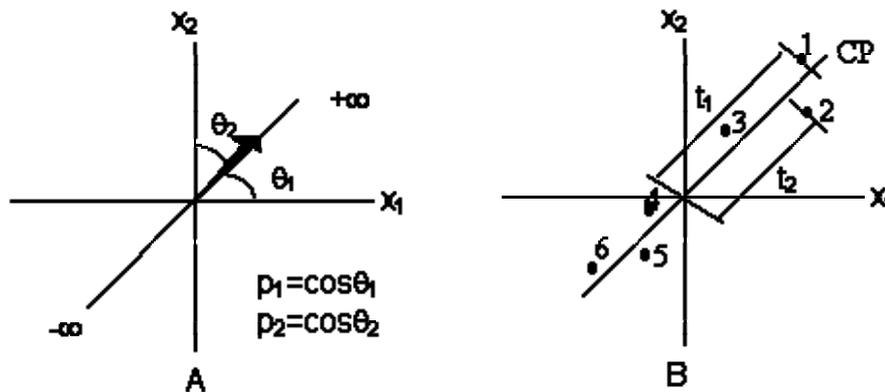


Figura 27. Uma componente principal no caso de duas variáveis: (a) *loadings* são os ângulos do vetor direção; (b) *scores* são as projeções das amostras (1 -6) na direção da componente principal. Note que os dados são centrados na média.

A análise de componentes principais também pode ser usada para julgar a importância das próprias variáveis originais escolhidas, ou seja, as variáveis originais com maior peso (*loadings*) na combinação linear das primeiras componentes principais são as mais importantes do ponto de vista estatístico (NETO; MOITA, 1998).

Uma das formas de avaliar o resultado da PCA constitui na construção de um gráfico exibindo os valores dos *scores* de duas componentes principais (usualmente as duas primeiras componentes principais) para o conjunto de amostras. Dessa forma, as amostras podem ser agrupadas conforme sua proximidade no gráfico. A Figura 28 ilustra isso, onde pode se perceber claramente a formação de grupos de amostras, através do gráfico de *scores* das duas primeiras componentes principais obtidos pela PCA de espectros de vários tipos de óleos vegetais.

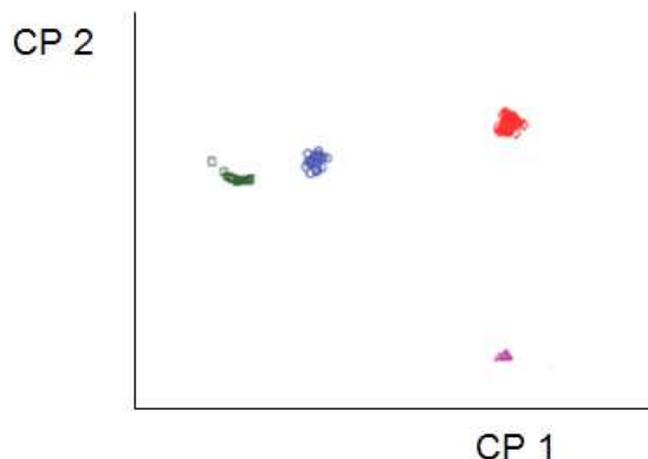


Figura 28. Gráfico de scores das duas primeiras componentes principais, exibindo agrupamento de amostras por similaridade (verde = óleo de açafrão; azul = óleo de milho; vermelho = óleo de oliva; roxo = margarina de milho). (adaptada de BRERETON, 2009)

3.3.6.2. Regressão Linear Múltipla

A Regressão Linear Múltipla (MLR, do inglês, *Multiple Linear Regression*) é o método mais simples de calibração multivariada. Através desse método, a variável a ser predita (y), é estimada por uma combinação linear das variáveis independentes contidas na matriz de dados X , como na equação abaixo (OTT; LONGNECKER, 2008):

$$y = Xb = b_1x_1 + b_2x_2 + \dots + b_nx_n \quad (19)$$

onde b é o vetor com os coeficientes de regressão.

A solução da equação é dada por mínimos quadrados, conforme abaixo:

$$b = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (20)$$

A MLR é o melhor método de calibração para sistemas bem comportados (respostas lineares, sem interferentes, baixo ruído, nenhuma ou pequena colinearidade). Sua limitação está no fato dela utilizar toda a informação contida na matriz X , não importando se é relevante ou não, para construir o modelo. Com isso, quantidade significativa de variância irrelevante é incorporada ao modelo e este se torna pouco robusto, isto é, com pouca

habilidade para prever novas amostras. Para a solução da MLR é preciso inverter a matriz $(X'X)$. Se a matrix X tiver menos linhas (amostras) que colunas (variáveis), a solução da regressão é inviável, ou seja, esta técnica requer que o número de amostras seja superior ao número de variáveis (McLENAN; KOWALSKI, 1995).

3.3.6.3. Regressão por Componentes Principais

A Regressão por Componentes Principais (PCR, do Inglês, *Principal Components Regression*) é um método que supera as limitações da MLR. A regressão é feita, não com as variáveis originais, mas com os *scores* obtidos numa PCA. Após a decomposição da matriz X, a matriz de *scores* obtida, T, é usada na determinação dos coeficientes de regressão, conforme equação:

$$Y = TB + E \quad (21)$$

onde **B** contém os coeficientes de regressão e **Y** os valores da variável dependente. A solução é dada pela equação:

$$B = (T'T)^{-1}T'Y \quad (22)$$

3.3.6.4. Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

A Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS, do Inglês, *Partial Least Squares*) é o método mais utilizado em calibração multivariada. Esse método usa também a informação de Y no cálculo das chamadas variáveis latentes (similares às componentes principais da PCA). As matrizes X e Y são decompostas simultaneamente em uma soma de h variáveis latentes, como mostrado nas equações a seguir (JACKSON, 2003).

$$X = TP' + E = \sum t_n p'_n + E \quad (23)$$

$$Y = UQ' + F = \sum_{n=1}^{n=h} u_n q'_n + F \quad (24)$$

onde T e U são as matrizes de *scores* das matrizes X e Y, respectivamente; P e Q são as matrizes dos *loadings* das matrizes X e Y, respectivamente e E e F são os resíduos. A

correlação entre os dois blocos, X e Y é uma relação linear obtida pelo coeficiente de regressão linear, como descrito na equação que segue.

$$u_h = b_h t_h \quad (25)$$

A melhor relação linear possível entre os scores desses dois blocos é obtida através de pequenas rotações das variáveis latentes dos blocos de X e Y.

3.3.7. Validação do modelo de calibração

Para a validação do modelo de calibração é utilizado um *conjunto de validação*, que contém amostras com valores de concentração ou propriedades conhecidos, porém que não fizeram parte do conjunto de calibração.

A validação é feita por se aplicar ao conjunto de validação o modelo de calibração desenvolvido e comparar estatisticamente as estimativas obtidas com os valores de referência conhecidos.

O conjunto de validação ideal deve:

- conter amostras que tenham todos os componentes químicos esperados nas amostras de rotina, em concentrações compatíveis com a faixa de variação das amostras de rotina;

- conter amostras onde as concentrações dos componentes analisados estejam distribuídas uniformemente por toda a faixa de variação (cuidar para que mesmo as amostras que possam ocorrer raramente estejam incluídas no conjunto de validação) ;

- conter um número suficiente de amostras para definir estatisticamente as relações entre as variáveis espectrais e as concentrações ou propriedades a modelar. O número de amostras necessárias para validar o modelo depende da complexidade das amostras a analisar. Somente amostras que sejam interpolação do modelo devem ser usadas na validação.

- conter amostras cujos valores de concentrações ou propriedades cubram toda a faixa do modelo, ou seja, a faixa de variação e o desvio padrão dos valores de referência das amostras do conjunto de validação devem ser pelo menos 95% da faixa e do desvio padrão dos valores de referência do modelo. Os valores de referência das amostras de validação devem também ser distribuídos uniformemente por toda a faixa de variação.

- conter amostras que cubram toda a faixa de variáveis espectrais do modelo, ou seja, a faixa de variação e o desvio padrão dos valores das variáveis espectrais do conjunto de validação devem ser pelo menos 95% da faixa e do desvio padrão dos valores das variáveis

espectrais do modelo. Os valores de referência das amostras de validação devem também ser distribuídos uniformemente por toda a faixa de variação. Os valores das variáveis espectrais das amostras de validação também devem ser distribuídos uniformemente por toda a faixa de variação. Amostras que sejam extrapolações das calibrações desenvolvidas não devem ser incluídas no conjunto de validação.

3.3.8. Avaliação do Desempenho de Modelos de Calibração

Uma boa maneira de avaliar visualmente a qualidade do modelo desenvolvido é colocar em um gráfico os valores medidos pelo método de referência versus valores das estimativas, conforme mostrado na Figura 29. Uma linha objetivo indicando identidade dos valores pode ser traçada; quanto mais próximos os pontos estiverem da linha traçada, menores serão os erros das estimativas e melhor será o desempenho do modelo. O gráfico pode indicar também pontos discrepantes evidentes, bem como a existência de uma relação não linear entre as variáveis (CAMO, 2004).

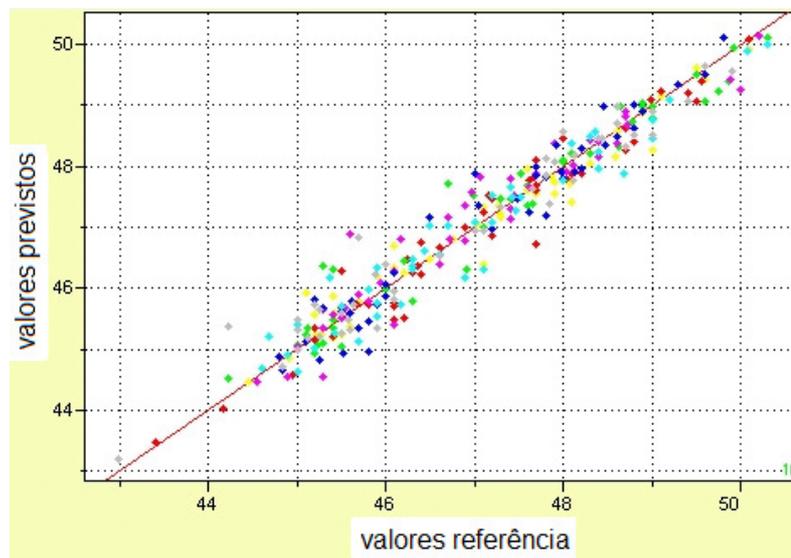


Figura 29. Valores de referência medidos versus valores previstos.

Um parâmetro importante para avaliar a qualidade das estimativas do modelo de calibração é o *Erro Quadrático Médio de Previsão* (RMSEP, do Inglês, *Root Mean Square Error of Prediction*), calculado pela equação abaixo (NAES et al., 2002).

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (26)$$

onde \hat{y}_i são os valores das estimativas do modelo para o conjunto de calibração, y_i são os valores de referência medidos e n é o número total de amostras de validação.

Quando essa determinação é feita utilizando, não as amostras de validação externa, mas as próprias amostras de calibração (validação cruzada), então esse parâmetro é chamado de raiz quadrada do erro médio da validação cruzada (RMSECV, do Inglês, *Root Mean Square Error of Cross Validation*).

Outro parâmetro bastante utilizado é o erro padrão de previsão (SEP, do Inglês, *Standard Error of Prediction*):

$$SEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\hat{y}_i - y_i - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)}{n} \right)^2}{n-1}} \quad (27)$$

O SEP é o desvio padrão dos resíduos, ou diferenças entre os valores estimados e os valores de referência.

O *Coefficiente de Determinação Múltipla* (R^2) determina a quantidade de variabilidade dos dados que foi adequadamente modelada. Esse parâmetro pode variar entre zero e um. Um R^2 igual a 0,8, por exemplo, indica que 80% da variabilidade dos dados foi modelada. Ele é calculado da seguinte maneira:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (28)$$

onde \bar{y} é o valor médio de y para todas as amostras.

O valor de R^2 deve ser utilizado com cuidado, visto que este parâmetro varia de acordo com a faixa dos valores. Assim, este deve ser utilizado durante o processo de elaboração do modelo de calibração, mas não pode ser utilizado para comparar modelos com diferentes faixas (DAVIES; FERN, 2006).

Alguns programas quimiométricos determinam o *Coefficiente de Correlação* (r), que indica o grau de correlação entre os valores das estimativas e os obtidos pelo método de referência. Este parâmetro é determinado pela equação a seguir.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})(y_i - \bar{y})}{[\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - \bar{\hat{y}})^2 \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2]^{1/2}} \quad (29)$$

No desenvolvimento da calibração, busca-se sempre minimizar os erros de previsão (RMSEP e SEP) e maximizar o coeficiente de determinação múltipla (R^2) ou o coeficiente de correlação (r).

3.3.9. Aplicação do Modelo em Rotina

Em rotina, o modelo de calibração é aplicado a espectros de amostras desconhecidas para se obter a estimativa do valor de referência. Deve haver dispositivos para a identificação de pontos discrepantes e evitar a extrapolação do modelo.

O modelo de calibração deve ser continuamente monitorado para garantir a exatidão e precisão. O desempenho do instrumento também deve ser monitorado continuamente para que seja possível identificar se uma deterioração na qualidade das estimativas ocorreu devido a uma falha no modelo de calibração ou no instrumento.

A estabilidade das estimativas pode ser monitorada por meio de cartas de controle, conforme indicado na norma ASTM D6122. A norma sugere o uso de três cartas de controle. A mais importante é a carta de controle dos valores individuais das diferenças.

A carta de controle dos valores individuais das diferenças é construída a partir dos resultados da validação inicial. Primeiro, são calculados os resíduos, ou diferenças, entre as estimativas e os valores de referência para as amostras do conjunto de validação.

A diferença média (\bar{d}) e a faixa móvel (\overline{MR}) são calculadas pelas equações a seguir.

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} \quad (30)$$

$$\overline{MR} = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} |d_{i+1} - d_i|}{n-1} \quad (31)$$

onde n é o número de amostras do conjunto de validação.

Os limites de controle superior (UCL_d) e inferior (LCL_d) são calculados por (ASTM, 2002):

$$UCL_d = \bar{d} + 2,66\overline{MR} \quad (32)$$

$$LCL_d = \bar{d} - 2,66\overline{MR} \quad (33)$$

As diferenças são então colocadas na carta de controle. A carta de controle deve ser atualizada periodicamente (por exemplo, uma vez por semana), colocando-se em gráfico a diferença entre os valores obtidos pelo método de referência e as estimativas do modelo de calibração para amostras de rotina.

Se a diferença plotada estiver acima do limite de controle superior ou abaixo do limite de controle inferior, o analisador NIR ou o método primário, ou ambos, apresentam instabilidade e deve-se procurar a causa. Os resultados do analisador são considerados inválidos até que o problema seja resolvido e um novo ponto plotado esteja dentro dos limites de controle.

As seguintes ocorrências também são sinais de instabilidade (BRASE; BRASE, 2007):

- dois de três pontos consecutivos estiverem fora do limite de $\bar{d} + 1,77\overline{MR}$ ou $\bar{d} - 1,77\overline{MR}$;
- quatro de cinco pontos consecutivos estiverem fora do limite de $\bar{d} + 0,89\overline{MR}$ ou $\bar{d} - 0,89\overline{MR}$;
- oito ou mais pontos consecutivos estejam do mesmo lado (acima ou abaixo) da linha central.

A Figura 30 mostra um exemplo de carta de controle dos valores individuais das diferenças.

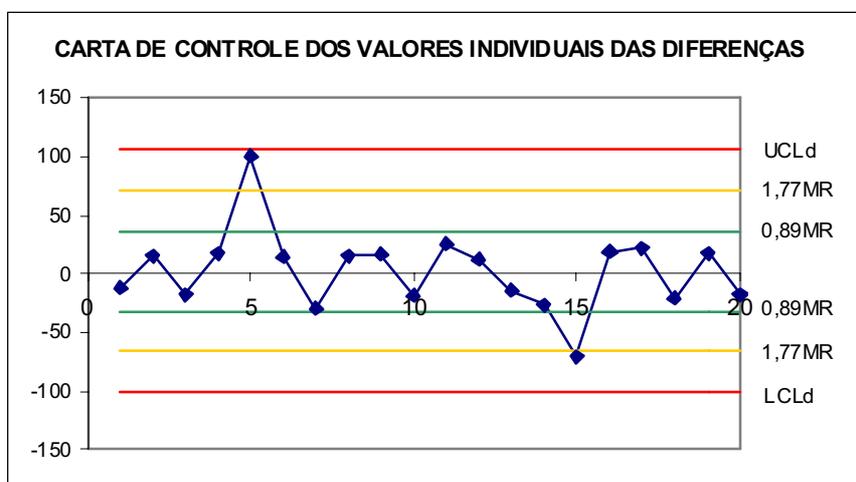


Figura 30. Carta de Controle dos Valores Individuais das Diferenças.

3.4. Analisadores NIR na Indústria do Petróleo

A indústria do petróleo tem se beneficiado grandemente da espectroscopia NIR, especialmente devido às informações espectrais correspondentes às vibrações das ligações C-H. A capacidade da espectroscopia NIR de diferenciar hidrocarbonetos com composições semelhantes pode ser observada por meio do exame das Figuras 31 a 33, que contêm espectros de diferentes hidrocarbonetos parafínicos, iso-parafínicos e aromáticos, respectivamente, coletados no intervalo de 2.000 a 2.500 nm, região espectral na qual a ocorrência das bandas de combinação é a mais comum e bastante utilizada na construção de modelos NIR empregados na previsão de propriedades de hidrocarbonetos derivados do petróleo.

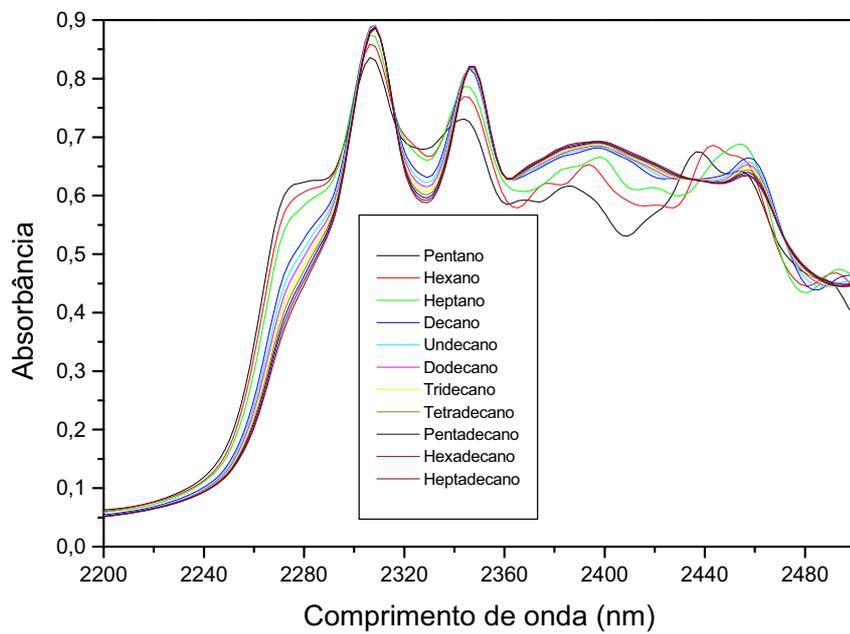


Figura 31. Espectros de diferentes hidrocarbonetos parafínicos. (SACORAGUE, 2004)

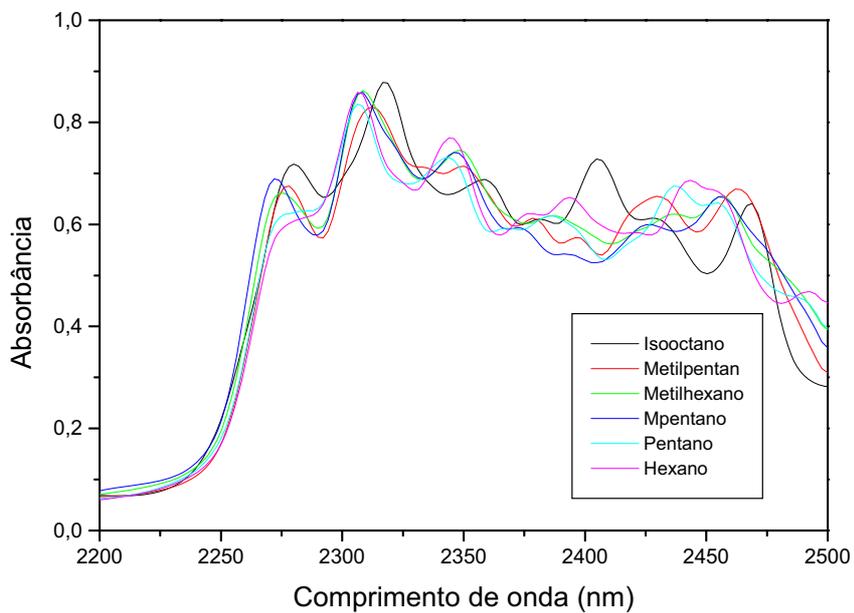


Figura 32. Espectros de diferentes hidrocarbonetos iso-parafínicos. (SACORAGUE, 2004)

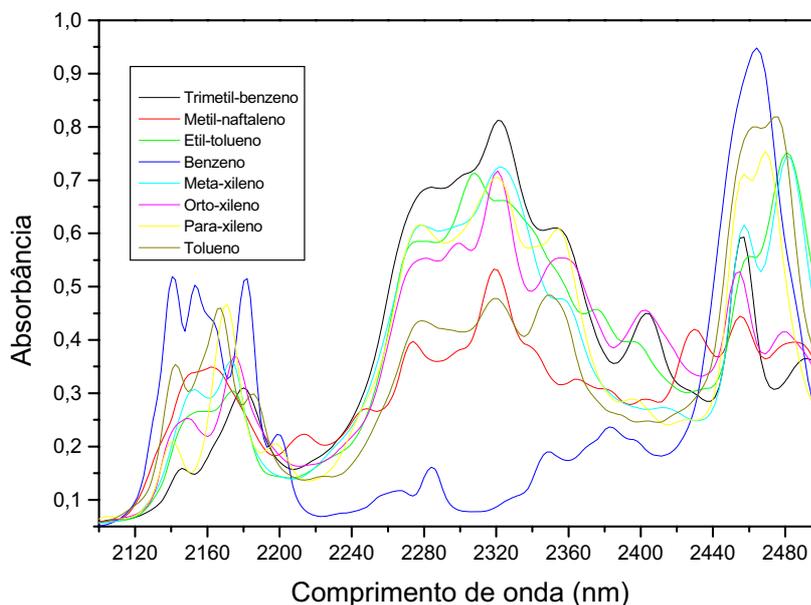


Figura 33. Espectros de diferentes hidrocarbonetos aromáticos. (SACORAGUE, 2004)

A espectroscopia NIR tem sido utilizada para a análise de diversos produtos acabados e correntes intermediárias no refino de petróleo. Por exemplo, para a análise de destilados médios, foram desenvolvidas calibrações para número de cetano, índice de refração, massa específica, percentagem de carbono aromático, percentagem em massa de hidrogênio, percentagem em massa de aromáticos (mono, di e totais) (ZANIER-SZYDLOWSKI et al., 1999).

Muitos artigos já foram escritos sobre a aplicação da espectroscopia NIR para análise de gasolina. Este provavelmente foi o primeiro produto de petróleo a ser analisado através dessa técnica. Foram previstas muitas propriedades como destilação, densidade, pressão de vapor, teor de aromáticos, teor de saturados, octanagem, teor de etanol e teor de MTBE (metil-terc-butil-éter), para aplicações tanto em laboratório como em processo (SWARIN; DRUMM, 1991; GUCHARDI et al., 1998; ZHAOHUI; XINLU, 1992; FODOR et al., 1996). Foram investigados diferentes métodos de calibração multivariada, incluindo técnicas lineares e não lineares, buscando minimizar o erro de previsão dos modelos desenvolvidos (BALABIN et al., 2007; BALABIN; SAFIEVA; LOMAKINA, 2008; BAO; DAI, 2009, MARTINEZ, E. et al., 2008).

A espectroscopia NIR, aliada às técnicas de calibração multivariada, tem sido utilizada também com o propósito de classificação. No trabalho de BALABIN e SAFIEVA (2008), vários métodos (LDA, SIMCA, MLP) foram utilizados para identificar amostras de gasolina conforme a refinaria de procedência e o processo de produção, a partir de espectros NIR obtidos no intervalo de 700 a 1250 nm.

Através de espectros de 83 amostras de óleo diesel, obtidos na faixa de 1.100 a 1.300 nm, FOULK e DESIMAS (1992) desenvolveram calibrações para parâmetros importantes desse produto de petróleo, como o número de cetano, densidade, destilação (temperatura a 90% evaporados) e percentagem de aromáticos. Viscosidade, índice de cetano e densidade foram outras propriedades que forneceram calibrações satisfatórias através da espectroscopia NIR (SIKORA; SALACKI, 1996; LIRA et al., 2010). Um trabalho mais recente (CRAMER et al., 2009) mostrou que a espectroscopia NIR pode ser utilizada para a identificação de óleo diesel de ultra-baixo teor de enxofre (menor que 15 mg/kg de enxofre total), que atende a nova especificação americana, por evidenciar alterações espectrais causadas pelo hidrotreatamento desse produto. A técnica pode ser útil também para detectar adulterações em óleo diesel, como a adição indevida de óleos vegetais ao produto (OLIVEIRA et al., 2007).

O Centro para Química Analítica de Processo (CPAC), da Universidade de Washington, desenvolveu um trabalho para prever as características do querosene de aviação utilizado pela Força Aérea Americana. As propriedades previstas por meio do espectro NIR foram ponto de congelamento e percentagens em volume de aromáticos e saturados, com resultados compatíveis com a reprodutibilidade dos métodos ASTM utilizados como métodos primários (LYSAGHT et al., 1993). Usando um instrumento portátil, que contém um sensor com uma rede de 512 elementos de InGaAs, COOPER et al. (2010) obtiveram espectros de querosene de aviação na faixa de 880 a 1570 nm e puderam prever parâmetros como densidade, percentual de aromáticos, destilação, ponto de congelamento e outros.

A técnica tem obtido sucesso mesmo para produtos pesados como o asfalto. Solubilizando as frações de asfaltenos e maltenos, espectros de absorbância foram obtidos entre 1.200 e 1.400 nm. Utilizando calibração não-linear, foi possível prever o resultado da

penetração, que é um parâmetro de qualidade importante para esse produto, com valores compatíveis com o método ASTM D5 (BLANCO et al., 2000).

Além da previsão de propriedades, alguns trabalhos apresentam o desenvolvimento de calibrações baseadas em espectroscopia NIR para fins qualitativos. Por exemplo, a técnica pôde ser usada para a identificação de produtos de petróleo, uma aplicação importante para a identificação de derramamentos ou de produtos comercializados ilegalmente. Através do espectro NIR na faixa de 1.100 a 2.500 nm, utilizando um conjunto de 372 amostras, foram desenvolvidos modelos capazes de identificar claramente seis diferentes produtos (nafta leve, nafta, querosene, gasóleo leve, gasolina e óleo diesel), de forma rápida e com baixo investimento (CHUNG et al., 1999).

Muitas calibrações desenvolvidas através da espectroscopia NIR têm sido utilizadas em analisadores em linha para a otimização das operações de refino. Um dos usos mais difundidos é o controle de misturas de correntes (blending). Através da previsão das propriedades do produto após mistura, por meio de um analisador NIR, utilizando um sistema de controle adequado, é possível ajustar a vazão de cada corrente de forma otimizada, aumentando significativamente a rentabilidade do processo. Por exemplo, por meio da previsão de propriedades como octanagem, teor de aromáticos e teor de olefinas, é possível produzir gasolina dentro das especificações requeridas, otimizando a rentabilidade, utilizando as proporções adequadas de nafta de destilação, nafta craqueada, nafta de reforma ou outras correntes (ESPINOSA et al., 1995; LAMBERT et al., 1995).

A técnica também é utilizada para a otimização das condições operacionais de cada unidade em tempo real. Um exemplo de aplicação é o controle da severidade do hidrotreatamento de óleo diesel, através da previsão em linha de parâmetros como número de cetano, teor de enxofre e teor de aromáticos. A severidade da unidade de reforma catalítica também pode ser controlada em tempo real, através da previsão da octanagem da gasolina produzida. Por meio da previsão dos teores de aromáticos e olefinas, é possível avaliar as condições do catalisador e as taxas de conversão da unidade de reforma (MAGGARD; CAMPBELL, 1993).

Um dos trabalhos publicados teve como objetivo a caracterização de petróleos através da determinação dos teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, conhecida como

SARA. Dezoito amostras de petróleo, de origens distintas, foram analisadas por cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC) e seus espectros obtidos nos intervalos de 2500 a 25000 nm (região do infravermelho médio) e 1.100 a 2.200 nm (região NIR). Os resultados mostraram que a espectroscopia, tanto no infravermelho médio quanto no NIR, pode prever a composição SARA com a mesma precisão e exatidão do método cromatográfico (ASKE, 2001).

KALLEVIK et al. (2000) caracterizaram emulsões de petróleo por meio da espectroscopia NIR. Foi preparado um planejamento de experimentos, para estudar a mistura ternária: petróleo, Exxsol D-80 (mistura de alcanos/cicloalcanos na faixa C10-C13) e água. Os espectros NIR, obtidos na faixa de 1.100 a 2.250 nm, foram utilizados para prever os teores de água e de Exxsol D-80 nas amostras de petróleo emulsionado.

A caracterização da qualidade de petróleo foi objeto de estudo por HIDAJAT e CHONG (2000). Cento e dez amostras, representando mais de 30 tipos de petróleo, de mais de 12 países diferentes, foram analisadas através da curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV). Os espectros foram obtidos no intervalo de 1.600 a 2.600 nm e forneceram calibrações para a previsão da densidade e das frações de GLP, destilado leve, querosene, óleo diesel e resíduo. O método apresentou a vantagem de ser muito mais rápido que a determinação convencional, mais seguro e apropriado para aplicações em linha.

PASQUINI e BUENO (2007) desenvolveram modelos para a caracterização do petróleo por meio da previsão da curva do Ponto de Ebulição Verdadeiro (PEV) a partir de espectros NIR, comparando resultados obtidos pelo uso de três regiões espectrais diferentes e dois métodos distintos de calibração multivariada (PLS e redes neurais artificiais).

A potencialidade da espectroscopia NIR para a otimização de uma unidade de destilação foi explorada por KIM et al. (2000). Numa refinaria da SK Corporation, na Coreia do Sul, analisadores NIR em linha são utilizados para prever várias propriedades de petróleo e de derivados produzidos. Graças ao desenvolvimento de um sistema de amostragem eficiente e de modelos de calibração precisos, é possível prever a densidade ($^{\circ}$ API) e a curva do ponto de ebulição verdadeiro (PEV) de petróleos, na faixa de destilação de 60 a 565 $^{\circ}$ C. São previstas também propriedades de nafta leve, nafta pesada, querosene e óleo diesel, como densidade, destilação e outras, utilizadas para a otimização do processo de destilação.

Um método automático para analisar petróleo por espectroscopia NIR foi patenteado. O analisador é composto por um espectrofotômetro NIR combinado com um aparelho de destilação comum para analisar as propriedades de cada fração destilada, assim que ela é separada do petróleo. Um sistema de vácuo e um sistema de resfriamento com gelo seco, acoplados ao destilador, permitem a análise de um amplo espectro de derivados, desde frações gasosas (como metano) até destilados com temperatura de ebulição de 565 °C. As calibrações desenvolvidas fornecem a previsão de diversas propriedades de cada fração obtida. O tempo analítico requerido pelo analisador patenteado é de cerca de dois dias, o que representa uma grande vantagem sobre o método convencional de destilação e ensaios por métodos ASTM, que requer um tempo entre uma e duas semanas (CHO et al., 2000).

Uma aplicação interessante, também apresentada na forma de patente, é o uso da espectroscopia NIR para a análise de petróleo em sistemas de produção. O petróleo é analisado logo após sair do poço, de preferência por um analisador em linha, e uma série de propriedades podem ser previstas, como sua composição química, quantidade de gases em solução, teor de água, viscosidade, densidade etc. Tais propriedades são utilizadas para o ajuste das condições operacionais; por exemplo, a informação da quantidade de gás dissolvido pode servir para ajustar a vazão do petróleo, visto que a unidade de separação óleo/gás tem limitações quanto à quantidade de gás que pode ser processada (B. P. CHEMICALS, 1997).

As demandas crescentes da indústria do petróleo têm favorecido o desenvolvimento de analisadores baseados na espectroscopia NIR. Lysaght e outros (LYSAGHT; VAN ZEE; CALLIS, 1991) descreveram o desenvolvimento de um espectrofotômetro portátil, para uso em campo, operando na faixa de 680 a 1050 nm. O instrumento usa uma grade de difração e um detector de rede de silício, acoplado a um computador tipo *laptop*, para análise de hidrocarbonetos. GONZAGA e PASQUINI (2010) construíram um espectrofotômetro de baixo custo, operando na região de 850 a 1050 nm, constituído de uma lâmpada dicróica, um filtro óptico, uma célula de amostra e um policromador no arranjo *Czerny-Turner* com um detector de rede de silício. O instrumento foi usado para determinar propriedades de óleo diesel, como índice de cetano e destilação. Um analisador NIR de processo foi desenvolvido para operar com transmitância e refletância difusa na faixa de 1.000 a 2.500 nm (YE et al., 2008).

O instrumento foi avaliado com bons resultados para a previsão da octanagem RON da gasolina.

3.4.1. Uso de analisadores em áreas potencialmente explosivas

Uma das características evidentes das atividades na indústria do petróleo é a presença constante de riscos. Seja numa plataforma de produção de petróleo, num navio de transporte, numa refinaria ou planta petroquímica ou mesmo num posto de gasolina, existem grandes quantidades de material inflamável, que podem causar graves acidentes.

Equipamentos elétricos instalados nessas áreas precisam ser cuidadosamente projetados para evitar que estes potencializem incêndios ou explosões perigosas.

Esses locais são denominados de “áreas classificadas”. “Área classificada” é a área na qual uma atmosfera explosiva de gás está presente ou é esperada para estar presente em quantidades tais que requeiram precauções especiais para a construção, instalação e utilização de equipamentos (NBR IEC 60079-10-1, 2009).

A presença de equipamentos elétricos ou eletrônicos em áreas com atmosferas explosivas constitui uma das principais fontes de ignição dessas atmosferas (RANGEL JR., 2002). Isto pode ocorrer pelo centelhamento normal, na abertura e fechamento de contatos, ou devido à temperatura elevada atingida pelo mesmo em operação normal ou em falhas.

Podem ainda ocorrer sinistros em função de descargas atmosféricas, eletricidade estática, ou pela operação de instrumentos eletrônicos.

Sabe-se que a energia necessária para causar a inflamação de uma atmosfera explosiva é, em geral, muito pequena. Por exemplo, uma mistura adequada de hidrogênio e ar necessita de apenas 0,02 mJ para inflamar (RANGEL JR., 2005). A quantidade de energia elétrica usual na indústria para fins de acionamento de máquinas, iluminação, controle, automação etc. é muitas vezes superior ao mínimo necessário para provocar incêndios ou explosões (JORDÃO, 2002).

As áreas classificadas são divididas em zonas, baseadas na frequência da ocorrência e duração de uma atmosfera explosiva de gás, como a seguir:

- zona 0: área na qual uma atmosfera explosiva de gás está presente continuamente ou por longos períodos ou frequentemente

- zona 1: área na qual uma atmosfera explosiva de gás é provável de ocorrer em condições normais de operação ocasionalmente

- zona 2: área na qual uma atmosfera explosiva de gás não é provável de ocorrer em condições normais de operação, mas, se ocorrer, irá persistir somente por um curto período

Além da divisão em zonas, as áreas também são classificadas em grupos, conforme a energia de ignição dos materiais presentes:

- grupo I: mineração subterrânea. Materiais: metano e pó de carvão;

- grupo IIA: instalações de superfície onde pode existir perigo devido à presença de substâncias do grupo do propano. Materiais: acetona, acetaldeído, monóxido de carbono, álcool, amônia, benzeno, benzol, butano, gasolina, hexano, metano, nafta, gás natural, propano, vapores de vernizes.

- grupo IIB: instalações de superfície onde pode existir perigo devido ao grupo do etileno. Materiais: acroleína, óxido de eteno, butadieno, óxido de propileno, ciclopropano, éter etílico, etileno, sulfeto de hidrogênio.

- grupo IIC: instalações de superfície onde pode existir perigo devido aos grupos do hidrogênio e acetileno. Materiais: acetileno, hidrogênio e dissulfeto de carbono.

Outra classificação se refere à classe de temperatura. As classes de temperatura identificam a máxima temperatura de superfície que uma parte qualquer de um equipamento pode atingir em operação normal ou em sobrecarga. Essas temperaturas devem ser menores que a temperatura de ignição dos gases e vapores do meio circundante ao equipamento. (NBR IEC 60079-0, 2008). As classes de temperatura são as seguintes (temperaturas máximas entre parênteses) : T1 (450 °C), T2 (300 °C), T3 (200 °C), T4 (135 °C), T5 (100 °C), T6 (85 °C).

Várias técnicas são utilizadas na construção de equipamentos para operar em áreas classificadas, garantindo assim sua segurança. Cada técnica é coberta por uma norma específica. As técnicas mais utilizadas para analisadores de processo são as seguintes:

- Equipamentos à prova de explosão (Ex d) (NBR IEC 60079-1, 2007): são equipamentos alojados num invólucro suficientemente resistente e vedado para confinar uma eventual explosão em seu interior, impedindo que a mesma se propague e provoque a ignição de uma mistura explosiva existente na área exterior. Isto implica uma construção

robusta, com tampas com roscas ou parafusadas. Um flange de escape de gases alivia a pressão interna, resfriando os gases da combustão antes que atinjam o ambiente exterior. Além dos invólucros serem caros e pesados, essa técnica apresenta elevados custos de instalação.

- Equipamentos de Segurança Intrínseca (Ex i) (NBR IEC 60079-11, 2006): São aqueles que, em condições normais (isto é, abertura e fechamento do circuito) ou anormais (curto circuito), não liberam energia suficiente para inflamar a atmosfera explosiva. Os equipamentos elétricos de segurança intrínseca são classificados em duas categorias: “ia” – estes são projetados de tal forma que são incapazes de causar uma ignição em operação normal ou em caso da ocorrência de até duas falhas simultâneas quaisquer – e “ib” – são incapazes de causar uma ignição em operação normal ou em caso da ocorrência de uma falha qualquer. Aplica-se a analisadores de baixo consumo de energia, como analisadores de pH, condutividade e oxigênio dissolvido.

- Equipamentos Pressurizados (Ex p) (NBR IEC 60079-2, 2009): são os equipamentos alojados em invólucros pressurizados, de modo a evitar a penetração de gases ou vapores inflamáveis que possam existir no ambiente. Normalmente a pressurização é feita com ar, que deve ser limpo e isento de materiais inflamáveis. Se existir a possibilidade de vazamento de um produto inflamável no interior do invólucro (como uma amostra a ser analisada), então pode ser adotada, além da pressurização, uma purga com ar para diluição contínua do ar interior do invólucro visando garantir que, no caso de um vazamento, não haja risco de explosão.

São definidos três tipos de pressurização com purga, que reduz a classificação no interior do invólucro pressurizado de:

- zona 1 para não classificada: purga X
- zona 1 para zona 2: purga Y
- zona 2 para não classificada: purga Z

Esse é o tipo de proteção mais comum para analisadores de processo, visto que a maioria destes não podem ser classificados como de segurança intrínseca e o sistema pressurizado é consideravelmente mais barato que o sistema à prova de explosão.

Além da proteção contra riscos de explosão, os equipamentos devem ser protegidos contra penetração, evitando ser danificados por intempéries ou provocar acidentes pelo contato de uma pessoa com suas partes internas.

A proteção contra penetração (NBR IEC 60529, 2005) classifica os equipamentos com dois algarismos. O primeiro algarismo indica o grau de proteção contra penetração de corpos sólidos; os testes são realizados com esferas e por isso o tamanho dos objetos é especificado pelo diâmetro. O segundo algarismo refere-se à penetração de água, em condições padronizadas estabelecidas pela norma. A Tabela 3 apresenta os graus de proteção contra penetração.

Tabela 3. Graus de proteção contra penetração (NBR IEC 60529, 2005).

Grau de proteção (IP)	Proteção contra penetração de sólidos	Proteção contra penetração de água
0	Sem proteção	Sem proteção
1	Objetos com diâmetro maior que 50 mm	Pingos verticais
2	Objetos com diâmetro maior que 12 mm	Pingos 75° a 90°
3	Objetos com diâmetro maior que 2,5 mm	Aspersão de água
4	Objetos com diâmetro maior que 1 mm	Projeção de água
5	Proteção contra poeira	Jato de água
6	À prova de poeira	Mar revolto
7	-	Imersão
8	-	Imersão longa

Um equipamento que apresenta proteção contra penetração IP 65, por exemplo, deve resistir à entrada de poeira e jatos de água.

3.5. Produção e Qualidade de Gasolina e Querosene de Aviação

3.5.1. Produção de Gasolina

O refino do petróleo é caracterizado por uma série de processos através dos quais o petróleo é convertido em produtos comerciais, de acordo com as quantidades e qualidades exigidas pelo mercado.

A Figura 34 mostra um diagrama de uma refinaria moderna, com suas diversas unidades para separação, conversão e acabamento, ou tratamento final, dos produtos.

Os principais processos de separação envolvidos numa refinaria são a destilação atmosférica e a destilação a vácuo. Os processos de conversão mais utilizados são o craqueamento catalítico, o coqueamento retardado, a reforma catalítica e a alcoilação. Dentre os processos de tratamento, podemos destacar o MEROX (extração cáustica de mercaptanas presentes nos derivados), o tratamento com DEA (dietilenoamina), para remoção de H_2S , e o hidrotreatamento, para remoção de contaminantes sulfurados por meio da reação com hidrogênio.

A unidade de destilação é o coração da refinaria e envolve uma das operações mais complexas da atividade de refino. Seus produtos principais são o gás combustível, as naftas leve e pesada, o querosene, os gasóleos leve e pesado e o resíduo atmosférico. As Figuras 35 e 36 mostram esquematicamente unidades de destilação atmosférica e a vácuo, respectivamente.

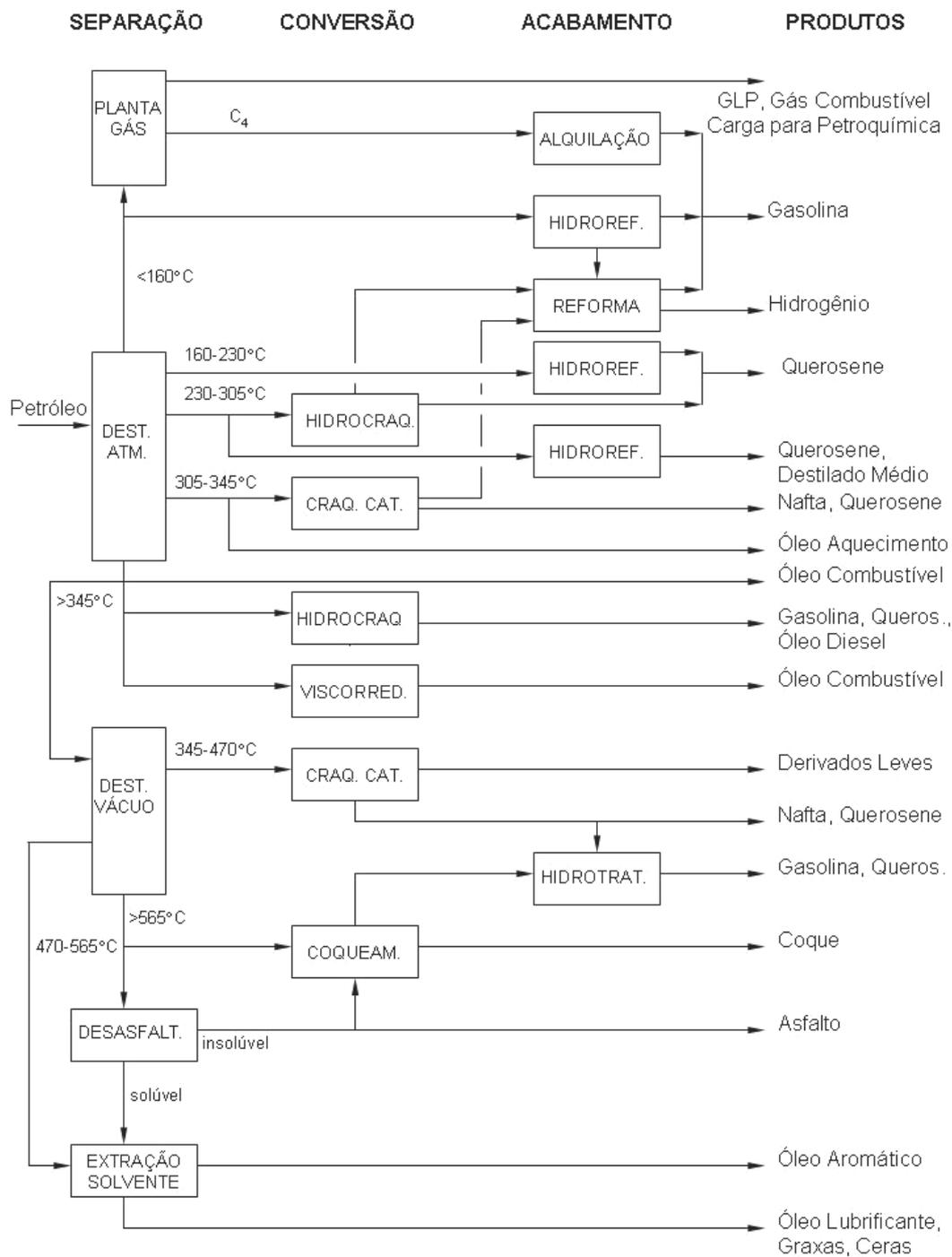


Figura 34. Diagrama esquemático de uma refinaria de petróleo. (adaptada de SPEIGHT, 1998)

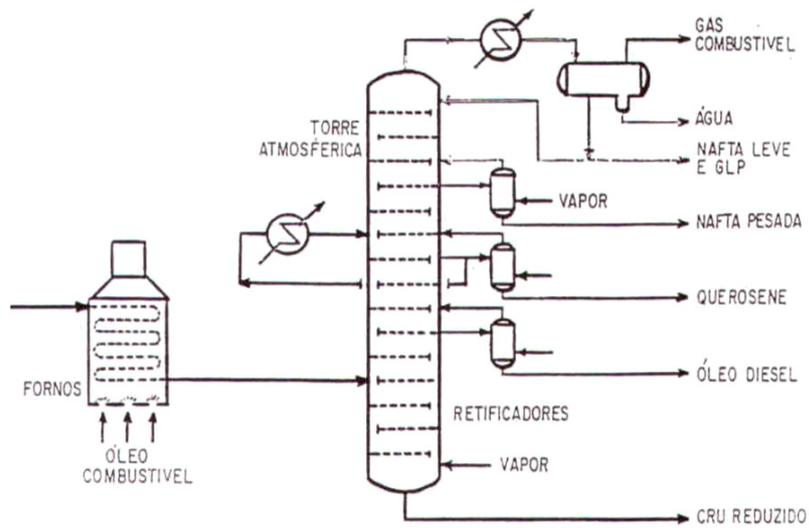


Figura 35. Diagrama de uma unidade de destilação atmosférica. (adaptada de SPEIGHT, 1998)

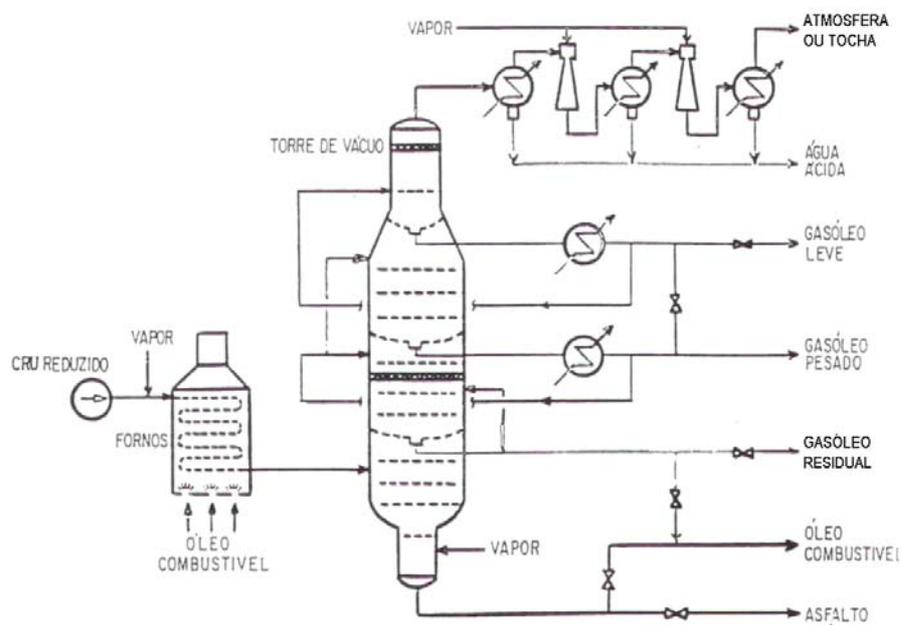


Figura 36. Diagrama de uma unidade de destilação a vácuo. (adaptada de SPEIGHT, 1998)

Cada um desses produtos intermediários tem especificações baseadas em suas propriedades físico-químicas, como pressão de vapor, ponto de fulgor, ponto de fluidez etc.

A gasolina é obtida através da mistura de vários produtos intermediários, que inclui, principalmente nafta leve de destilação direta, nafta craqueada, nafta alquilada, nafta de reforma e butano.

Um sistema de mistura em linha (*blending*) para produção de gasolina é apresentado na Figura 37. Na figura, cada componente intermediário é armazenado em um tanque, mas podem ser usadas correntes vindas diretamente das plantas de produção. Cada componente é transferido ao tanque final de gasolina através de uma linha comum ou um misturador estático por chicanas. A vazão de cada componente é ajustada por meio de um controlador de vazão, atuado por um controlador mestre. Analisadores de processo avaliam a qualidade do produto após a mistura e enviam informações ao controlador mestre. Este, por sua vez, ajusta as vazões de cada componente, em tempo real, de forma a obter gasolina com a qualidade desejada e menor custo.

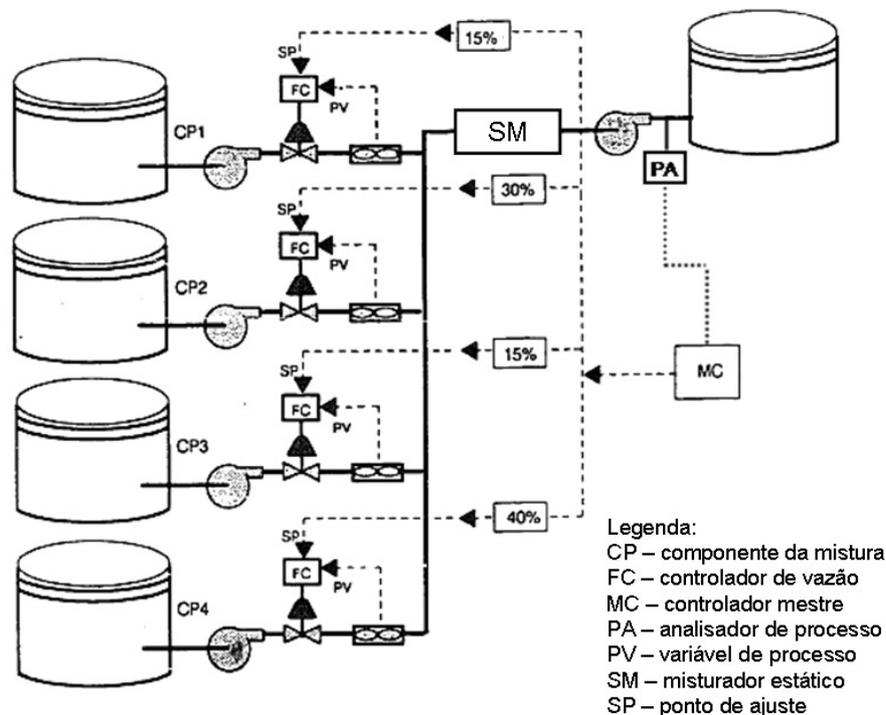


Figura 37. Diagrama de um sistema de mistura para produção de gasolina. (adaptada de EARLY JR. ,1990)

3.5.2. Qualidade de Gasolina

A especificação técnica da gasolina comercializada no Brasil é definida pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Os documentos que descrevem a especificação da gasolina são Lei Federal 10.203 de 22/02/2001 (exceto parágrafo primeiro do artigo 9, alterado pela lei federal 10464 de 24/05/2002), Portaria ANP nº 309 de 27 de dezembro de 2001, Regulamento Técnico ANP nº 05/2001, Resolução CIMA (MAPA) nº 37 de 27 de junho de 2007, em vigor a partir de 01/07/2007 e Resolução CIMA (MAPA) nº 01 de 11 de janeiro de 2010, em vigor a partir de 01/02/2010. A Tabela 4 apresenta a especificação da gasolina comercializada no Brasil.

Tabela 4. Especificação da gasolina brasileira.

Ensaio	Ensaio		Metodo(s)		Limites	
	Característica	Unidade	nacional	estrangeiro	min.	máx.
Aditivos [b]	-	-	-	-	-	-
Aspecto [c]	-	-	visual	visual	-	-
Benzeno [e]	-	% volume	-	ASTM D3606/ D5443/ D6277	-	-
Chumbo [f]	-	gPb/l	-	ASTM D3237	-	0,005
Cor [g]	-	-	visual	visual	-	-
Corrosividade ao cobre a 50°C, 3h	-	-	NBR 14359	ASTM D130	-	1
	10% evaporado	°C	NBR9619	ASTM D86	-	65
	50% evaporado	°C	NBR9619	ASTM D86	-	120
	90% evaporado	°C	NBR9619	ASTM D86	155	190
	ponto final de ebulição (PFE)	°C	NBR9619	ASTM D86	-	220
Destilação [h]	resíduo	% volume	NBR9619	ASTM D86	-	2
Enxofre [e]	-	% massa	NBR 6563/ NBR 14533	ASTM D1266/ D3120/ D4294/ D2622/ D5453	-	-
Etanol anidro [f]	-	% volume	NBR 13992	-	-	1
Goma atual lavada	-	mg/100 ml	NBR 14525	ASTM D381	-	5
	aromáticos [e]	% volume	MB 424	ASTM D1319	-	-
	olefínicos [e]	% volume	MB 424	ASTM D1319	-	-
Índice Anti-detonante IAD=(MON+RON)/2 [j]	-	-	MB 457	ASTM D2699/ D2700	87	-
Massa Específica a 20 °C	-	kg/m³	NBR 7148/ NBR 14065	ASTM D1298/ D4052	anotar	anotar
Número de octano motor - MON [j]	-	-	MB 457	ASTM D2700	82	-
Período de indução a 100 °C [k] [l]	-	min	NBR 14478	ASTM D525	-	-
Pressão de vapor a 37,8 °C [m]	-	kPa	NBR 4149/ NBR 14156	ASTM D4953/ D5190/ D5191/ D5482	45	62

Tabela 5. Especificação da gasolina brasileira (continuação).

[a] Gasolina gerada pelo produtor ou importada sem componente oxigenado. Todos os limites especificados são valores absolutos de acordo com a norma ASTM E-29.

[b] Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.

[c] Límpido e isento de impurezas.

[d] A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no método NBR 7148 ou ASTM D 1298

[e] Os teores máximos de Benzeno, Enxofre, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos para a Gasolina A são limitados em função do teor de Etanol Anidro estabelecido para a gasolina C:

% etanol vigente	aromáticos	olefinas	benzeno	enxofre
E20	55,6	37,0	1,20	0,12
E21	56,3	37,5	1,25	0,13
E22	57,0	38,0	1,27	0,13
E23	57,7	38,5	1,28	0,13
E24	58,4	39,0	1,30	0,13
E25	59,2	39,5	1,32	0,13

[f] Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.

[g] De incolor a amarelada, isenta de corante.

[h] No intuito de coibir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior à 155 °C para a gasolina A

[i] Fica permitida alternativamente a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios MB424 e ASTM D1319.

[j] Os ensaios de octanagem MON e RON deverão ser realizados com a adição de etanol anidro à gasolina A, no teor de um ponto percentual abaixo do valor em vigor estabelecido para a gasolina C.

[k] O ensaio de Período de Indução deverá ser realizado após a adição de etanol anidro à gasolina A, no teor de um ponto percentual acima do valor em vigor.

[l] O ensaio de Período de Indução só deve ser interrompido após 720 minutos, quando aplicável, em pelo menos 20% das bateladas comercializadas. Neste caso, e se interrompido antes do final, deverá ser reportado o valor de 720 minutos.

[m] Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.

A seguir são descritos os principais parâmetros de qualidade da gasolina, que podem ser medidos por analisadores em linha num sistema de mistura em linha.

3.5.2.1. Destilação

A faixa de destilação é uma medida da tendência à vaporização de um combustível. A destilação é determinada através do método ASTM D86 (2010). A amostra é destilada num sistema composto por um balão de destilação, um condensador com sistema de refrigeração, um suporte para o balão de destilação, uma fonte de aquecimento, um dispositivo para medição de temperatura e uma proveta para coleta do destilado. A amostra é primeiramente classificada em um de quatro grupos, conforme sua composição, pressão de vapor e pontos inicial e final de ebulição esperados. As variáveis operacionais do ensaio são definidas conforme o grupo. Um volume de 100 mL da amostra é destilado nas condições estabelecidas no método, à pressão atmosférica. São feitas leituras sistemáticas da temperatura do vapor e volume do condensado. Ao final da destilação, as temperaturas observadas são corrigidas conforme a pressão barométrica. Os resultados do ensaio são geralmente expressos como percentual evaporado ou recuperado versus a temperatura correspondente, na forma gráfica ou como tabela.

As temperaturas nas quais 10, 50 e 90% do combustível são evaporados definem a volatilidade da gasolina. A temperatura relativa ao 10% evaporado deve ser baixa o suficiente para permitir a partida a frio e alta o bastante para evitar o fenômeno “vapor lock”. A temperatura relativa ao 50% evaporado deve ser baixa a ponto de permitir um bom aquecimento do motor e dirigibilidade em tempo frio, mas também alta o suficiente para evitar o fenômeno “vapor lock”. As temperaturas relativas ao 90% evaporado e ponto final de ebulição devem ser baixas para evitar depósitos na câmara de combustão, pistão e velas e diluição do óleo de motor (PARKASH, 2009).

3.5.2.2. Aromáticos, Olefinas e Saturados

Aromáticos são hidrocarbonetos reativos que contribuem para a formação de ozônio na atmosfera. Os aromáticos da gasolina são provenientes principalmente das unidades de reforma catalítica e craqueamento catalítico fluido. O controle do teor de aromáticos na gasolina e da sua faixa de destilação são essenciais para a redução das emissões veiculares. Os aromáticos são oxidados, formando grandes moléculas condensáveis que tendem a aumentar os depósitos na câmara de combustão e também o material particulado na exaustão.

As olefinas são um contribuinte importante para a formação de fumaça. Elas reagem com óxidos de nitrogênio na presença da luz solar para formar ozônio. A principal fonte de olefinas da gasolina é a nafta proveniente do craqueamento catalítico.

Os saturados são as espécies mais quimicamente estáveis da gasolina.

A determinação dos hidrocarbonetos aromáticos, olefínicos e saturados é realizada através da norma PETROBRAS N-2377 (2006) por cromatografia gasosa. A amostra é injetada em uma coluna capilar de alta resolução de sílica fundida de metilsilicone que separa os componentes por ponto de ebulição. Os sinais do detector de ionização por chama de hidrogênio são enviados a um equipamento capaz de armazenar e processar os dados. Os picos são identificados pelos seus tempos de retenção e as concentrações individuais ou em grupo de hidrocarbonetos são obtidas pelo somatório de seus elementos, levando-se em consideração o número de átomos de carbono e sua classificação química.

3.5.2.3. Benzeno

O benzeno é um agente carcinogênico bem conhecido. A exposição ao benzeno pode ocorrer durante o abastecimento em um posto de combustível, ou em refinarias ou plantas petroquímicas. Visto ser o aromático mais leve, está sempre presente como emissão evaporativa. De fato, a maior parte do benzeno presente no ar ambiente resulta de emissões automotivas. A principal fonte de benzeno na gasolina é a nafta de reforma, seguida pela nafta craqueada.

A norma utilizada para a determinação de benzeno em gasolina é a ASTM D3606 (2010). Um padrão externo, metiletilcetona, é adicionado à amostra, que é introduzida num

cromatógrafo a gás equipado com duas colunas conectadas em série. A amostra passa primeiro por uma coluna recheada com uma fase apolar, como dimetilpolisiloxano, que separa os componentes de acordo com o ponto de ebulição. Após a eluição do octano, o fluxo através da coluna apolar é revertido, eliminando componentes mais pesados que o octano. O octano e componentes mais leves são direcionados então para uma coluna recheada com uma fase altamente polar, como o 1,2,3 tricianoetoxi propano, que separa compostos aromáticos e não aromáticos. Os componentes eluídos são detectados por um detector de condutividade térmica. A resposta do detector é registrada, as áreas são determinadas e a concentração de cada componente é calculada em relação ao padrão interno.

3.5.2.4. Enxofre

O enxofre presente na gasolina é oxidado a dióxido de enxofre no processo de combustão. A combustão completa ocorre no catalisador, onde o enxofre acaba competindo por sítios ativos que poderiam ser utilizados para converter hidrocarbonetos, monóxido de carbono ou monóxido de nitrogênio. Isso implica em aumento das emissões de poluentes, bem como decréscimo da vida útil dos catalisadores (TOTTEN et al., 2003).

O enxofre total pode ser determinado pelo método ASTM D4294 (2010). Esse método faz uso da técnica de Espectrometria de Fluorescência de Raios-X. A amostra é colocada sob um feixe de um tubo de raios-X. A radiação resultante, emitida por excitação, é medida através da linha $K\alpha$ do enxofre em 2,3 keV e comparada com as obtidas por padrões para se obter a concentração de enxofre total.

3.5.2.5. Massa Específica

A massa específica é uma propriedade física fundamental que pode ser usada em conjunto com outras propriedades para caracterizar derivados de petróleo. A determinação da massa específica é necessária para a conversão de volumes medidos à certas temperaturas para volumes à temperatura padrão de 15°C.

A massa específica pode ser determinada através do método ASTM D4052 (2009). Esse método utiliza um densímetro digital, que consiste de um tubo oscilante em formato U e

um sistema para excitação, leitura da frequência e exibição dos dados. Um pequeno volume (aproximadamente 1 a 2 mL) da amostra líquida é introduzido no tubo oscilante e a alteração na frequência de oscilação causada pela mudança de massa no tubo é usada em conjunto com dados de calibração para a determinação da massa específica.

3.5.2.6. Octanagem

A octanagem é uma medida relativa da tendência à detonação, ou seja a auto ignição de um combustível em um motor de combustão interna por ignição por centelha. Num ciclo normal, a mistura ar-combustível sofre ignição no final na etapa de compressão por um dispositivo de centelhamento. Se o combustível tiver baixa octanagem, ele pode entrar em ignição espontaneamente durante a compressão devido ao aumento de temperatura por compressão adiabática ou devido à existência de pontos quentes no motor. Esse tipo de ignição, que ocorre com combustíveis com alta concentração de alcanos normais, pode danificar rapidamente o motor. A eficiência de um motor é diretamente proporcional à sua taxa de compressão; quanto maior a taxa de compressão, melhor o desempenho em potência. Motores de alta taxa de compressão exigem combustível com elevada octanagem. Os métodos para a determinação de octanagem utilizam como referência misturas de dois hidrocarbonetos puros: normal heptano e isoctano (2,2,4 trimetilpentano). O normal heptano tem baixa resistência à detonação e recebe, por definição o valor zero para octanagem. Isoctano tem alta resistência à detonação e, assim, recebe o valor 100 para octanagem. Para medir a octanagem de um combustível, utiliza-se um motor padrão descrito pela ASTM, de apenas um cilindro com taxa de compressão variável. O motor é operado com o combustível em teste a 900 rotações por minuto e a taxa de compressão é alterada até a detonação. A seguir, o combustível é substituído por misturas de normal heptano e isoctano em várias proporções e o teste é repetido até que seja encontrada uma mistura com características de detonação parecidas com o combustível em teste. A percentagem em volume de isoctano nessa mistura é a octanagem do combustível. A ASTM descreve dois métodos diferentes para essa determinação: ASTM D2699 descreve o RON, executado a 600 rotações por minuto, com temperatura de entrada de ar entre 20 a 52 °C. No método D2700 (MON), o

teste é executado a 900 rotações por minuto, com temperatura de entrada de ar igual a 38 °C.

3.5.2.7. Pressão de vapor

Um motor a gasolina precisa de um combustível suficientemente volátil para permitir facilmente a formação da mistura ar-vapor necessária à combustão. Se o combustível vaporizar demais, ele não será deslocado até o motor e causará o chamado “vapor lock”, que é a ocorrência de uma bolsa de combustível vaporizado entre o tanque de combustível e o carburador ou sistema de injeção. Por outro lado, se não for suficientemente volátil, o combustível poderá não evaporar e a combustão não ocorrerá. As especificações relacionadas a esses parâmetros de qualidade são a pressão de vapor e a destilação. A especificação da PVR é função das condições ambientais da região onde o combustível é utilizado, sendo maior durante os meses de outono e inverno e menor na primavera e verão. A PVR pode ser ajustada na refinaria através da adição de componentes voláteis como butano, nafta leve estabilizada ou isômeros em sistemas de mistura de gasolina.

A pressão de vapor da gasolina pode ser determinada através do método D5191 (2010). Um volume conhecido da amostra resfriada e saturada com ar é introduzido numa câmara de ensaio sob vácuo e temperatura controlada ou numa câmara de ensaio com pistão móvel que causa uma expansão volumétrica de 5 vezes o volume da amostra introduzida. Após a introdução da amostra, permite-se o equilíbrio da temperatura da amostra em 37,8°C (100°F). O resultante aumento da pressão na câmara é medido por meio de um transdutor de pressão.

3.5.3. Produção de Querosene de Aviação (QAV-1)

O querosene de aviação (QAV-1) é produzido quase que exclusivamente da fração de querosene da destilação do petróleo na faixa de pontos de ebulição entre 204 °C (10% destilado) e 288-300 °C (ponto final de ebulição) (TOTTEN et al., 2003).

Para evitar certos efeitos indesejados, o querosene proveniente da torre de destilação é tratado para remover compostos sulfurados, nitrogenados e oxigenados. Três tratamentos destacam-se nesse sentido: o Bender, o Merox e o hidrotratamento.

O tratamento Bender converte mercaptanas em dissulfetos, num reator que contém catalisador a base de chumbo, onde ocorrem reações em meio alcalino com adição de ar e enxofre. No tratamento Merox, o objetivo é o mesmo do Bender, mas o catalisador é à base de quelato metálico. O hidrotratamento promove reações dos compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e olefinas com hidrogênio por meio de um catalisador sob condições de altas temperaturas e pressões. Os gases produzidos, predominantemente o gás sulfídrico, são eliminados numa torre retificadora.

3.5.4. Qualidade de Querosene de Aviação (QAV-1)

O querosene de aviação é um dos produtos mais nobres de uma refinaria e precisa atender uma longa lista de requisitos de especificação. Estes incluem características relativas à aparência, composição, volatilidade, fluidez, combustão, corrosão, estabilidade, contaminantes, condutividade, lubricidade e concentração de aditivos. As Tabelas 5 e 6 apresentam os parâmetros de especificação do querosene de aviação. Para atender tais especificações, é importante fazer uma seleção correta do petróleo e hidrotratar o produto.

Dois dos parâmetros mais importantes para o acompanhamento da produção de querosene de aviação são a densidade e o ponto de congelamento. O ponto de congelamento, por exemplo, precisa ser acompanhado com frequência, pois este é um limitante do ponto final de destilação desse produto. A seguir são descritos os métodos usados para a determinação dessas propriedades.

Tabela 6. Especificação do Querosene de Aviação (QAV-1).

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODOS	
			ABNT NBR	ASTM
APARÊNCIA				
Aspecto	-	claro, límpido e isento de água não dissolvida e material sólido à temperatura ambiente	Visual	Visual D4176 (Procedimento 1)
Cor (2)	-	Anotar	14921 -	D156 D6045
Partículas contaminantes, máx. (3)	mg/L	1,0	-	D5452
COMPOSIÇÃO				
Acidez total, máx.	mg KOH/g	0,015	-	D3242
Aromáticos, máx. ou	% volume	25,0	14932	D1319
Aromáticos totais, máx. (4)	% volume	26,5	-	D6379
Enxofre total, máx.	% massa	0,30	6563 - 14533 -	D1266 D2622 D4294 D5453
Enxofre mercaptídico, máx. ou,	% massa	0,0030	6298	D3227
Ensaio Doctor (5)	-	negativo	14642	D4952
Componentes na expedição da refinaria produtora (6)				
Fração hidroprocessada	% volume	anotar	-	-
Fração severamente hidroprocessada	% volume	anotar	-	-
VOLATILIDADE				
Destilação (7)	°C		9619	D86
P.I.E. (Ponto Inicial de Ebulição)		anotar		
10% vol. recuperados, máx.		205,0		
50% vol. recuperados		anotar		
90% vol. recuperados		anotar		
P.F.E. (Ponto Final de Ebulição), máx.		300,0		
Resíduo, máx.	% volume	1,5		
Perda, máx.	% volume	1,5		
Ponto de fulgor, mín.	°C	40,0 ou 38,0	7974 -	D56 D3828
Massa específica a 20°C (8)	kg/m ³	771,3 - 836,6	7148 14065	D1298 D4052
FLUIDEZ				
Ponto de congelamento, máx	°C	- 47	7975 - - -	D2386 (9) D5972 D7153 D7154
Viscosidade a -20°C, máx.	mm ² /s	8,0	10441	D445

Tabela 7. Especificação do Querosene de Aviação (QAV-1). (continuação)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE	MÉTODOS	
			ABNT NBR	ASTM
COMBUSTÃO				
Poder calorífico inferior, mín.	MJ/kg	42,80	-	D4529 D3338 D4809
Ponto de fuligem, mín. ou Ponto de fuligem, mín. e Naftalenos, máx.	mm mm % volume	25,0 19,0 3,00	11909 - -	D1322 - D1840
CORROSÃO				
Corrosividade à prata, máx.		1	-	(10)
Corrosividade ao cobre (2h a 100°C), máx.		1	14359	D130
ESTABILIDADE				
Estabilidade térmica a 260°C (11)			-	D3241
queda de pressão no filtro, máx.	mm Hg	25,0	-	-
depósito no tubo (visual)	-	< 3 (não poderá ter depósito de cor anormal ou de pavão)	-	-
CONTAMINANTES				
Goma atual, máx. (12)	mg/100 mL	7	14525	D381
Índice de separação de água, MSEP (13)			-	D3948
com dissipador de cargas estáticas, mín.	-	70		
sem dissipador de cargas estáticas, mín.	-	85		
CONDUTIVIDADE				
Condutividade elétrica (14)	pS/m	50 - 600	-	D2624
LUBRICIDADE				
Lubricidade, BOCLE máx. (15)	mm	0,85	-	D5001
ADITIVOS (16)				
Antioxidante (17)	mg/L	17,0 - 24,0	-	-
Desativador de metal, máx. (18)	mg/L	5,7	-	-
Dissipador de cargas estáticas, máx. (19)	mg/L	5,0	-	-
Inibidor de formação de gelo (20)	% volume	0,10 - 0,15	-	-
Detector de vazamentos, máx. (21)	mg/kg	1,0	-	-
Melhorador da lubricidade		(22)	-	-

3.5.4.1. Massa Específica

A massa específica do combustível de aviação é importante para cálculos de capacidade de carga, visto que existem limitações de massa e volume, que variam conforme o tipo de avião e padrão de vôo. Visto que normalmente não é possível fornecer um combustível especial de massa específica controlada para um determinado vôo, os planos de vôo devem ser ajustados para incluir a variável massa específica (RAND, 2003) A massa específica também é um indicativo de seu poder calorífico (WAUQUIER, FAVENNEC, 2001).

A massa específica pode ser determinada através do método ASTM D4052 (2009) (veja seção 3.5.2.5).

3.5.4.2. Ponto de Congelamento

O ponto de congelamento é uma propriedade importante do combustível de aviação para garantir o seu fluxo ao motor do avião durante longos períodos a elevadas altitudes. As parafinas normais existentes nesse combustível têm baixa solubilidade e rapidamente se depositam como cristais quando ocorre uma queda de temperatura. Assim, a especificação de ponto de congelamento evita que hidrocarbonetos se solidifiquem e venham a bloquear linhas, filtros, bicos etc (RAND, 2003).

O ponto de congelamento do QAV-1 pode ser determinado pela norma D7153 (2010). O ensaio é conduzido através de um aparelho que contém uma célula de teste com dispositivo microprocessado capaz de resfriar e aquecer a amostra, fonte de laser e detectores ópticos para registrar o desaparecimento de cristais e um dispositivo para medição de temperatura. A amostra é resfriada a uma velocidade de $10 \pm 5^\circ\text{C}/\text{min}$, sendo continuamente iluminada por uma fonte de laser. A amostra é monitorada todo o tempo por detectores ópticos quanto ao aparecimento de cristais de hidrocarbonetos. Quando os cristais são detectados por ambos detectores, a amostra é então aquecida a uma velocidade de $3 \pm 0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Quando a opacidade da amostra desaparece, a amostra é então aquecida a uma velocidade de $12 \pm 1^\circ\text{C}/\text{min}$, até que o último cristal de hidrocarboneto retorne à fase líquida. A temperatura da amostra na qual o último cristal de hidrocarboneto retorna à fase líquida é registrada como ponto de congelamento.

4. Parte Experimental

Conforme mencionado anteriormente, os objetivos deste trabalho foram atingidos por meio da execução das seguintes etapas, que serão descritas a seguir:

- Construção de um espectrofotômetro de bancada: Um espectrofotômetro NIR de laboratório foi montado, utilizando uma fonte de radiação infravermelha, um dispositivo seletor de comprimento de onda, um suporte com célula para amostras líquidas e um detector.

- Adequação do espectrofotômetro de bancada para uso em processo: o espectrofotômetro de bancada foi adequado para ser instalado em uma unidade industrial, visando sua utilização como analisador de processo.

- Instalação e avaliação do analisador de processo na refinaria: O analisador de processo foi transportado até a refinaria Henrique Lage (REVAP), em São José dos Campos, e instalado no interior de uma casa de analisadores com ar condicionado, já existente.

4.1. Construção de um espectrofotômetro de bancada

Um protótipo de um espectrofotômetro NIR de bancada foi construído por GIACHERO (2009). O instrumento foi configurado com um policromador num arranjo *Czerny-Turner*, composto por uma fonte de radiação, um filtro de silício, lentes de colimação e focalização, uma célula de transmitância, um obturador, uma fenda de entrada, dois espelhos esféricos, uma grade de difração e um detector NIR. O instrumento foi montado num suporte de alumínio anodizado construído localmente. As Figuras 38 e 39 apresentam um diagrama esquemático e uma foto, respectivamente, da montagem do protótipo do espectrofotômetro.

O protótipo foi avaliado quanto aos seguintes parâmetros: exatidão do comprimento de onda, resolução, linearidade fotométrica e estabilidade. Foram desenvolvidos modelos preliminares com bons resultados para a previsão de índice de cetano e destilação de óleo diesel.

Nesse protótipo, os espectros de absorção eram obtidos por meio de tarefas não automatizadas, que envolviam, por exemplo, o bloqueio da fenda para obtenção dos sinais

de escuro, remoção da célula para os sinais de referência e limpeza e alimentação da célula com a amostra para obter os espectros de absorção.

A partir desse protótipo, foi construído um espectrofotômetro NIR de bancada, com o objetivo de utilizá-lo como analisador de processo para a determinação de propriedades de derivados de petróleo. Para esse fim, o protótipo precisou ser adequado visando operação totalmente automatizada, sem necessidade de interferência humana. Foram necessários ajustes como os descritos abaixo:

- substituição da célula de amostra por outra construída na UNICAMP visando conferir resistência à pressão da linha do processo

- introdução de uma célula de referência idêntica à célula de amostra montada num posicionador automático, para permitir a obtenção dos sinais de referência

- introdução de um obturador, para efetuar o bloqueio da fenda de entrada, para a obtenção dos sinais de escuro

- desenvolvimento de um programa de computador para a operação automatizada do espectrofotômetro

A Figura 40 apresenta o diagrama de montagem do espectrofotômetro e as Figuras 41 e 42 apresentam fotografias do instrumento montado.

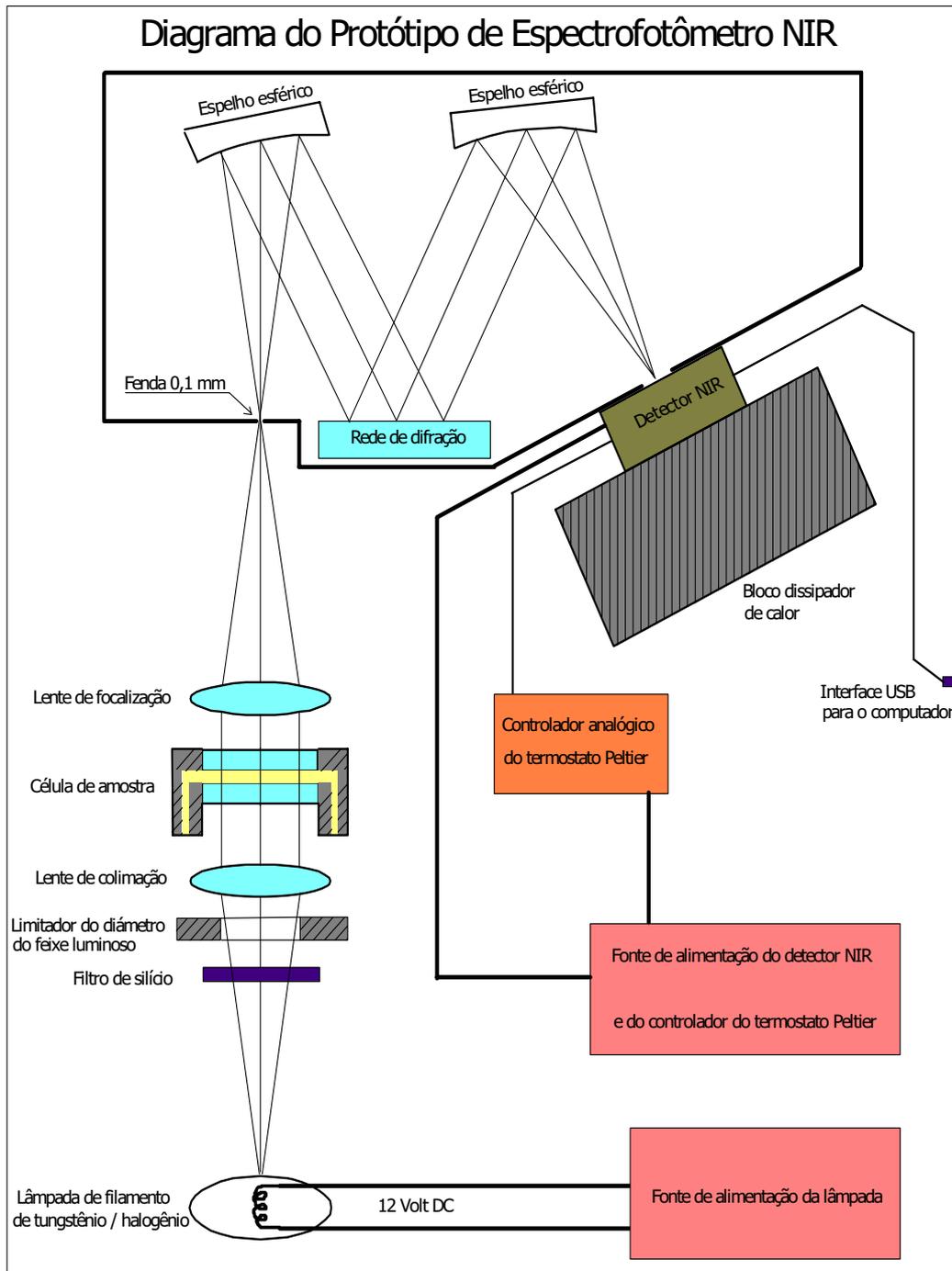


Figura 38. Diagrama do protótipo do espectrofotômetro construído por Giachero. (GIACHERO, 2009)

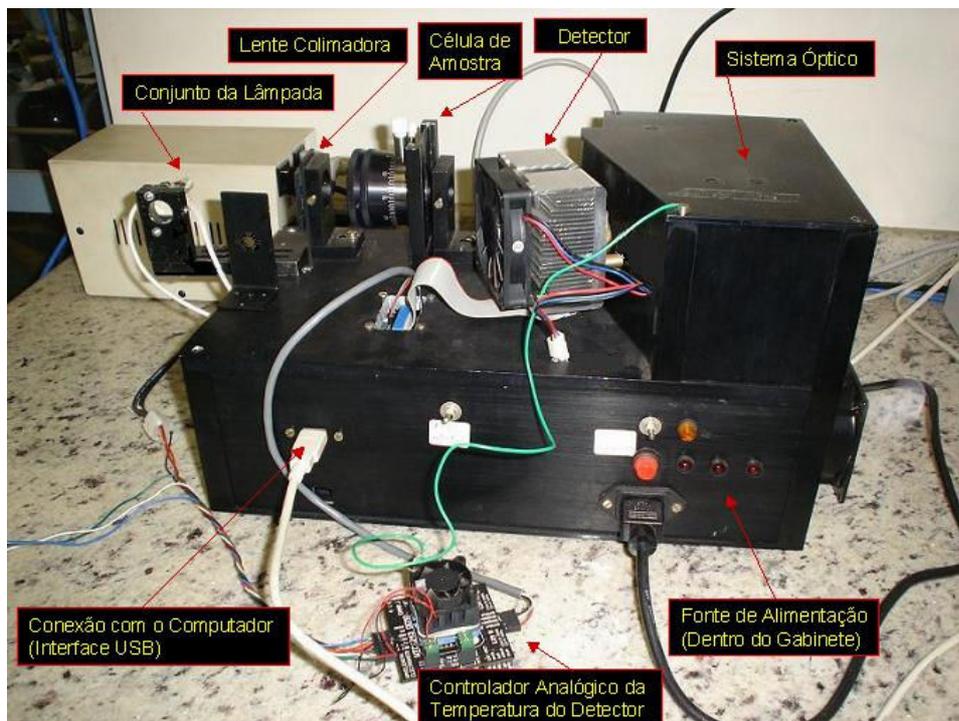


Figura 39. Protótipo do espectrofotômetro construído por Guiachero. (GIACHERO, 2009)

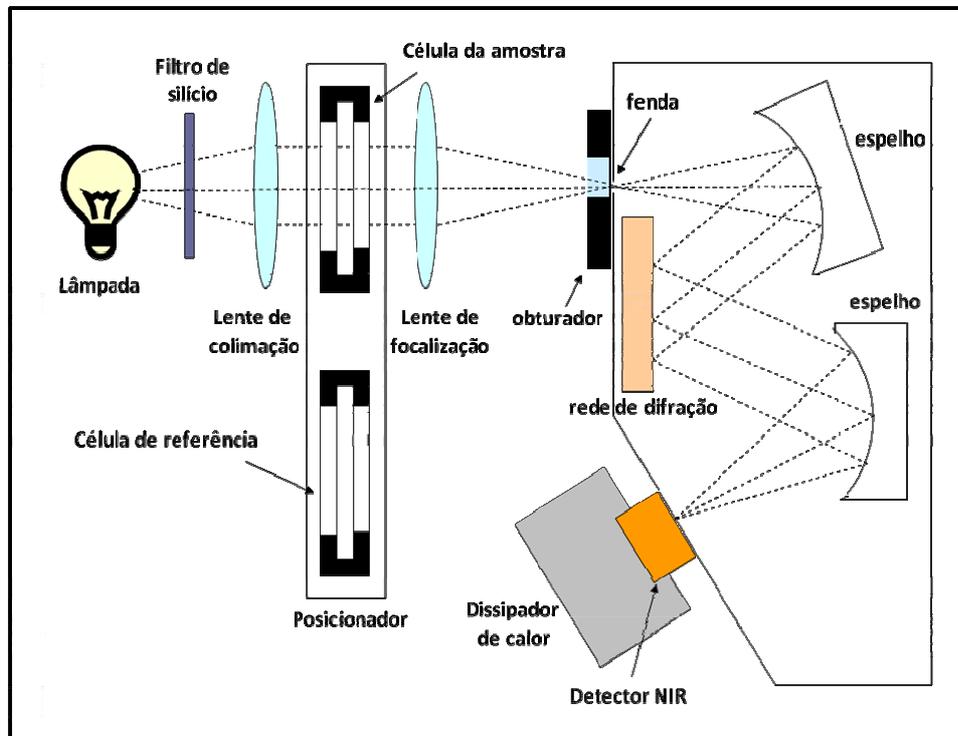


Figura 40. Diagrama de montagem do espectrofotômetro.

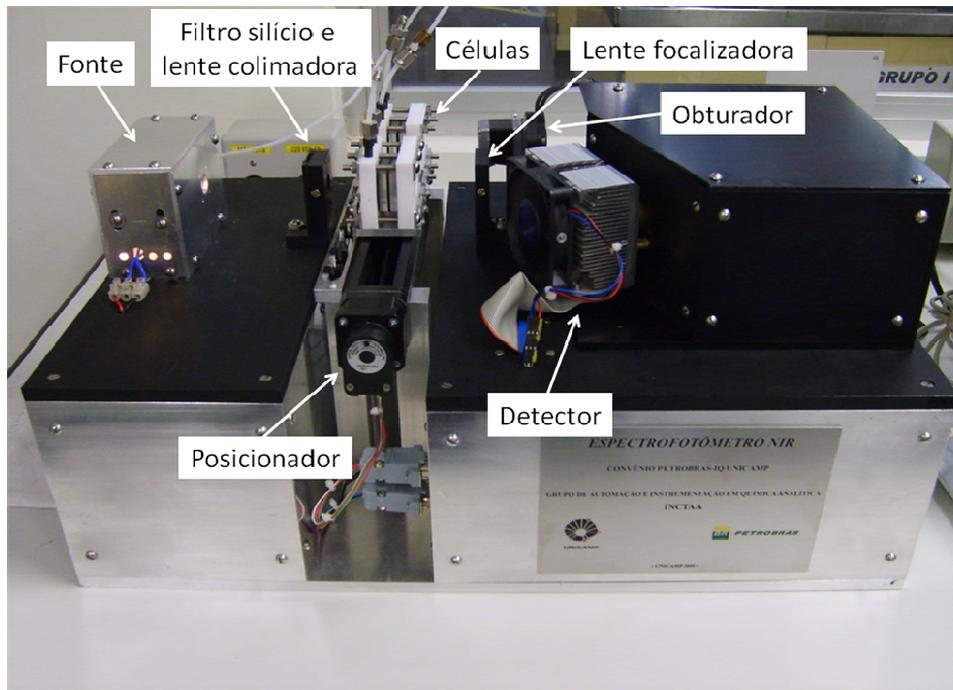


Figura 41. Espectrofotômetro (vista lateral).

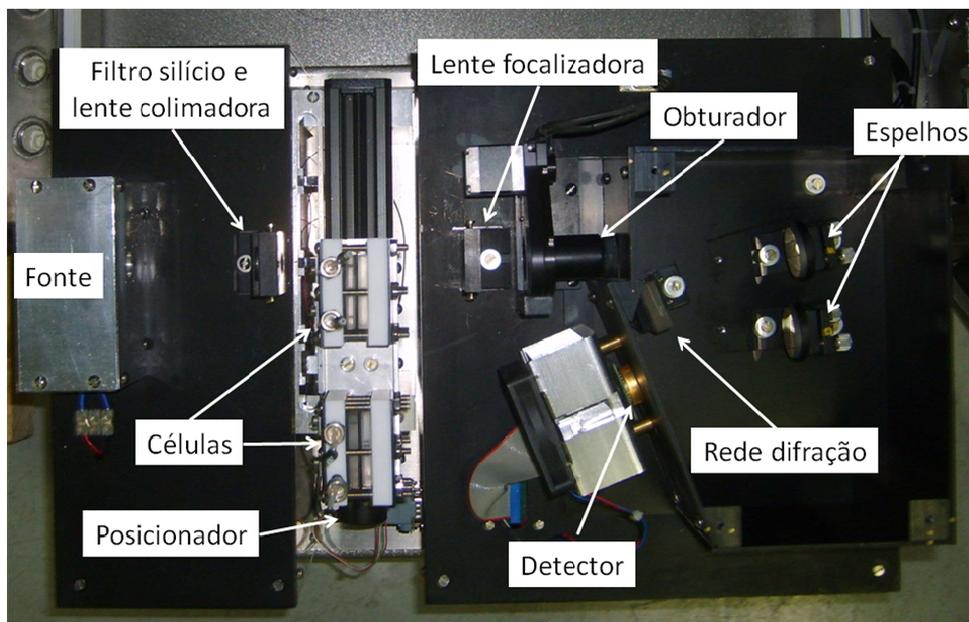


Figura 42. Espectrofotômetro (vista superior).

O espectrofotômetro foi projetado para trabalhar no intervalo espectral de 1550 a 1920 nm. Esse intervalo apresenta várias características interessantes, descritas a seguir:

- requer uso de células de caminho óptico relativamente longo (1,5 mm comparado a 0,5mm para o intervalo de 2000 a 2500 nm), minimizando efeitos indesejados como aquecimento da amostra durante a obtenção do espectro por irradiação da fonte, aparecimento de franjas de interferência no espectro (GRIFFITHS; DE HASETH, 2007), susceptibilidade a depósitos no interior da célula de transmitância e alterações espectrais devido a pequenas variações de caminho óptico;

- uso da região de maior eficiência da grade de difração (veja 4.1.8);

- uso de região de alta intensidade de emissão da fonte (veja 4.1.1);

- região muito informativa, devido à ocorrência de várias bandas de absorção relativas ao primeiro sobretom das vibrações de estiramento das ligações C-H (veja 5.1);

- menor interferência da água, conforme observado na Figura 43, que apresenta o espectro de absorbância da água e onde se pode notar que essa região situa-se entre as duas principais bandas de absorção da água.

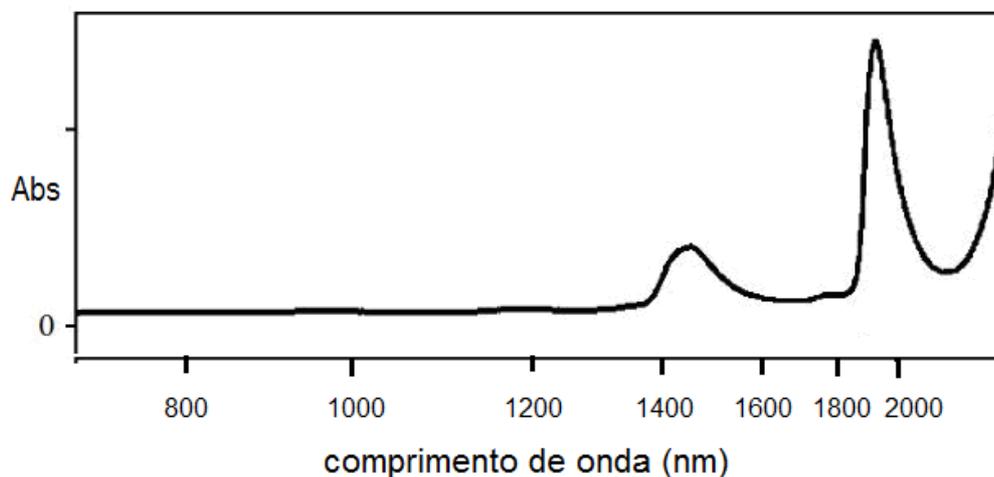


Figura 43. Espectro de absorção da água líquida. (adaptada de WORKMAN JR; WEYER, 2008)

- região avaliada previamente (SACORAGUE, 2004) que apresentou o melhor desempenho (menor erro medido como RMSEP) de todo espectro NIR para o desenvolvimento de calibrações para os seguintes parâmetros de qualidade da gasolina: densidade, benzeno, aromáticos, isoparafínicos, olefínicos, MON, RON, PVR e destilação (10% evap. e resíduo).

A seguir são descritas as partes individuais utilizadas na montagem do espectrofotômetro de processo.

4.1.1. Fonte

A fonte de radiação do espectrofotômetro é constituída por uma lâmpada halógena de filamento de tungstênio de **20 W** de potência fabricada pela *InternationalLight*. As especificações da fonte de radiação são as seguintes:

- Fabricante: InternationalLight – Peabody, MA 01960 – USA
(intl-light.com ou www.gilway.com)
- Part#: I9404
- Tensão de alimentação: **12 V**
- Expectativa de vida (fornecida pelo fabricante): 2.000 horas

A fonte de radiação é fixada sobre um suporte (soquete) de cerâmica, fornecido pelo mesmo fabricante e com as seguintes especificações:

- Fabricante: InternationalLight
- Part#: H999

A alimentação elétrica da fonte de radiação é suprida por uma fonte elétrica de 12 V, 45W regulada de corrente contínua com capacidade de 3,7 A, alimentada por 110 a 220V (ac) com as seguintes especificações:

- Fabricante: LR Informática Industrial
- Part #: PS-45-12

A Figura 44 mostra o espectro de emissão da referida fonte de radiação.

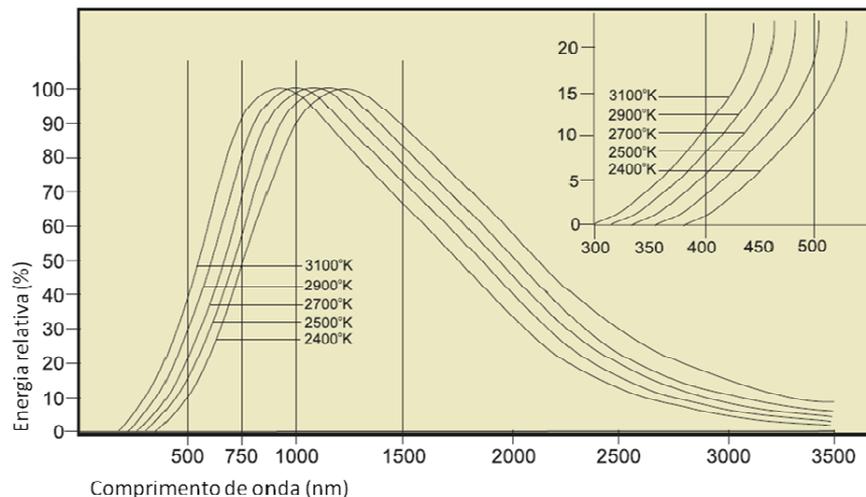


Figura 44. Espectro de emissão da fonte em diferentes temperaturas. (adaptada de INTERNATIONAL LIGHT TECHNOLOGIES, 2011)

Para garantir a manutenção do alinhamento óptico da fonte quando a lâmpada tiver que ser substituída, esta foi instalada num suporte que permite ajustar sua posição. O programa desenvolvido fornece recursos para auxiliar nessa operação (veja seção 4.2.3.1).

4.1.2. Filtro óptico de silício

Visto que a fonte tem um largo espectro de emissão, o detector pode receber radiação espúria, proveniente de ordens de difração não desejadas produzidas no monocromador do instrumento. Por exemplo, com um arranjo óptico projetado para varrer um espectro na faixa de 1500 a 1900 nm (primeira ordem), haverá radiação coincidente atingindo o detector na faixa de 750 a 950 nm, radiação de segunda ordem permitida pela grade de difração, de intensidade significativa, conforme observado pelo espectro de emissão da fonte (Figura 44). O sinal espúrio recebido pelo detector afeta negativamente a linearidade da absorbância medida.

Para evitar esse problema, foi adicionado ao arranjo um filtro óptico. O posicionamento do filtro óptico no feixe luminoso imediatamente após a fonte reduz a intensidade de radiação que atinge a amostra, minimizando efeitos de aquecimento da amostra da amostra.

O filtro óptico selecionado foi o filtro de silício, cujo espectro de transmitância é apresentado na Figura 45. O referido filtro bloqueia efetivamente a radiação de comprimento de onda inferior a 1000 nm, eliminando assim o efeito de ordens indesejadas.

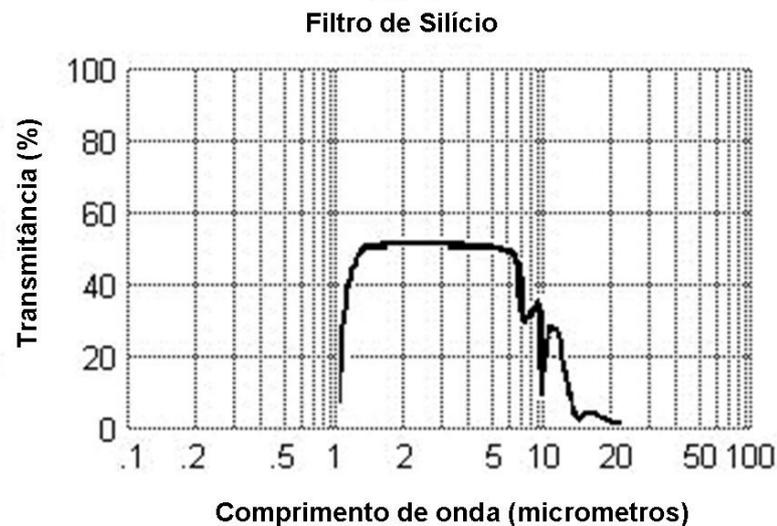


Figura 45. Espectro de transmitância do filtro de silício. (adaptada de ALCOR CRYSTAL OPTICS, 2011)

4.1.3. Lentes de colimação e focalização

Dois lentes foram utilizadas no arranjo óptico. Uma lente de vidro BK7 de 25 mm de diâmetro e 100 mm de distância focal foi utilizada para colimar o feixe luminoso que atinge a célula. Uma outra lente, de mesmas características, foi utilizada para focalizar a radiação proveniente da célula na fenda da câmara do instrumento.

4.1.4. Células de transmitância

No protótipo original, desenvolvido por Giachero, foi utilizada uma célula de caminho óptico ajustável, visando identificar o caminho óptico mais adequado para o instrumento (definido com 1,5 mm). Trata-se de uma célula para uso em laboratório, não adequada para um analisador de processo, devido à sua baixa resistência à pressão. Células de processo comercialmente disponíveis não foram utilizadas na construção do espectrofotômetro devido

ao seu alto custo e dimensões não adequadas para a sua introdução no arranjo óptico proposto.

O espectrofotômetro contém duas células, construídas de forma a mais semelhante possível entre si, considerando as suas dimensões e os materiais empregados. Uma delas permanece vazia e é empregada no processo de obtenção do sinal de transmitância de referência. A outra recebe as amostras, bem como os fluidos de limpeza e de diagnóstico do espectrofotômetro.

O projeto estabeleceu que as características das células deveriam contemplar: caminho óptico = 1,5 mm; abertura da janela óptica entre 15 e 25 mm; transparência da janela óptica: 1400 a 2000 nm; resistência à pressão: até 410 kPa.

O processo de otimização do sinal analítico para a faixa de comprimento de onda empregada no espectrofotômetro mostrou que o caminho óptico de 1,50 mm é o ideal para a obtenção dos espectros de absorbância empregados na previsão dos parâmetros de qualidade da gasolina. Este caminho óptico é obtido com o uso de um espaçador cortado de uma manta de Viton® com $(1,50 \pm 0,15)$ mm de espessura. O Viton® é um flúor-polímero que apresenta alta resistência química, principalmente em relação aos hidrocarbonetos presentes na gasolina, ao mesmo tempo em que possui características físicas adequadas à vedação da célula.

Embora a resistência química do Viton® tenha sido comprovada para combustíveis como o diesel, gasolina e etanol hidratado combustível, foi observado, em relação ao tolueno, um efeito de intumescimento do material nas regiões do espaçador que entram em contato com esta substância. O efeito é mais pronunciado se a acetona entra em contato com o espaçador. Assim, a exposição prolongada (mais de 30 min) do material a estes solventes, causa a dilatação do material nos pontos de contato o que pode levar ao entupimento dos canais pelos quais os líquidos fluem na célula de medida. O efeito é reversível e a lavagem com outro tipo de material restaura as dimensões originais do espaçador de Viton®.

O tolueno é um dos líquidos empregados para a limpeza e testes de desempenho do espectrofotômetro. Cuidados foram então tomados para evitar que o contato do tolueno com

o espaçador durante a operação do espectrofotômetro no processo não exceda 5 min, garantindo assim o desempenho adequado da célula.

A Figura 46 mostra as células construídas. A Figura 47.I mostra as partes de uma das células gêmeas empregadas no espectrofotômetro NIR. As células empregam janelas retangulares de quartzo com dimensões de 45 x 35 mm e com 6,0 mm de espessura. Este material é encontrado comercialmente a um custo mais baixo que o BK7, considerando a espessura necessária para a confecção das células. Dois espaçadores de Viton® com dimensões de 45 x 35 x 1,5 mm foram cortados de uma manta deste material e furados, como mostrado na Figura 47.I. As células foram projetadas para permitir um fluxo de amostra diagonal ascendente para evitar possível aprisionamento de bolhas de gases em seu interior (Figura 48).

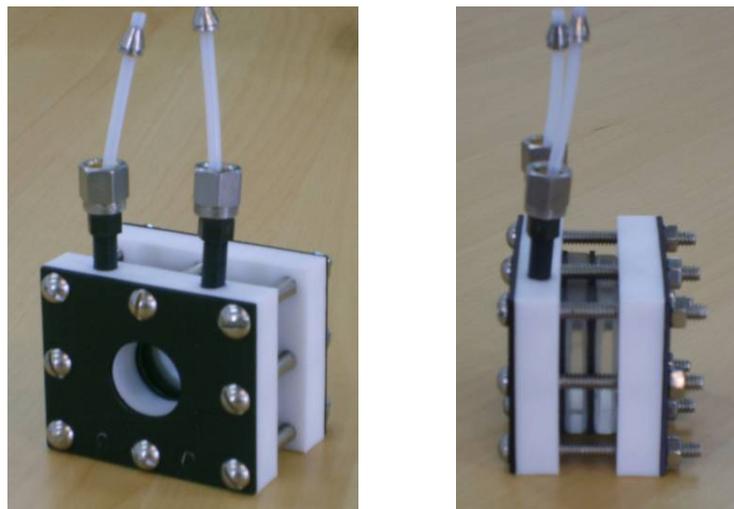


Figura 46. Células de transmitância.

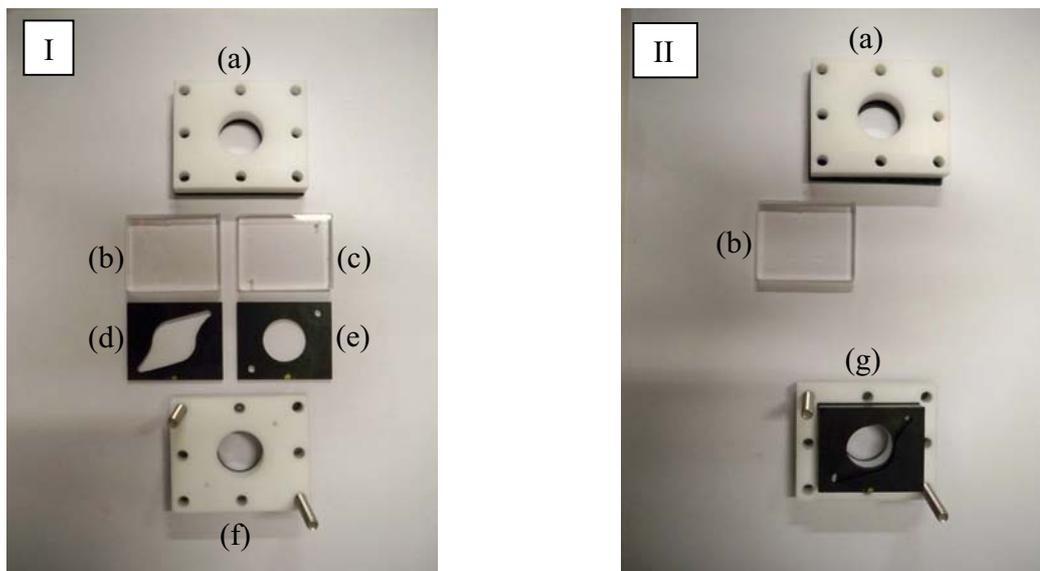


Figura 47. I. Partes componentes das células de fluxo empregadas no espectrofotômetro NIR. (a), corpo de teflon; (b), janela de quartzo; (c), janela de quartzo com furos para passagem do fluido; (d), espaçador de Viton® que define o caminho óptico da célula; (e), espaçador de vedação; (f) corpo de teflon com furos para passagem do fluido e com parafusos (2 dos 8 empregados na montagem da célula são mostrados). II. (a) e (b), o mesmo da figura X1. II; (g), célula parcialmente montada com a sobreposição (de cima para baixo) de (d), (c), (e) e (f) mostrados na figura X1.I, ao lado.

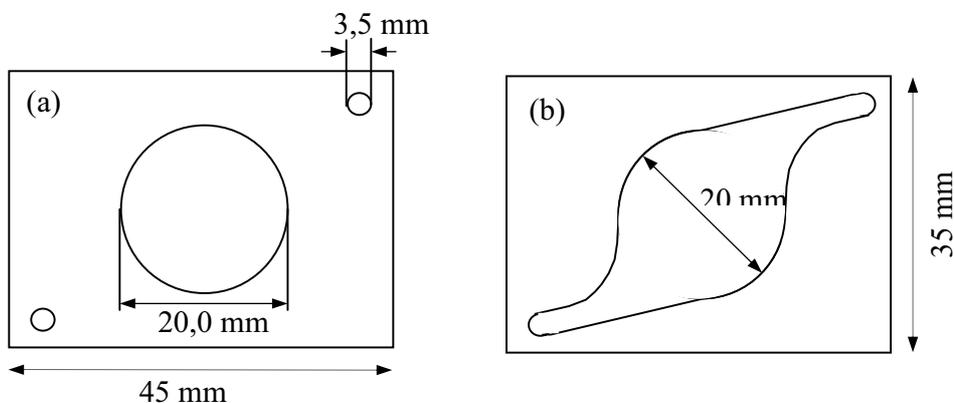


Figura 48. Peças de Viton® empregadas na construção das células de fluxo. (a), peça empregada para vedar a entrada de líquidos entre o suporte de teflon e a câmara da célula e (b), espaçador que define o caminho óptico e a câmara da célula.

Dois suportes retangulares de teflon com dimensões de 60 x 50 x 10 mm formam a estrutura das células e mantêm as janelas de quartzo e as peças de Viton® em suas posições empregando oito parafusos, que pressionam os suportes contra o arranjo que define a

câmara da célula. Um dos suportes apresenta canais pelos quais fluem os líquidos. A Figura 49 mostra este suporte. O outro apresenta as mesmas dimensões, mas contém apenas a furação que define a janela óptica circular e os furos para os parafusos empregados para unir os componentes da célula. A união das partes da célula emprega também duas placas de alumínio com 2 mm de espessura em com as demais dimensões iguais ao suporte de teflon. A Figura 49 mostra também uma vista lateral da célula de fluxo montada.

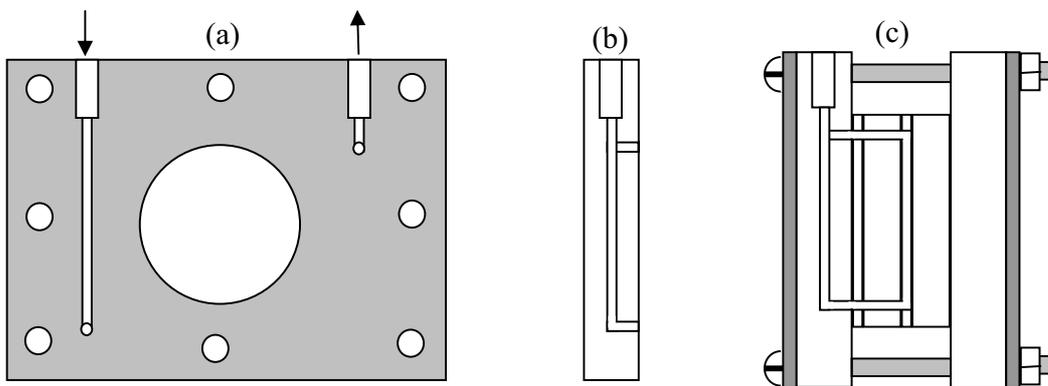


Figura 49. (a) corte transversal do suporte de Teflon contendo a furação para passagem de fluido; (b) vista lateral da peça em mostrada em (a); (c) corte lateral da célula de fluxo montada.

As partes das células foram unidas por meio de 8 parafusos, que foram apertados através de um dispositivo de controle de torque constante.

A seguir, as células foram testadas para verificação de vazamentos mergulhando-as em água, vedando-se a saída da célula e aplicando-se uma pressão de nitrogênio de 410 kPa. As células resistiram a esta pressão por 2 horas, não apresentando vazamentos, tendo assim sido consideradas aprovadas para uso no espectrofotômetro NIR de processo.

As células são montadas num posicionador linear (*Hayton Switch and Instrument Inc*), acionado por um motor de passos, controlado pelo micromputador, que permite a seleção da célula que será alinhada ao feixe luminoso para a obtenção do espectro da amostra ou referência. Paralelo ao posicionador foi instalado um suporte com quatro sensores fotoelétricos, que funcionam como chaves ópticas, utilizadas para controlar e determinar,

com precisão, o movimento e a localização do posicionador de amostras. A Figura 50 apresenta o detalhe do posicionador com as células de amostra e referência. Três, das quatro chaves ópticas, aparecem na Figura 50 (círculos vermelhos).

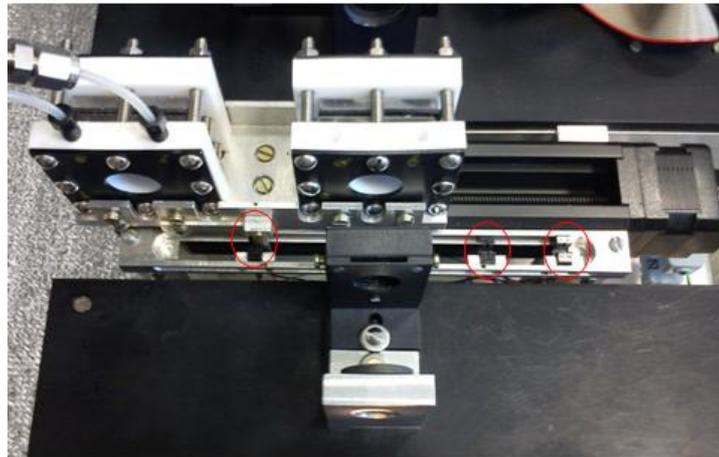


Figura 50. Detalhe do posicionador de amostras (três chaves ópticas são mostradas nos círculos vermelhos), com célula de referência alinhada no feixe óptico.

4.1.5. Obturador

O obturador (Figura 51), também controlado pelo microcomputador, tem a função de bloquear a passagem de luz para o monocromador e detector, para a obtenção dos sinais de escuro. O obturador escolhido (*Sutter Instrument Co.* modelo IQ25-431) é um modelo robusto, com apenas uma parte móvel e tem garantia de operação para até 100 milhões de ciclos. Uma chave óptica integrada ao corpo do obturador informa ao programa de controle do analisador a situação do obturador (aberto ou fechado).



Figura 51. Obturador.

4.1.6. Fenda

A fenda permite a passagem da radiação proveniente da lente focalizadora, através do obturador, impedindo a entrada de luz espúria na caixa da grade de difração e detector. A fenda, de 100 micrometros de largura e 4 mm de altura, foi confeccionada por eletro-erosão em uma lâmina de aço inoxidável.

4.1.7. Espelhos

Um espelho esférico côncavo, recoberto com ouro, de 35 mm de diâmetro e 80 mm de distância focal foi utilizado para colimar o feixe de radiação infravermelha proveniente da fenda e direcioná-lo ao centro da grade de difração. Este espelho é fixado num suporte de alumínio anodizado que possui um parafuso na base para fixação e parafusos para o ajuste fino do foco e centralização do feixe infravermelho na grade de difração. Um outro espelho idêntico foi utilizado para focalizar a imagem formada pelos comprimentos de onda no plano do detector.

4.1.8. Grade de difração

Para a montagem do espectrofotômetro, foi escolhida uma grade de difração de 25 x 25 mm com 300 linhas por mm, otimizada para a região espectral em torno de 2000 nm e com dispersão angular de 3,18 nm/mr (*Optometrics Corporation*).

4.1.9. Detector

O detector do sistema é um arranjo de 256 foto-resistores de PbS dispostos linearmente, com elementos de largura igual de 50 μm cada, resultando em uma largura total de 12,7 mm (0,5 polegada), produzido pela *SensArray Infrared* (ilustrado na Figura 52). O arranjo de foto-resistores faz parte de um circuito híbrido que conta com dispositivos microeletrônicos analógicos e digitais com interface para computador do tipo USB. O detector também possui um sistema de resfriamento tipo Peltier para manter a temperatura estabilizada em torno de 10 °C.

O funcionamento do arranjo de sensores está esquematizado na Figura 53. Cada um dos 256 fotoresistores de sulfeto de chumbo é conectado a uma fonte de potencial estabilizado (V_{bias}) gerando uma corrente que é coletada por um capacitor de integração. Mesmo na ausência de radiação incidente nos sensores, uma corrente apreciável circula pelos mesmos. Esta corrente, denominada corrente de escuro, apresenta pequenas diferenças para cada um dos sensores, sendo necessário efetuar uma correção individual para equalizar a resposta de cada um deles. Esta operação é efetuada pelo circuito controlador do detector que mede a corrente de escuro de cada sensor, armazena os 256 valores resultantes na memória do sistema e subtrai os valores da corrente de escuro para cada um dos sensores (correção de offset), de tal maneira que o circuito de medição de cada sensor (circuito de “sample & hold”) mede apenas a corrente resultante da radiação que incide nos elementos de PbS aumentando, assim, a faixa dinâmica de trabalho do detector. Os sinais medidos simultaneamente pelos circuitos de “sample & hold” são enviados a um circuito multiplexador que envia os sinais analógicos de cada foto-sensor serialmente para um circuito de conversão analógico-digital (A/D) com 12 bits de resolução que digitaliza os sinais e os envia para o computador que controla o sistema.

O detector é fornecido com um software para controle e operação do dispositivo, permitindo estabelecer o número de varreduras da intensidade luminosa incidente em cada foto-resistor e cuja média pode ser guardada em arquivos de formato padrão de planilha de cálculo para posterior processamento e obtenção dos espectros de absorbância das amostras colocadas na célula de medição.

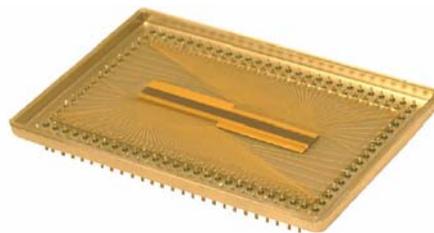


Figura 52. Detector de sulfeto de chumbo de 256 elementos. (AGILTRON, 2011)

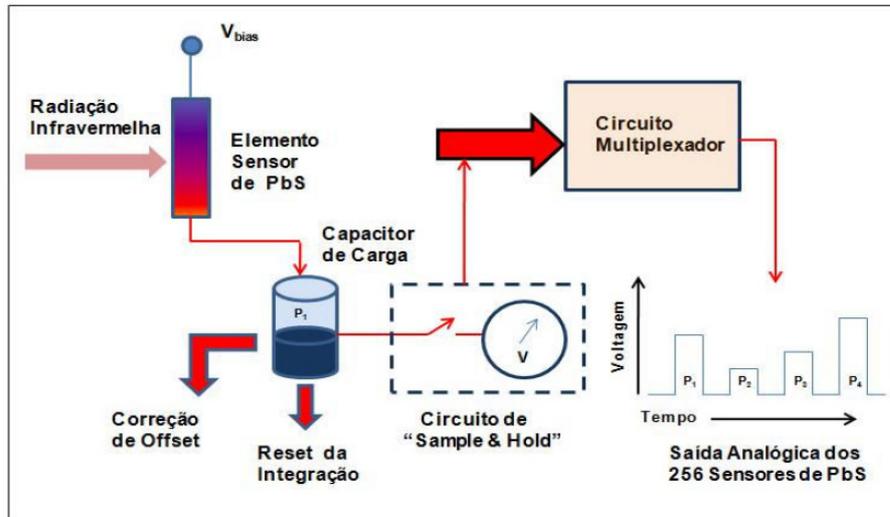


Figura 53. Diagrama de funcionamento do detector. (GIACHERO, 2009)

A Figura 54 apresenta o gráfico da detectividade do detector de sulfeto de chumbo em função do comprimento de onda e temperatura (HAMAMATSU, 2004), mostrando que o detector tem bom desempenho no intervalo espectral selecionado, sendo, porém, fortemente influenciado pela temperatura.

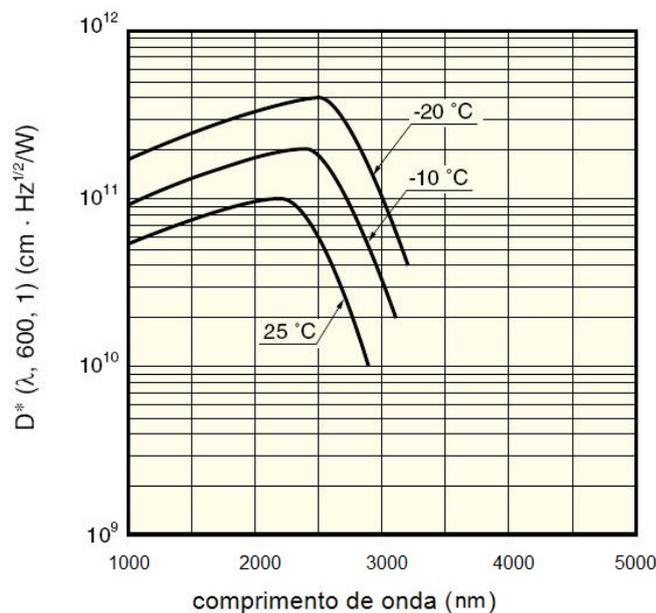


Figura 54. Detectividade específica do detector de sulfeto de chumbo. (adaptado de HAMAMATSU, 2004)

4.2. Adequação do espectrofotômetro de bancada para uso em processo

4.2.1. Componentes do analisador

A instalação do espectrofotômetro para uso em processo num ambiente industrial, como uma refinaria de petróleo, requer que sejam satisfeitas as seguintes necessidades:

- proteção do instrumento contra intempéries, poeira etc, de modo a prevenir danos aos seus componentes ópticos e eletrônicos;
- condicionamento da temperatura (refrigeração e aquecimento, conforme necessário), para garantir a preservação dos componentes eletrônicos, prevenir variações no arranjo óptico, favorecer a estabilização do detector e evitar alterações espectrais;
- limpeza periódica da célula, para evitar alterações espectrais devido à contaminação por depósitos ou resíduos de produtos;
- proteção contra riscos de explosão ou incêndio, provocados por descargas elétricas em atmosfera rica em hidrocarbonetos

Para satisfazer tais necessidades, foi providenciado um gabinete fechado, com grau de proteção IP 65. O gabinete é fabricado em chapa de aço inox escovado, com dimensões de 1200 mm x 850 mm x 570 mm. A Figura 55 apresenta o desenho do gabinete com dimensões. As Figuras 56 e 57 mostram fotos do gabinete, descrito em detalhes a seguir (os números entre parênteses referem-se às marcações nas figuras).

A porta frontal possui uma tampa com visor de vidro para acesso ao monitor do computador (1) e fechos e vedações especiais para manter a pressurização interna. Possui também um indicador de pressão (2), válvulas (3) e uma lâmpada (4), usados no controle e sinalização de falha do sistema de pressurização.

Na parte lateral direita, encontram-se entradas (5) com válvulas (6) para a amostra do processo, dois fluidos de limpeza e ar para secagem da célula. Neste mesmo lado, existem as entradas de ar comprimido (7), para as funções de pressurização, resfriamento (por um

sistema de vortex) e acionamento das válvulas solenóides dentro do gabinete. O desenho mostra também as saídas para referência atmosférica do pressostato (8).

Na parte lateral esquerda estão instaladas a chave elétrica geral (9), saídas (10) com válvulas (11) para a amostra analisada e uma válvula de alívio (12), que atua no caso de pressão excessiva no interior do gabinete.

A parte superior abriga o dispositivo de vortex (13), usado para o resfriamento interno do gabinete, enquanto na parte inferior existem as entradas (14) dos cabos para alimentação elétrica e saída de sinais.

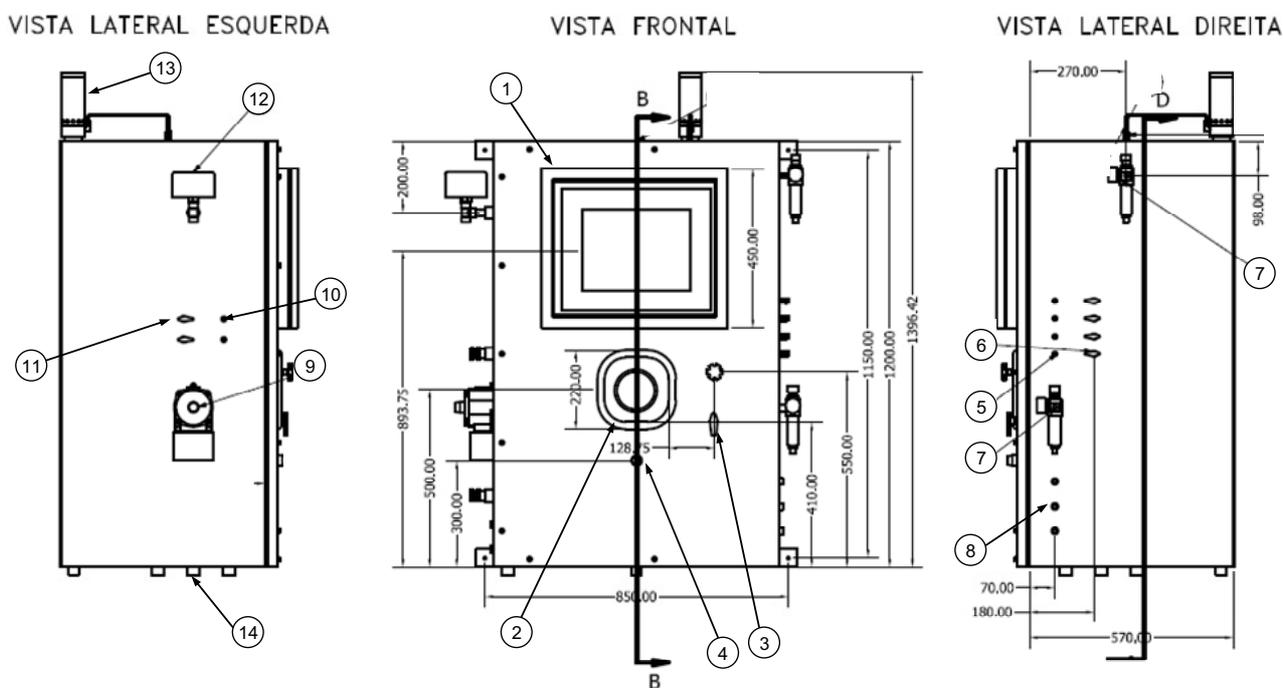


Figura 55. Desenhos do gabinete.



Figura 56. Gabinete do analisador.



Figura 57. Gabinete do analisador (interior).

A Figura 58 apresenta um diagrama dos componentes principais do analisador, que podem ser vistos na fotografia do interior do mesmo na Figura 59. A amostra, os dois fluidos de limpeza e o ar comprimido entram no gabinete e encontram um conjunto de válvulas (15) que visam selecionar o fluido que será enviado para a célula do espectrofotômetro.

O fluido selecionado, por exemplo, a amostra, segue então para uma serpentina (16) para favorecer o equilíbrio térmico com a atmosfera dentro do gabinete. Um sensor/transmissor de temperatura (17) instalado a seguir é utilizado para garantir que a temperatura da amostra está dentro de um intervalo aceitável. A amostra segue então para a célula do espectrofotômetro (18). Um sensor/transmissor de vazão (19) é usado para verificar

a vazão de qualquer fluido que passe pela célula de medida e assegurar a renovação da amostra no interior da célula.

A amostra é encaminhada para um tanque de recuperação, através de uma válvula de descarte (20). Uma válvula com saída para a atmosfera (21) é aberta no momento da medição para garantir uma pressão constante na célula. As válvulas são operadas por ar comprimido, acionado por um sistema de válvulas solenóides (22) e relés de estado sólido (23), controlados por um computador (24) através de uma interface (25).

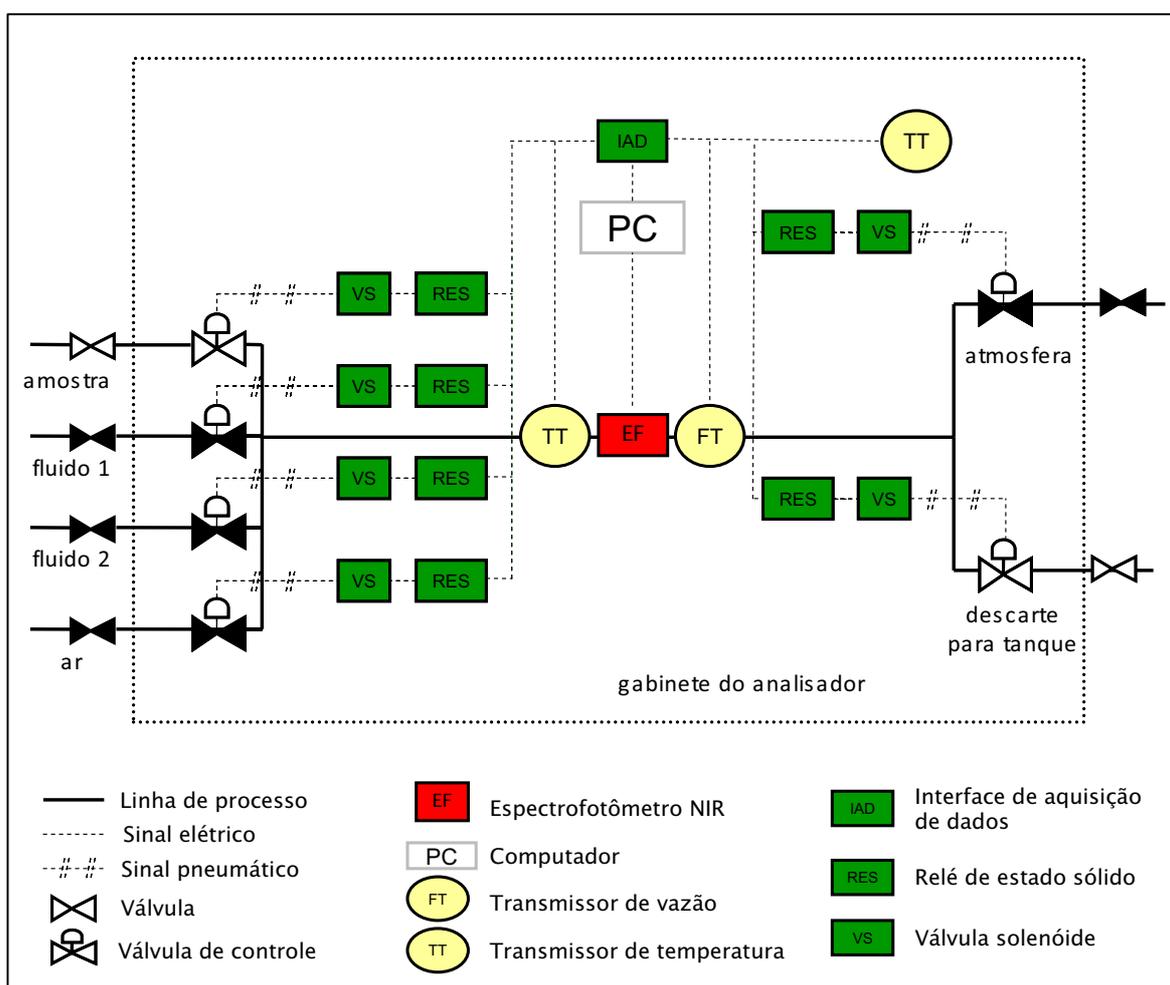


Figura 58. Diagrama dos principais componentes do analisador.



Figura 59. Gabinete do analisador (interior, com marcação das partes principais).

4.2.1.1. Seletor de amostras

A limpeza periódica da célula com solventes e o diagnóstico do espectrofotômetro usando espectros de um material de referência só se tornam possíveis por meio de um seletor de amostras. A escolha do seletor adequado foi uma das etapas importantes do projeto. O seletor de amostras deve permitir o envio de uma amostra representativa e não contaminada ao analisador. Deve permitir a seleção da corrente de forma automatizada, mantendo a integridade da amostra por evitar contaminação cruzada entre correntes.

O uso de um sistema simples com linhas e válvulas de bloqueio independentes para cada corrente apresenta duas desvantagens principais: a possibilidade de contaminação com outra corrente no caso de vazamento de alguma válvula de bloqueio e a existência de volumes mortos, que podem aprisionar material e causar contaminação.

Para evitar tais problemas, foi utilizado um seletor de amostras moderno, com sistema de duplo bloqueio e sangria (*double block and bleed*, em inglês), montado em módulos, que minimiza o espaço necessário e reduz o tempo de instalação. As Figuras 60 e 61 apresentam respectivamente um diagrama e uma imagem do seletor de amostras *Swagelok*, série SSV, que foi utilizado no projeto (a foto ilustra um seletor para cinco correntes, enquanto o utilizado foi o para quatro correntes).

O sistema possui duas válvulas de bloqueio para cada corrente. Instalada entre as duas válvulas, existe uma linha comum para descarte atmosférico. Quando uma corrente é selecionada (por exemplo, o fluido 2, em azul na Figura 61), as válvulas dessa corrente são abertas permitindo a passagem do fluido, enquanto a válvula da linha comum de descarte desse fluido fica fechada. As válvulas de passagem dos demais fluidos permanecem fechadas, mantendo-se abertas suas respectivas válvulas da linha comum de descarte. Nessa situação, se houver algum vazamento em qualquer válvula de passagem dos fluidos não selecionados, o fluido é direcionado para o ponto de menor pressão, ou seja, o descarte atmosférico, impedindo a contaminação do fluido selecionado.

A jusante das válvulas de passagem existe um pequeno laço (*loop*, em inglês), que promove igual perda de carga para todas as correntes, evitando variações de vazão quando ocorre a comutação das correntes.

A seleção das correntes é feita pneumáticamente, por meio de ar comprimido à pressão mínima de 3,1 bar. As válvulas são do tipo normalmente fechadas, ou seja, permanecem fechadas quando não acionadas por ar comprimido. Essa característica é importante para a segurança do analisador pois, no caso de pane elétrica (queda de energia), por exemplo, quando na situação de um desligamento acarretado por vazamento de produto inflamável no interior do analisador, o seletor de amostras deixará de receber o sinal pneumático e fechará todas as válvulas, interrompendo a entrada das correntes no analisador.

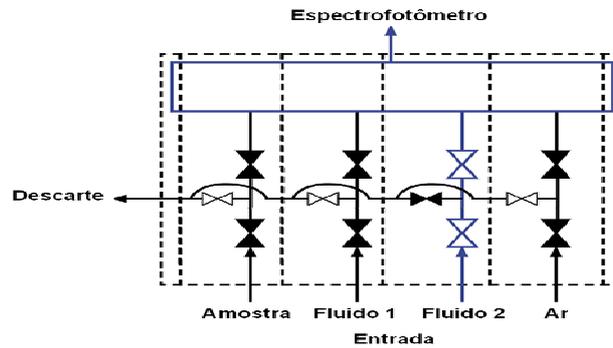


Figura 60. Diagrama do seletor de amostras. (adaptada de SWAGELOK, 2011)



Figura 61. Seletor de amostras. (adaptada de SWAGELOK, 2011)

4.2.1.2. Relés e solenóides

Para a atuação das válvulas solenóides, foi escolhido o relé de estado sólido *Crydom* D2410, como o exibido na Figura 62. Este relé apresenta tensão de controle na faixa de 3 a 32 VDC, com corrente máxima de operação de 10 A. O relé de estado sólido apresenta várias vantagens em relação ao eletromecânico. O relé de estado sólido não tem partes móveis, tem isolamento elétrico entre a entrada e a saída, apresenta resistência a choques e vibrações, tem baixo tempo de resposta e não apresenta problemas de contato (PATRICK; FARDO, 2000). Foram utilizados seis relés de estado sólido, um para cada válvula solenóide a atuar. Os relés recebem sinal da interface e comandam as válvulas solenóides para

permitir a atuação pneumática das válvulas. A Figura 63 apresenta o diagrama de ligação dos relés de estado sólido.



Figura 62. Relé de estado sólido.

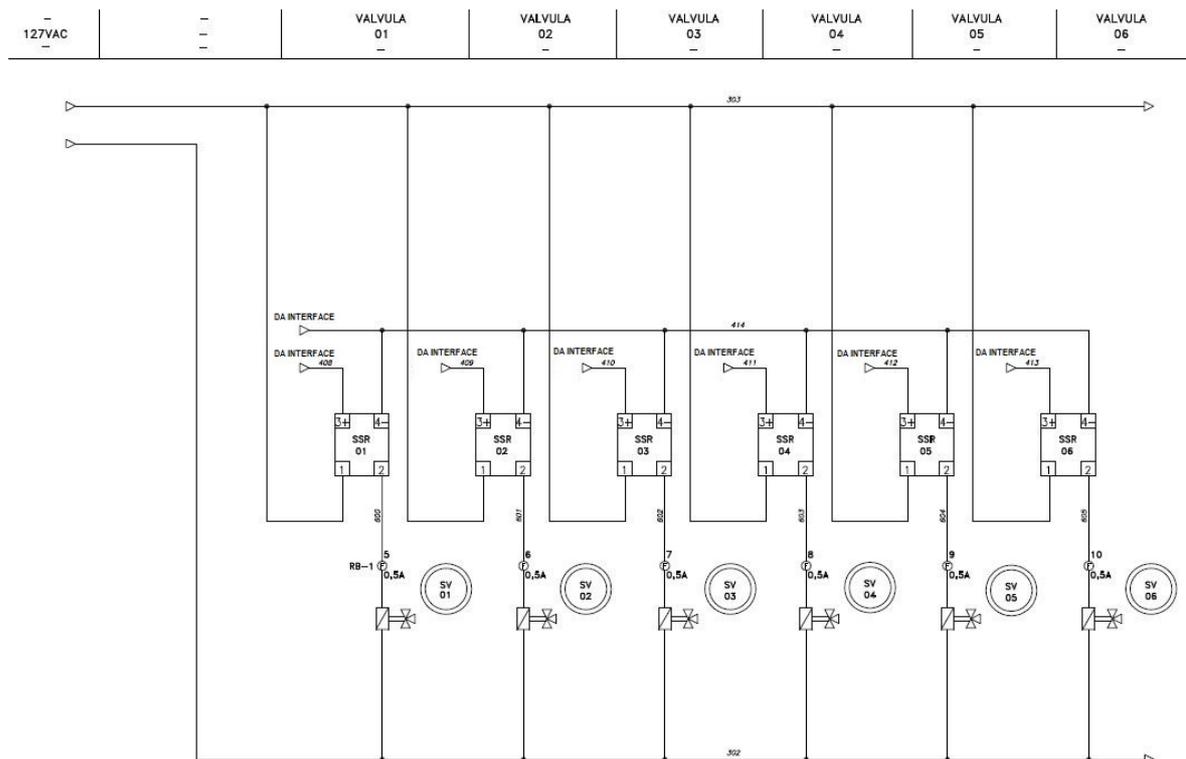


Figura 63. Diagrama de ligação dos relés de estado sólido.

Seis válvulas solenóides foram usadas, uma para cada válvula pneumática. As solenóides SV1 a SV4 atuam o seletor de amostras, para permitir a entrada da amostra,

fluido 1, fluido 2 e ar, respectivamente. As solenóides SV5 e SV6 atuam as válvulas de saída (descarte e atmosfera, respectivamente).

Foram utilizadas no projeto válvulas de três vias marca Asco modelo 8320 (Figura 64).

A Figura 65 apresenta o modo de atuação da válvula solenóide. A válvula é montada com conexões para a linha de ar comprimido, alívio atmosférico e válvula pneumática. Quando energizada, a válvula interliga as conexões de ar comprimido e válvula pneumática, permitindo a passagem do ar, abrindo assim a válvula. Ao ser desenergizada, a solenóide interliga a válvula pneumática à linha de alívio atmosférico, fazendo com que a válvula alivie a pressão e se feche.



Figura 64. Válvula solenóide utilizada na montagem do analisador.

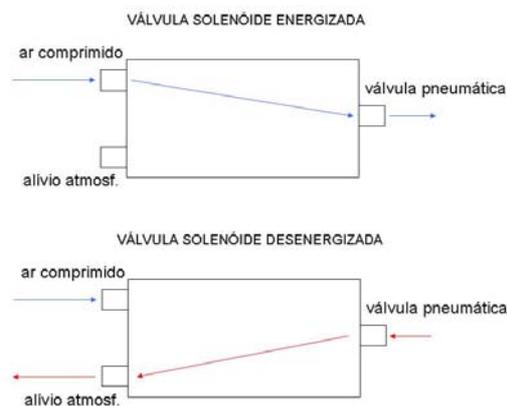


Figura 65. Atuação da válvula solenóide.

4.2.1.3. Computador

Para o controle do analisador, realização de cálculos e envio dos resultados foi selecionado um computador industrial para montagem em painel com monitor de 15 polegadas sensível ao toque marca *Vartech* modelo VTPC150P. O computador, certificado NEMA 4 (resistente à entrada de água e poeira), tem processador Intel Pentium Core Duo de 1,73 GHz, 2 GB de memória RAM, disco rígido com capacidade de 120 GB, seis portas USB, uma saída RS232, drive para DVD e trabalha no sistema Windows XP.

4.2.1.4. Sensores de temperatura

Foram utilizados três sensores de temperatura na montagem do analisador, sendo um para monitorar a temperatura da amostra, outro para a temperatura do gabinete e um exclusivamente para controle da temperatura no interior do gabinete. Todos os sensores de temperatura usados são termorresistências, ou seja, são instrumentos que determinam a temperatura do meio através da relação entre a resistência elétrica de um material e sua temperatura. Os sensores escolhidos são do tipo Pt100, ou seja, utilizam uma haste de platina que apresenta uma resistência de 100Ω a 0°C .

Tais sensores apresentam grande exatidão (melhor que os sensores tipo termopares), intercambiabilidade, grande estabilidade a longo prazo e são resistentes à oxidação (OMEGA ENGINEERING, 2011).

Cada um dos sensores foi calibrado em pelo menos dois pontos, sendo um deles o ponto de congelamento da água e outro a temperatura ambiente. Em cada um desses pontos, foram obtidos a temperatura através de um termômetro de vidro certificado e os valores de voltagem lidos nos transmissores de temperatura. Os dados foram utilizados para a calibração linear dos três sensores.

4.2.1.5. Sensor de vazão

A medição da vazão é um aspecto crítico para garantir a renovação da amostra na célula do analisador a cada análise realizada, bem como sua lavagem efetiva com os fluidos de limpeza.

A escolha do medidor levou em conta a faixa de vazão a medir, a resistência das partes internas a hidrocarbonetos, a ausência de partes mecânicas e a possibilidade de medir vazão de ar e líquidos com o mesmo sensor.

O sensor selecionado, modelo SLQ-HC60 da *Sensirion*, mostrado na Figura 66, foi desenvolvido especialmente para trabalhar com hidrocarbonetos, usando materiais como vidro borossilicato, PEEK e ETFE. Trabalha na faixa de 0 a 50 mL/min para gasolina e não tem partes mecânicas.

O sensor utiliza a tecnologia do fluxo térmico. Um elemento aquecedor adiciona uma pequena quantidade de calor à amostra (Figura 66). Dois sensores de temperatura, simetricamente colocados a montante e à jusante da fonte de calor detectam pequenas diferenças de temperatura, que são diretamente relacionadas à vazão do fluido. A vazão é informada através de uma saída analógica de 0 a 10V.



Figura 66. Sensor de vazão.

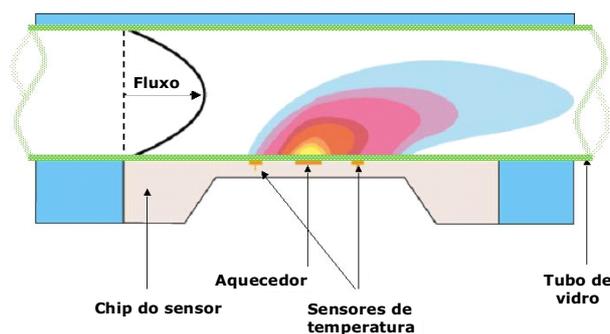


Figura 67. Ilustração do funcionamento do sensor de vazão. (adaptada de SENSIRION INC., 2011)

Visto que a condutividade térmica é diferente para cada fluido, este medidor requer a calibração individual para cada tipo de fluido a analisar.

Foram desenvolvidas curvas de calibração independentes para os seguintes fluidos: gasolina, tolueno, pentano e ar comprimido. Para a calibração da vazão da gasolina, este produto foi alinhado através do seletor de amostras e a válvula de descarte aberta. Na saída da válvula de descarte foi instalada uma proveta que, utilizada junto com um cronômetro, forneceu a vazão do produto. A pressão de entrada da gasolina foi alterada para que houvesse uma variação da vazão e esta foi novamente determinada. O procedimento foi repetido algumas vezes para se obter diferentes vazões. Os dados de tensão fornecidos pelo transmissor de vazão junto às vazões medidas com a proveta e cronômetro, foram utilizados para a construção da curva de calibração do sensor para esse produto. O mesmo procedimento foi utilizado para tolueno.

A calibração do pentano foi realizada da mesma maneira, entretanto, devido à alta pressão de vapor dessa substância, a válvula de descarte foi restringida para pressurizar a linha e evitar a vaporização do produto.

Para calibrar a vazão de ar comprimido, foi utilizado um medidor de fluxo de área variável na saída da válvula de descarte.

A Figura 68 apresenta a curva de calibração de vazão em função da tensão do transmissor (V) para a gasolina. Os pontos em preto representam dados experimentais e os em vermelho os valores obtidos pela equação de calibração ajustada:

$$Vazão(mL / min) = \frac{e^{\frac{V-4,75}{0,63}} - 1}{3} \quad (34)$$

As curvas de calibração foram inseridas no programa de controle do analisador e são selecionadas automaticamente, conforme posição do seletor de amostras.

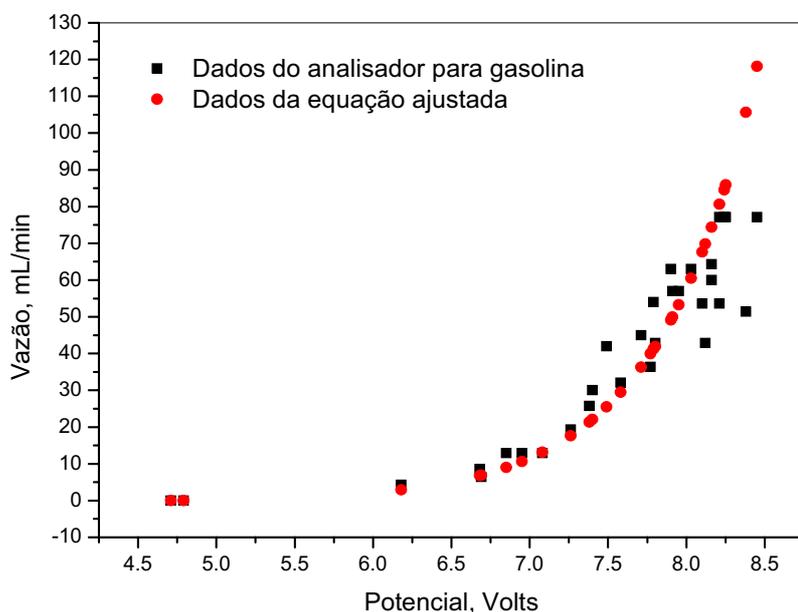


Figura 68. Curva de calibração do sensor de vazão para gasolina.

4.2.1.6. Interface de aquisição

Para a comunicação entre o computador e os demais componentes do analisador foi utilizado um dispositivo de aquisição de dados fabricado pela *National Instruments*, modelo USB 6009 (Figura 69). O dispositivo permite a conexão com o computador via USB e dispõe de 8 entradas analógicas para um AD de 12 bits de resolução e 2 saídas analógicas de dois DAs de 12 bits, bem como de 16 linhas de sinal digital que podem ser programadas como entrada ou saída (I/O).

As portas lógicas foram utilizadas para gerar os sinais de acionamento dos relés de estado sólido para comutar as válvulas solenóides de seleção e descarte dos fluidos. As entradas dos sinais dos sensores de temperatura, pressão e vazão foram monitoradas por meio do conversor AD presente na interface.



Figura 69. Interface de aquisição de dados.

A Figura 70 mostra o diagrama de ligação da interface com os sensores de temperatura e vazão e as saídas digitais para acionamento dos relés de estado sólido para comando das válvulas.

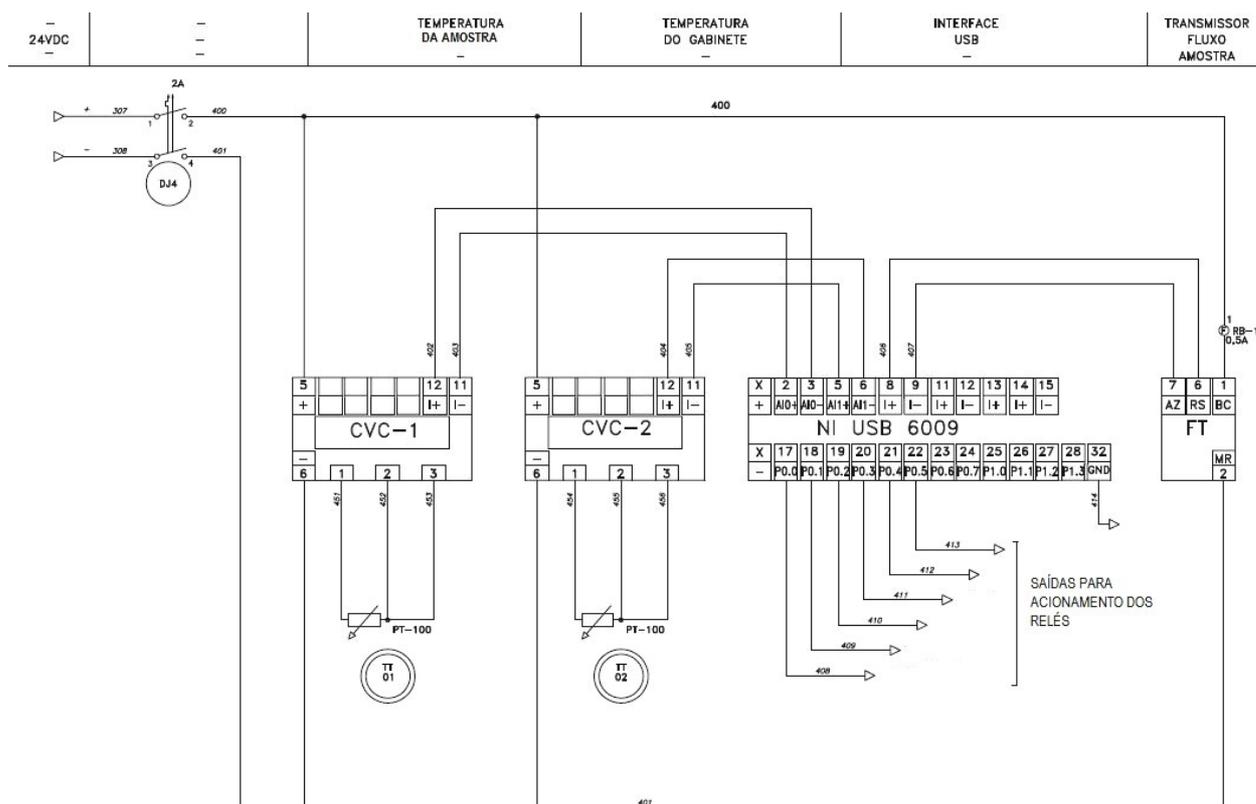


Figura 70. Diagrama de instalação da interface.

4.2.1.7. Sistema de controle de temperatura

Variações de temperatura podem causar problemas instrumentais na análise por espectroscopia NIR, que incluem desalinhamento óptico por dilatações diferenciais, dilatação/contração da amostra, dificuldade no controle da temperatura do detector e danos associados aos circuitos eletrônicos. Variações de temperatura podem também afetar o formato das bandas de absorção, devido às mudanças provocadas nas forças inter e intramoleculares, como observado no grupo hidroxila (WULFERT, 1998).

Para a redução da temperatura interna, optou-se por um resfriador tipo tubo vortex por ser mais simples, mais barato, mais robusto e requerer menos manutenção que um aparelho de ar condicionado para uso em áreas classificadas. O sistema de tubo vortex é tradicionalmente usado na instrumentação analítica de processo (SHERMAN, 2001). O controle da temperatura interna é feito através de um controlador eletrônico digital (26), que pode acionar um aquecedor elétrico (27) ou uma válvula (28) para fornecimento de ar comprimido ao tubo vortex para resfriamento. O gabinete é provido de um ventilador (29) para favorecer a homogeneização da temperatura interna.

4.2.1.8. Sistema de controle de pressurização

O instrumento deve ser instalado dentro de uma refinaria, numa área onde existe a possibilidade de vazamento de hidrocarbonetos, com o desenvolvimento de uma atmosfera potencialmente explosiva. Tal local é classificado como “Zona 2”, de acordo com a norma ABNT NBR IEC 60079, Parte 10-1 (Classificação de áreas — Atmosferas explosivas de gás). Para atender essa necessidade, o gabinete foi dotado de um sistema de purga tipo Z.

Desta forma, o gabinete do analisador possui uma entrada de ar de instrumentação (7), com filtro e regulador de pressão para a sua pressurização. Um pressostato (30) no interior do gabinete, com indicador (2) na porta do mesmo, gera um sinal de alarme em caso de falha de pressurização. Uma válvula de alívio (12) permite a passagem do ar no caso de pressurização excessiva.

4.2.1.9. Sistema de proteção contra explosão no interior do gabinete

Um vazamento da amostra pode criar uma atmosfera potencialmente explosiva no interior do gabinete. Para evitar esse risco, o gabinete foi equipado com um detector de gás combustível (31) por infravermelho marca Det-tronics, modelo Point Watch Eclipse (Figura 71). O detector é à prova de explosão, certificado para uso em áreas classificadas conforme ABNT NBR IEC 60079. Para a alimentação elétrica do detector, foi instalada uma fonte de 24VDC numa caixa à prova de explosão (32).

A alimentação elétrica de todos os componentes do analisador (espectrofotômetro, computador, sensores de vazão, temperatura, válvulas solenóides etc) está intertravada com o detector de hidrocarbonetos. Desta forma, na ocorrência de um vazamento de amostra no gabinete, o detector percebe a presença de hidrocarbonetos e gera um sinal que desliga todos os componentes elétricos instalados, por meio de um relé (33). Nessa situação, somente o detector de hidrocarbonetos permanece energizado, monitorando o ambiente e um sinal é enviado ao SDCD informando o ocorrido. Uma lâmpada na frente do gabinete (4) também é acesa para alertar a situação. Com o desligamento das válvulas solenóides, o suprimento de ar de instrumento é cortado e as válvulas de seleção de amostra (15, 20 e 21) bloqueiam todas as entradas e saídas. Esse circuito está ilustrado na Figura 72. Disjuntores (34) e fusíveis (35) completam a instalação elétrica do gabinete.



Figura 71. Detector de gás combustível.

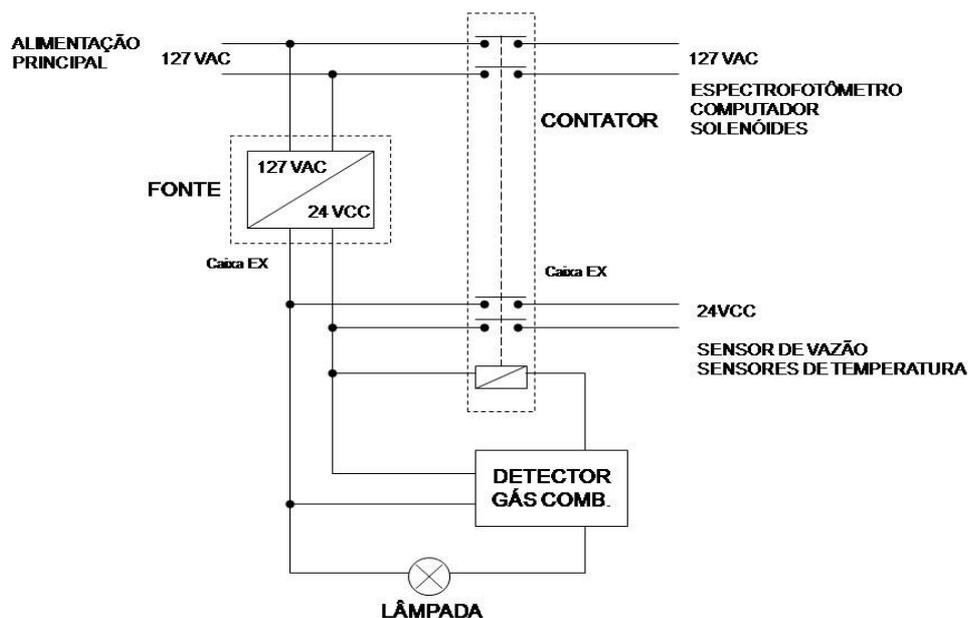


Figura 72. Circuito de alimentação com intertravamento pelo detector.

4.2.2. Certificação do analisador

Para permitir a instalação do analisador numa área industrial com atmosfera potencialmente explosiva (área classificada), este foi submetido a ensaios e certificado por um organismo de certificação acreditado pelo INMETRO.

Foram realizados os testes descritos nas normas ABNT NBR 60079-2:2009 e ABNT NBR 60529:2005, que incluíram ensaios de sobrepressão máxima, perdas de pressurização, tempo de purga, proteção contra poeira e proteção contra água.

O gabinete foi aprovado nos ensaios e recebeu certificado no. NCC 6444/10 em 06/07/2010. A marcação do certificado consta **BR-Exd [ia/ib] pz IIB T3 Gc IP65**, que pode ser assim interpretada:

Ex = equipamento elétrico onde se aplica um ou mais dos tipos de proteção que são objeto da norma ABNT NBR IEC 60079-0

d = possui componentes com invólucro à prova de explosão

[ia/ib] = possui componentes com segurança intrínseca (categorias ia e ib, com limitação de energia fornecida no interior do equipamento na área classificada)

pz = possui sistema de pressurização com purga tipo Z

IIB = adequado para uso em área classificada em grupo IIB (e também em grupo IIA)

T3 = atende à classe de temperatura T3 (temperatura máxima de superfície menor que 200°C)

Gc = equipamento para atmosfera explosiva de gás, tendo um nível de proteção “elevado”, o qual não é uma fonte de ignição em operação normal e que pode ter alguma proteção adicional para assegurar que este permanece inativo como uma fonte de ignição no caso de ocorrências regulares previstas (por exemplo, falha de uma lâmpada)

IP65 = invólucro tem grau de proteção contra penetração sendo à prova de poeira e protegido contra jatos de água.

4.2.3. Operação do analisador

Três programas computacionais foram desenvolvidos com uso da plataforma *Visual Basic 6.0 (Microsoft)* para o gerenciamento do analisador:

O programa de laboratório (**PetroNIRLab**) é utilizado quando o espectrofotômetro NIR encontra-se no laboratório permitindo a sua manutenção e obtenção de espectros que serão empregados na construção de modelos de regressão multivariada. Sua função é o controle do espectrofotômetro.

O programa de processo (**PetroNIRProc**) é utilizado para o gerenciamento do analisador de processo como um todo, ou seja, quando o espectrofotômetro encontra-se instalado em seu gabinete de processo, sendo responsável pelo controle das válvulas solenóides da amostra e dos fluidos de limpeza, obtenção de espectros e previsão *on-line* de parâmetros de qualidade da amostra monitorada. Sua função é o controle do analisador (espectrofotômetro e gabinete).

O programa do gabinete (**PetroNIRGab**) é utilizado para manutenção do gabinete instalado na área de processo, permitindo a verificação do funcionamento das válvulas solenóides e pneumáticas e calibração dos sensores de vazão e temperatura. Pode ser utilizado mesmo sem a presença do espectrofotômetro no interior do gabinete. Sua função é o controle do gabinete.

4.2.3.1. Programa de Laboratório (PetroNIRLab)

Objetivo

A principal função do programa de laboratório (**PetroNIRLab**) é controlar os diversos procedimentos do espectrofotômetro envolvidos na etapas de obtenção de espectros NIR. Ele também foi projetado para permitir que sejam obtidos espectros visando à construção de modelos de calibração multivariados. Além disso, o programa também possui sub-rotinas que auxiliam o usuário na manutenção do espectrofotômetro como, por exemplo, a substituição e avaliação de células espectrofotométricas e da fonte de radiação (lâmpada de tungstênio). A Figura 73 mostra a tela principal do programa de laboratório.

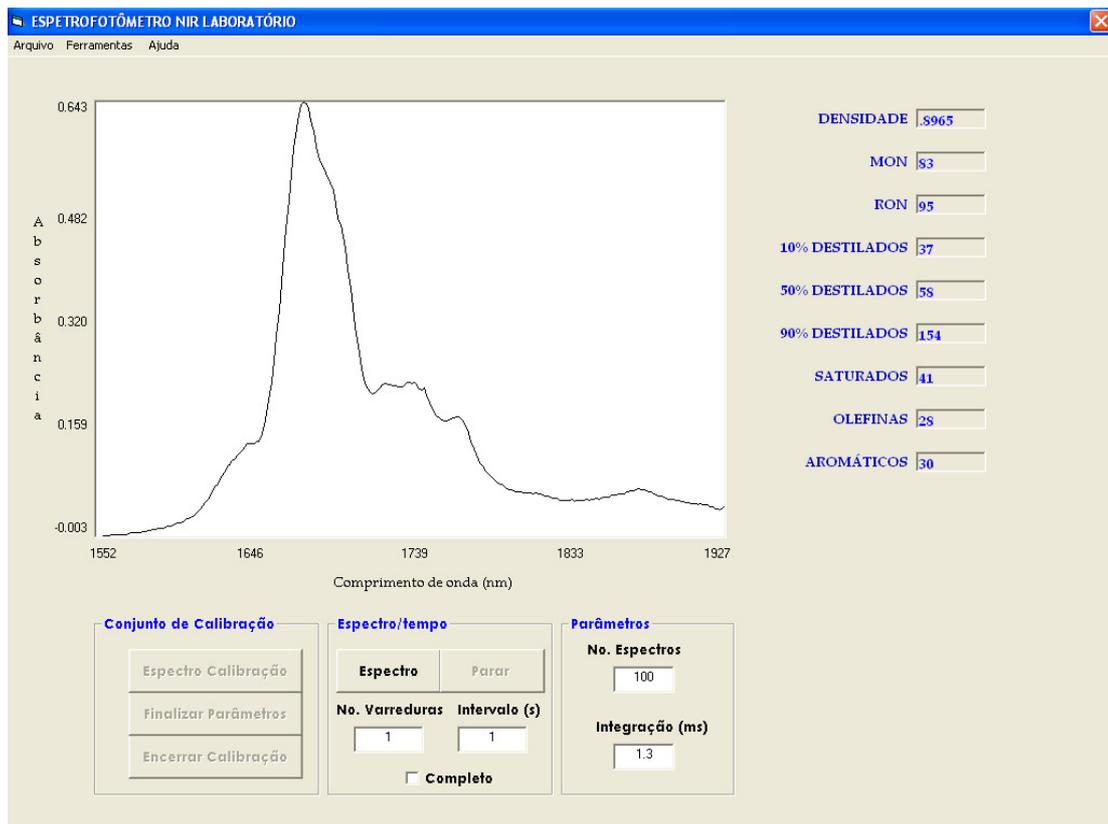


Figura 73. Tela principal do programa de laboratório.

Inicialização do Espectrofotômetro

Lembrando que o espectrofotômetro opera com duas células espectrofotométricas (células de referência e de amostra), o processo de obtenção do espectro inicia-se pela determinação das suas posições em relação ao feixe da radiação infravermelha. Neste caso, são enviados, através de uma interface USB (National), dois sinais TTL para o controlador do motor de passo que move o conjunto de células presas sobre um suporte associado a uma cremalheira. O primeiro sinal TTL define a direção do movimento do suporte e o segundo sinal inicializa o movimento (*start*). A direção inicial é selecionada para que o suporte mova-se em direção a uma chave óptica (*CHhome*) que determina o final de curso. Imediatamente, o programa passa a monitorar esta chave até que o seu estado lógico (TTL) seja alterado, indicando que o suporte de célula alcançou o final do curso. Imediatamente após detectar a alteração do estado da chave, é enviado um novo conjunto de três sinais TTL ao controlador do motor de passo com a seguinte sequência: parar o movimento do motor, alterar a direção de movimento do suporte, iniciar o movimento. A partir deste ponto o programa passa a monitorar o estado de uma segunda chave óptica (*CHRef*) que determina que a célula de referência encontra-se posicionada no feixe de radiação infravermelho. Assim como anteriormente, após a alteração do estado óptico desta chave, três sinais TTL são novamente enviados ao controlador do motor de passo, parando o movimento do motor, alterando sua direção de movimento e reiniciando o movimento do suporte agora na direção da chave (*CHAm*) que determina que a célula da amostra encontra-se posicionada no feixe de radiação. Finalmente, após verificar a alteração no estado lógico desta última chave e seguindo procedimentos semelhantes aos descritos anteriormente, três novos sinais TTL são enviados ao controlador do motor de passo de forma a posicionar a célula de referência no caminho do feixe de radiação. Este procedimento garante que as células espectrofotométricas estejam sempre na mesma posição em relação ao feixe de radiação minimizando possíveis diferenças físicas nas suas janelas além de corrigir possíveis folgas mecânicas no sistema de cremalheira que podem surgir devido ao tempo de uso.

O espectrofotômetro conta ainda com uma quarta chave óptica (*CHCent*), que permite que o feixe de radiação proveniente da lâmpada alcance os detectores sem passar por

nenhuma das células espectrofotométricas, mas este é um caso especial utilizado apenas na manutenção do equipamento.

Após o posicionamento do suporte das células, o programa verifica através do estado lógico de uma chave óptica (CHShu) a situação do obturador. Se este se encontra na posição aberta, ou seja, permitindo que o feixe de radiação infravermelha alcance os detectores, dois sinais TTL são enviados a um segundo controlador de motor de passo. O primeiro determina a direção do motor no sentido de fechar o obturador e o segundo inicia o movimento do motor. A chave óptica passa a ser monitorada até que o estado lógico seja alterado indicando que o obturador foi fechado. Imediatamente, um sinal TTL é enviado visando parar o movimento do motor de passo do obturador.

O Figura 74 mostra a rotina empregada para a inicialização do espectrofotômetro e obtenção de um espectro de absorção.

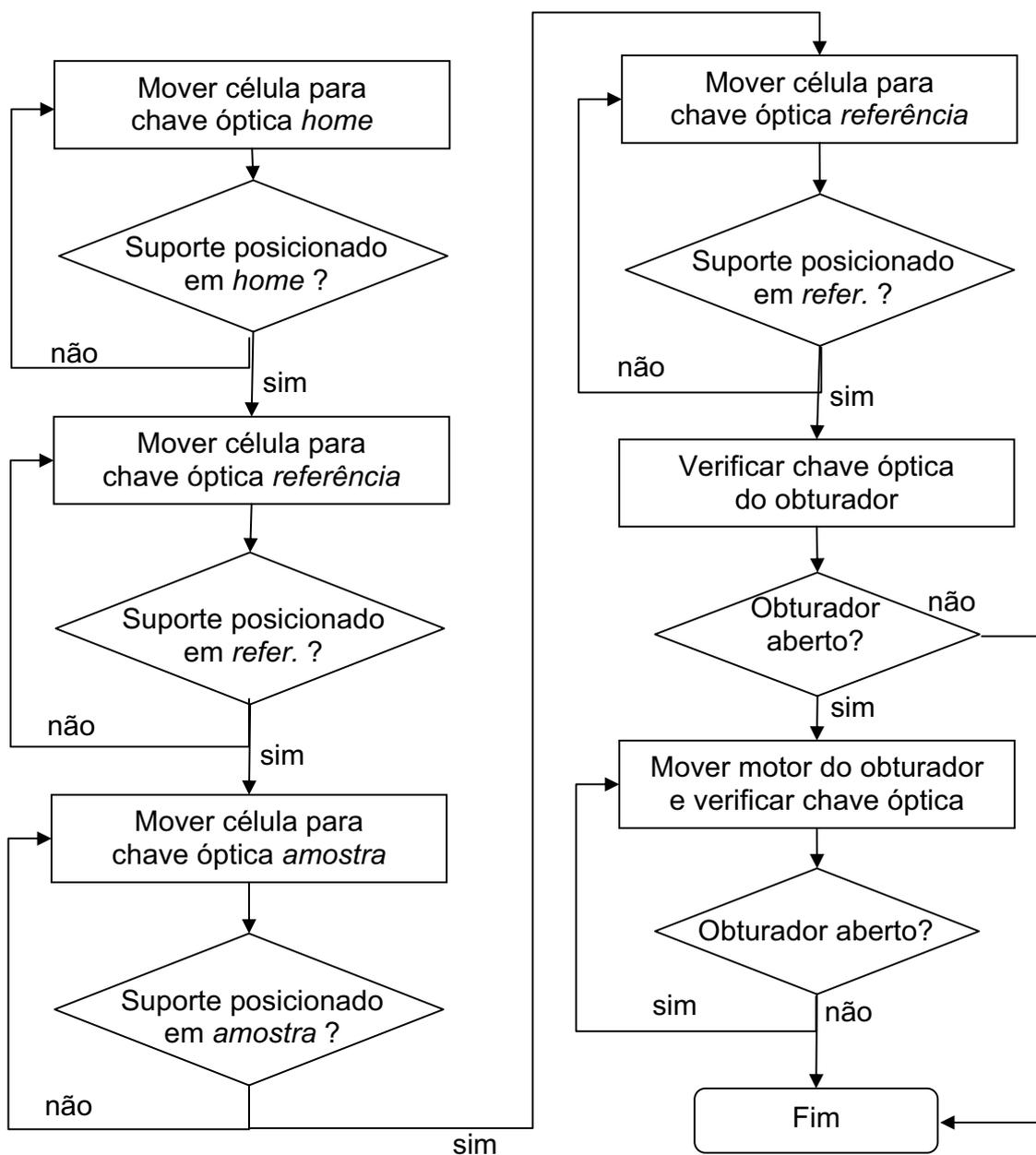


Figura 74. Fluxograma de inicialização do espectrofotômetro.

Obtenção de Espectros

Após a operação de inicialização do espectrofotômetro, a sub-rotina de obtenção do espectro é iniciada. Esta sub-rotina controla os motores de passo de posicionamento das células espectrofotométricas e do obturador além de realizar a leitura do detector. Para a leitura dos sensores, foi utilizada uma biblioteca de ligação dinâmica (*dynamic-link library*) ou simplesmente *DLL* fornecida pelo próprio fabricante do sensor. Esta *DLL* permite o controle e aquisição de dados do detector através de programas desenvolvidos em plataforma *Visual Basic* 6.0. Para a obtenção do espectro, o usuário seleciona o tempo de integração e o número de espectros que serão obtidos. Estes valores são transferidos através do programa desenvolvido para o microprocessador que controla o detector.

Primeiramente é obtido o espectro do escuro, ou seja, a leitura da diferença de potencial fornecida pelos sensores na ausência de radiação, sendo estes valores armazenados em uma matriz (*ArrayEscuro*) de dimensão definida pelo número de varreduras versus o número de sensores (256). Imediatamente após este procedimento, é calculado o vetor médio (**Escuro**) com dimensão de 256 dados representando as intensidades em volts produzidas pelos sensores na ausência de radiação.

O obturador é aberto através do motor de passos que recebe 25 pulsos TTL Alto e Baixo (*Lo-Hi*) fazendo o motor girar permitindo desta forma que a radiação NIR, que passa através célula de referência, alcance os sensores. Passado o período definido pelo tempo de integração, a leitura de intensidade de cada sensor é armazenada em uma matriz (*ArrayReferência*), de dimensão definida pelo número de espectros versus número de sensores. Enviando sucessivos pulsos de TTL ao motor de passo do obturador e monitorando o estado lógico da sua chave óptica, o obturador é fechado. Posteriormente, é calculado o vetor médio dos espectros de referência (**Referência**). Seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, dois pulsos TTL são enviados ao controlador do motor de passo do suporte de células deslocando-o até que o programa identifique a mudança de estado lógico da chave óptica da amostra, posicionando a célula que contém a amostra no feixe de radiação NIR. O procedimento de abertura do obturador é repetido e, após o período de tempo de integração, os espectros de transmissão da amostra são obtidos e armazenados em uma matriz (*ArrayAmostra*, número de espectros versus número de

sensores). O obturador é fechado e o espectro médio é calculado (**Amostra**). Em seguida, o valor de absorvância é calculado através da equação:

$$Absorbância = -\log\left(\frac{Amostra - Escuro}{referência - Escuro}\right) \quad (35)$$

onde o índice *i* indica o número do sensor e *Absorbância* corresponde ao vetor com 256 dados de absorvância da amostra para uma faixa espectral de 1552 a 1926 nm.

A Figura 75 apresenta o fluxograma para aquisição dos espectros de absorção, descrito anteriormente.

O espectro de absorvância obtido é mostrado na janela principal do programa (Figura 73) sendo que os dados da abscissa representam o vetor de comprimento de onda (*CompOnda*, dimensão de 256 dados), o qual foi determinado por meio da calibração do arranjo de sensores empregando os valores de máximos de absorção de um espectro de tolueno obtido com o próprio espectrofotômetro.

O usuário define onde os dados serão salvos empregando uma janela de comunicação com o sistema operacional (*Windows*). Foi escolhida a formatação de Código Padrão Americano para o Intercâmbio de Informação (*ASCII, American Standard Code for Information Interchange*) por permitir que os dados contidos nos arquivos possam ser carregados em diversas planilhas de cálculo ou gráficas e em programas quimiométricos, como o *Unscrambler®* (Camo, Noruega).

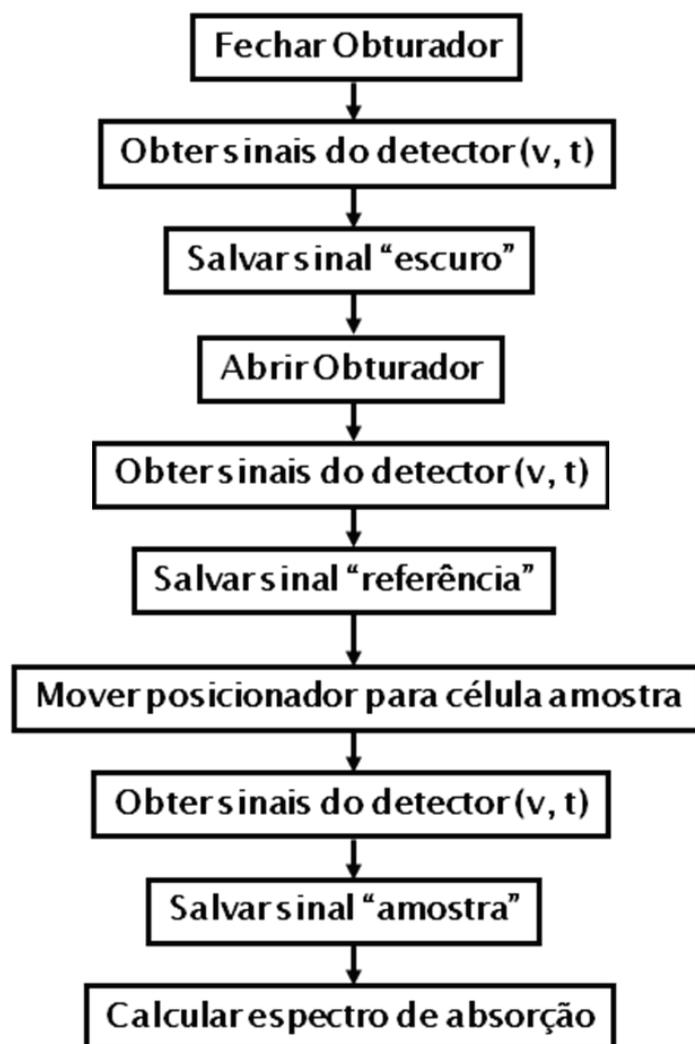


Figura 75. Fluxograma para obtenção do espectro de absorção (Posicionador inicialmente em *Referência*).

Obtenção de Espectros para a Construção de Modelos de Calibração Multivariados

Para a obtenção de espectros visando à construção de modelos de calibração que serão futuramente empregados no monitoramento de amostras em processo, o programa permite que o analista crie, em um único arquivo, uma matriz de dados que inclui, além do armazenamento dos espectros, a introdução dos dados de até 15 parâmetros de qualidade da amostra, obtidos por métodos padrão (métodos primários) e que podem ser introduzidos imediatamente no arquivo após a obtenção do espectro da amostra atual. Isto assegura uma menor incidência de erros provocados pela troca de dados, principalmente, quando uma grande quantidade de espectros é obtida para gerar um modelo de calibração. Este arquivo possui a estrutura apropriada para ser aberto no programa quimiométrico *Unscrambler* (Camo) onde os espectros (amostras) estão localizados nas linhas e as colunas contêm as variáveis (comprimento de onda) resultando na matriz de dados X. Os valores dos parâmetros de interesse obtidos por métodos primários para uma determinada amostra (valores de Y) são alocados em anexo à matriz X e distribuídos nas colunas iniciais ao longo da linha da amostra correspondente. É dada ao usuário a opção de escolher se deseja adicionar os dados da matriz Y no momento da obtenção dos espectros.

Obtenção de Espectros em Função do Tempo

O programa desenvolvido oferece também a possibilidade da obtenção de espectros em função de um período de tempo pré-determinado. Neste caso, o usuário deve selecionar o número de espectros e o intervalo de tempo entre a aquisição dos espectros, além do tempo de integração. Este procedimento pode ser utilizado para avaliar, por exemplo, o volume de amostra necessário para garantir a limpeza da célula, a estabilidade na obtenção do espectro durante longos períodos de tempo, ou mesmo executar estudo cinéticos e/ou de estabilidade envolvendo a amostra de interesse.

Duas diferentes formas de obtenção de espectros estão disponíveis. A primeira envolve a obtenção de um único espectro de escuro e de referência para diferentes espectros de transmissão da amostra. Este procedimento é recomendado para curtos intervalos de tempo entre os espectros, minimizando problemas de alteração do espectro de referência. Por outro

lado, para estudos que necessitem de intervalos de tempo maiores, são obtidos um espectro do escuro e de referência para cada espectro de transmissão da amostra, garantindo uma correção mais efetiva da linha de base.

Rotina de Manutenção

O programa oferece ainda uma rotina de manutenção. O acesso a esta rotina é permitido através de uma senha.

Sendo autorizado o acesso à rotina de manutenção, uma nova tela de comunicação com o usuário é aberta conforme mostra a Figura 76.

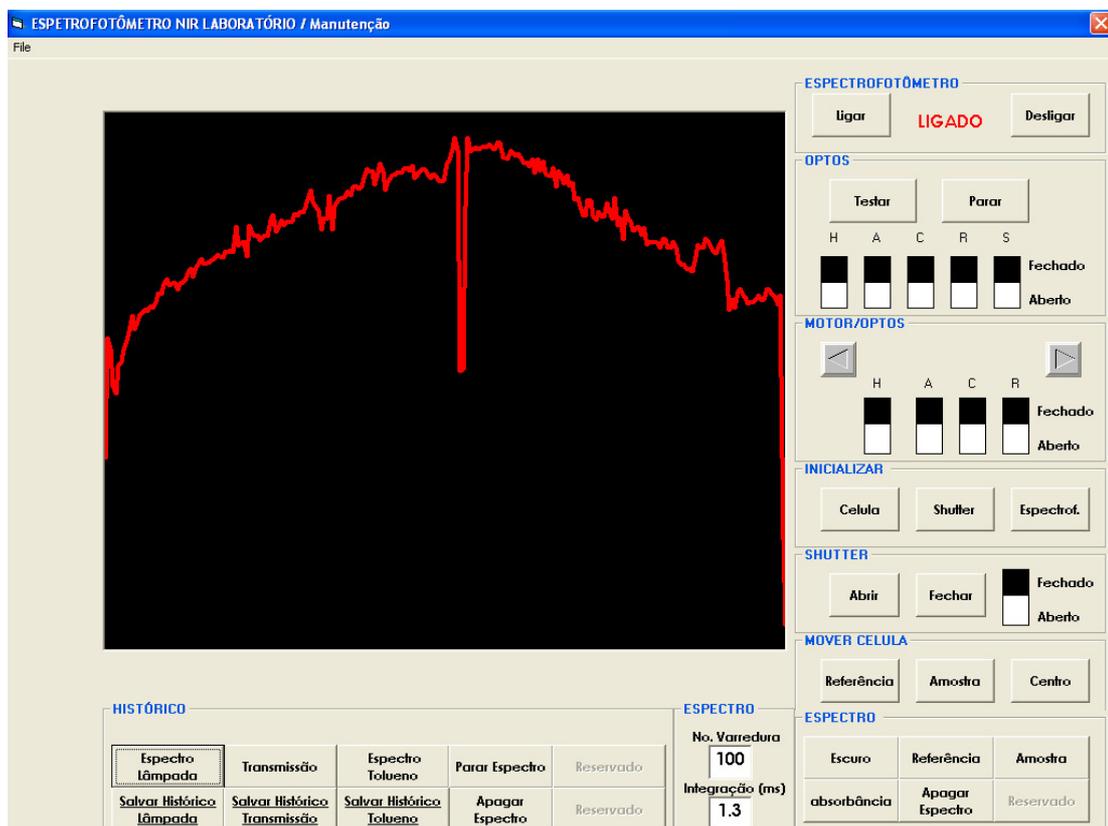


Figura 76. Tela da rotina de manutenção do programa de laboratório.

Do lado direito são encontrados diversos botões de funções ativos que possibilitam ao usuário o controle individual das diversas funções do espectrofotômetro. O principal objetivo

destes botões é permitir o ajuste inicial dos dispositivos que apresentam movimentos mecânicos e também buscar rapidamente solucionar problemas causados por falha destes dispositivos. A seguir serão discutidas algumas das principais sub-rotinas presentes nesta área da janela de manutenção:

- Ligar e Desligar o espectrofotômetro. Esta sub-rotina permite enviar um sinal TTL do computador, através da interface serial USB, a um relé de estado sólido localizado no interior do espectrofotômetro, permitindo ou não que a tensão da rede de alimentação (110 V CA) seja aplicada nas fontes de alimentação do espectrofotômetro.

- Teste das chaves ópticas do suporte das células. Este procedimento verifica o funcionamento das quatro chaves ópticas localizadas no suporte das células espectrofotométricas (referência e amostra).

- Movimento manual do motor de passo. Através das setas é possível movimentar o motor de passo para a direção desejada e verificar simultaneamente o estado lógico das chaves ópticas. Este dois processos auxiliam no posicionamento de forma a determinar a localização correta das células espectrofotométricas em relação ao feixe de radiação.

- Teste do obturador. Esta área do programa permite avaliar o correto funcionamento do motor do obturador, bem como da sua chave óptica, abrindo-o e fechando-o conforme selecionado.

- Obtenção de espectros. Nesta região é possível obter individualmente os espectros do escuro, referência e transmissão e, a partir deles, obter o espectro de absorbância. Este procedimento permite verificar o funcionamento dos sensores e possíveis alterações de comportamento individual de cada sensor ao longo do tempo. Pode-se, por exemplo, determinar se um sensor necessita ser removido da leitura (remoção digital) através da *DLL* fornecida pelo fabricante. Espectros do escuro, referência, transmissão e absorbância são armazenados em uma pasta denominada de “*Serviço*” e podem ser empregados para futuras comparações visando avaliar possíveis alterações do equipamento.

Localizado abaixo da região onde são mostrados os espectros, estão diversos botões que permitem chamar sub-rotinas para a obtenção de espectros de referência, transmissão da amostra e absorbância em tempo real enquanto o operador executa o alinhamento de lâmpada. Estes espectros são armazenados em uma pasta denominada “*Histórico*” sendo

que cada um é automaticamente mostrado na área gráfica da janela de manutenção sempre que a rotina correspondente for selecionada. Cada espectro serve, portanto, como uma referência histórica, permitindo que o usuário ajuste uma nova lâmpada de forma a obter um espectro atual semelhante ao espectro histórico. Este procedimento foi idealizado visando evitar que ocorra a desatualização de modelos de calibração diante da necessidade de troca da lâmpada (fonte de radiação).

O uso destas sub-rotinas permite também avaliar as diferenças existentes entre células espectrofotométricas como, por exemplo, diferenças encontradas nos seus caminhos ópticos. Assim, estas sub-rotinas permitem selecionar ou ajustar células que apresentem o mesmo comportamento espectral, visando novamente evitar a construção de um novo modelo de calibração quando houver a necessidade de troca da célula espectrofotométrica, ou descobrir fatores que possam ser empregados na eventual correção de espectros.

4.2.3.2. Programa de Processo (PetroNIRProc)

Objetivo

A função geral deste programa é obter o espectro de uma amostra de combustível que está sendo processada na refinaria de forma automática sem necessitar da presença do operador e, a partir dele, prever parâmetros de qualidade através de modelos de calibração previamente desenvolvidos, transferindo os resultados para o sistema de gerenciamento de dados da refinaria.

Programa de Processo – Descrição Geral

Programa de processo (**PetroNIRProc**) foi desenvolvido visando a operação do analisador (espectrofotômetro NIR e seu gabinete) na área de produção fazendo o monitoramento *on-line* de amostras de combustíveis, tais como óleo diesel, gasolina, e querosene de aviação. Ele também controla uma série de válvulas solenóides e recebe sinais de sensores de temperatura e de vazão, presentes no interior do gabinete onde fica localizado o espectrofotômetro quando está operando em processo. O programa também fornece, com base nos espectros obtidos, a previsão de parâmetros de qualidade de amostras através dos modelos de calibração multivariados construídos em laboratório. Além

disso, o programa executa automaticamente diagnósticos espectrais, realiza a limpeza periódica da célula da amostra e fornece o tempo de uso da lâmpada do espectrofotômetro. Finalmente, o programa gera resultados e alarmes que através de um protocolo MODBUS RTU são transferidos para o programa de controle da refinaria via controlador lógico programável (CLP).

A Figura 77 mostra a tela principal do programa de processo. Nela são apresentados parâmetros previamente selecionados como número de varreduras (número de espectros por amostra para obtenção do espectro médio), tempo de integração do detector do espectrofotômetro e intervalo de tempo entre a obtenção de espectros da amostra do processo monitorado. Estas informações são inseridas no programa na área de manutenção mostrada na Figura 78.

O acesso à área de manutenção exige o uso de senha e só pode ser realizado por um usuário autorizado. Também são mostrados, em tempo real, os valores atuais de temperatura e vazão da amostra, bem como a temperatura interna do gabinete. A janela inferior à direita mostra a operação atual (*status*) do analisador, a janela inferior central os dados referente à última previsão e o último espectro obtido é mostrado na janela inferior à esquerda. Dados e parâmetros fora da condição de controle são mostrados em vermelho e, neste caso, alarmes são gerados e transmitidos para o centro de gerenciamento de dados da refinaria. Na régua inferior da tela principal também são mostrados os tempos que restam para as operações de diagnóstico espectral e para a limpeza da célula de medida, além do tempo total de uso da lâmpada do espectrofotômetro.

Na parte superior da janela do programa de processo (Figura 77) observa-se um diagrama de fluxo composto por um conjunto de seis válvulas solenóides (azuis) as quais estão localizadas no interior do gabinete e outras seis válvulas (brancas) localizadas na parte externa do gabinete. As válvulas solenóides são controladas por meio das rotinas do programa de processo através de sinais lógicos TTL provenientes da interface serial USB presente no gabinete. É também possível abrir ou fechar as válvulas através do toque na tela sobre as imagens das válvulas. A imagem da válvula indica o seu estado: branca, se estiver aberta e azul, se fechada. Para poder realizar o controle manual é necessário ter uma senha

de acesso, garantido, desta forma, que este procedimento só possa ser realizado por um usuário autorizado.

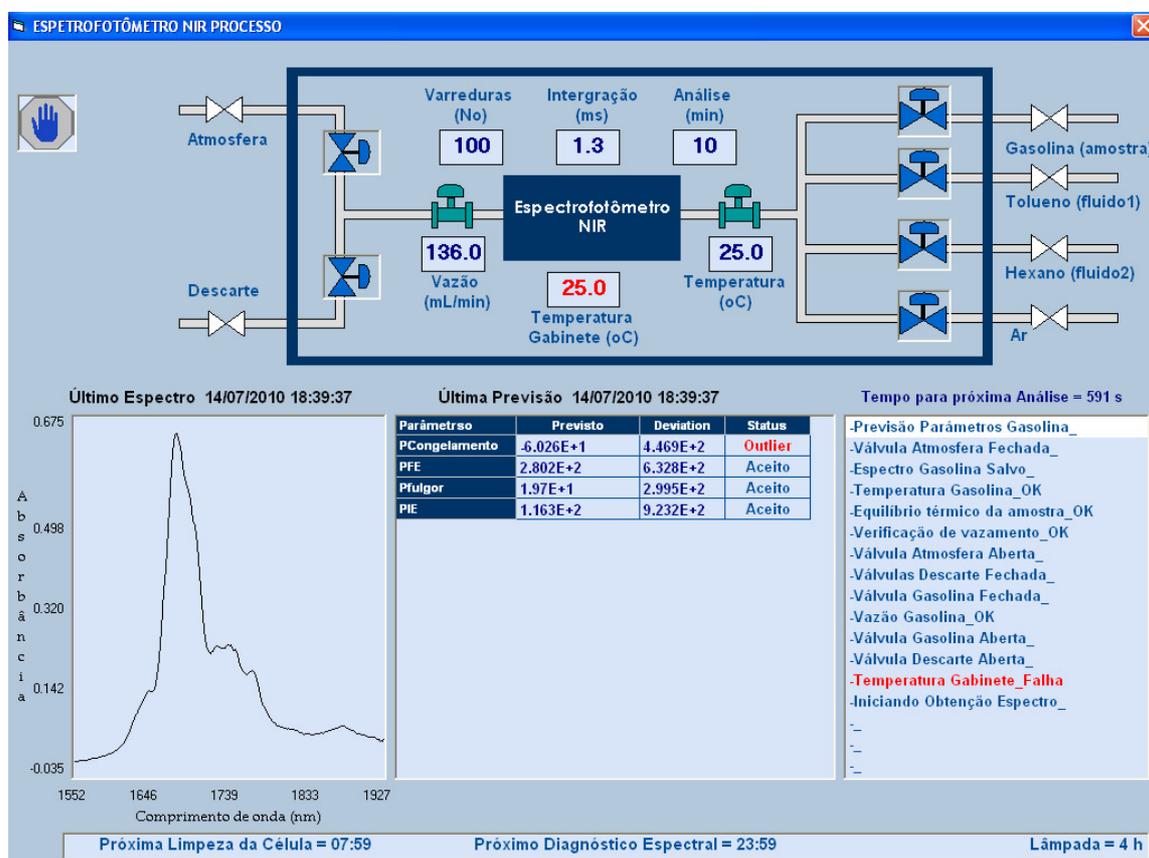


Figura 77. Tela principal do programa de processo.

O programa também monitora os sinais provenientes dos três sensores localizados no interior do gabinete (temperatura do gabinete, temperatura do fluido e vazão do fluido). Para a leitura foi empregada uma rotina *DLL* fornecida pelo próprio fornecedor da interface a qual foi incluída na biblioteca do *Visual Basic*. Todos os sensores transmitem sinais na forma de diferença de potencial (0-5 Volts), assim precisam ser calibrados para que os dados, em escala de potencial, possam ser convertidos em unidade de temperatura, graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$), e de vazão, litro por minuto (L min^{-1}). Após a etapa de calibração, o usuário insere os valores dos coeficientes das curvas de calibração de cada sensor na primeira e na segunda tela de manutenção do programa de processo (Figuras 78 e 81, respectivamente).



Figura 78. Primeira tela de manutenção do programa de processo.

Rotina de Inicialização do Analisador

O procedimento de inicialização do programa de processo estabelece as condições iniciais de controle do sistema de fluidos e do espectrofotômetro. A Figura 79 mostra um fluxograma contendo os principais procedimentos adotados para a inicialização do analisador.

Primeiramente, as duas interfaces seriais USB, uma responsável pelo controle do espectrofotômetro e outra do gabinete, são inicializadas (*reset*), estabelecendo de imediato o controle de suas funções pelo programa de processo. A etapa seguinte é garantir que todas as válvulas estejam fechadas eliminando a alimentação de 110 V CA através do envio de um sinal lógico TTL para os relés de estado sólido correspondentes. Este procedimento evita que as linhas do sistema pneumático sejam pressurizadas, garantindo que as válvulas do sistema de seleção de fluidos sejam mantidas fechadas. Em seguida, o espectrofotômetro é

ligado através do envio de um sinal TTL a um relé de estado sólido permitindo que suas fontes sejam alimentadas (127 V CA). Através da *DLL* do sensor do espectrofotômetro, é enviado um comando de inicialização (*reset*) para este dispositivo e ele imediatamente responde, permitindo ao programa definir se o mesmo está ligado ou desligado. Se ligado, o programa continua com o procedimento de inicialização do analisador; caso contrário, o processo é interrompido e um alarme é gerado. O próximo passo é estabelecer o controle sobre o espectrofotômetro e para isso a rotina de inicialização do espectrofotômetro apresentada na Figura 74 é utilizada.

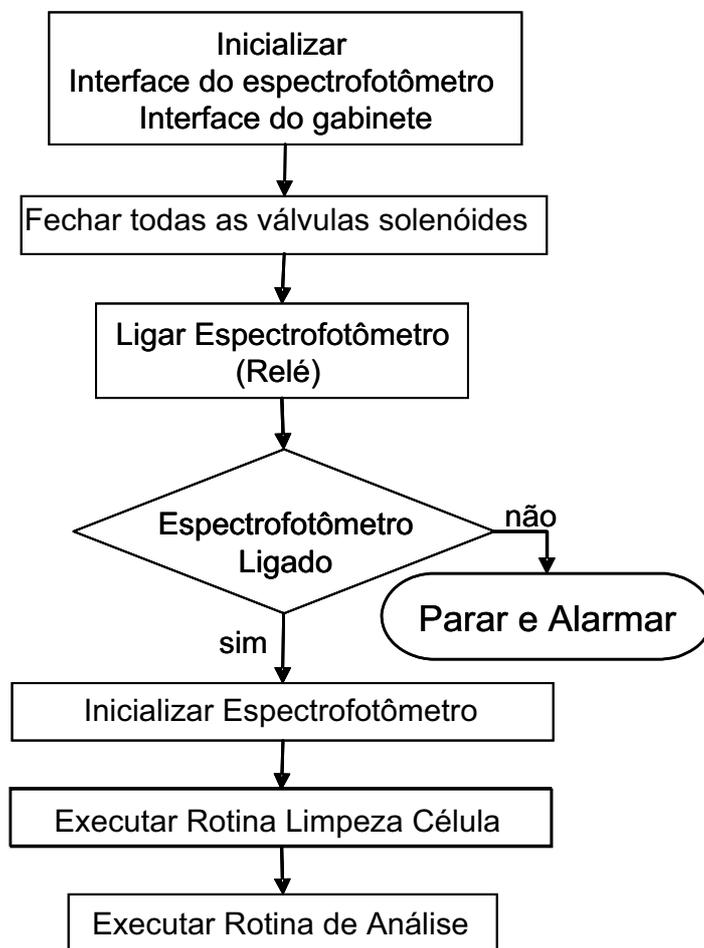


Figura 79. Fluxograma mostrando a rotina de inicialização do programa de processo.

Rotina de Limpeza da Célula da Amostra

Uma vez estabelecido o controle do espectrofotômetro, é iniciado o processo de limpeza da célula espectrofotométrica da amostra. Esta rotina é mostrada na Figura 80. Neste processo, um sinal TTL é enviado ao relé de estado sólido permitindo que seja aplicada uma diferença de potencial (127 V AC) à válvula solenóide que, por sua vez, permite a pressurização da linha da válvula pneumática que permite a abertura da válvula do descarte. Seguindo procedimento semelhante, é posteriormente enviado um sinal TTL ao relé que controla a válvula solenóide que, por sua vez, pressuriza a linha da válvula pneumática que permite a passagem de um fluxo de ar comprimido através da célula espectrofotométrica da amostra. Este ar desloca todo o fluido presente no interior da linha e da célula enviando o fluido para o tanque de recuperação. Procedimentos semelhantes são realizados para a passagem sequencial dos fluidos de limpeza (tolueno e pentano). Posteriormente, a linha é preenchida com a amostra proveniente do processo garantido a limpeza final das linhas e da célula com a própria amostra. A cada passagem dos fluidos pelo sistema, inclusive o ar comprimido, o sensor de vazão é monitorado pelo programa, visando confirmar o deslocamento de fluido pelo sistema e garantindo, desta forma, que efetivamente este foi limpo. No caso da vazão de algum fluido estar fora da condição de controle pré-estabelecida, um alarme é gerado. Ao final do procedimento, a válvula de descarte é fechada.

Os valores do tempo de limpeza e da vazão de cada fluido são previamente introduzidos pelo operador nas páginas de manutenção do programa de processo. A Figura 78 mostra a primeira tela de manutenção onde são introduzidas as variáveis relativas ao controle de temperatura do gabinete e da amostra e as variáveis de vazão que são empregadas no monitoramento de eventuais vazamentos. Além disso, os parâmetros da calibração dos sensores de temperatura, coeficiente angular e linear (discutidos anteriormente), intervalo de tempo para o equilíbrio térmico da amostra no interior do gabinete, o intervalo de tempo entre leituras da temperatura no caso de falha e a tolerância na medida da temperatura constituem outros parâmetros de entrada do programa.

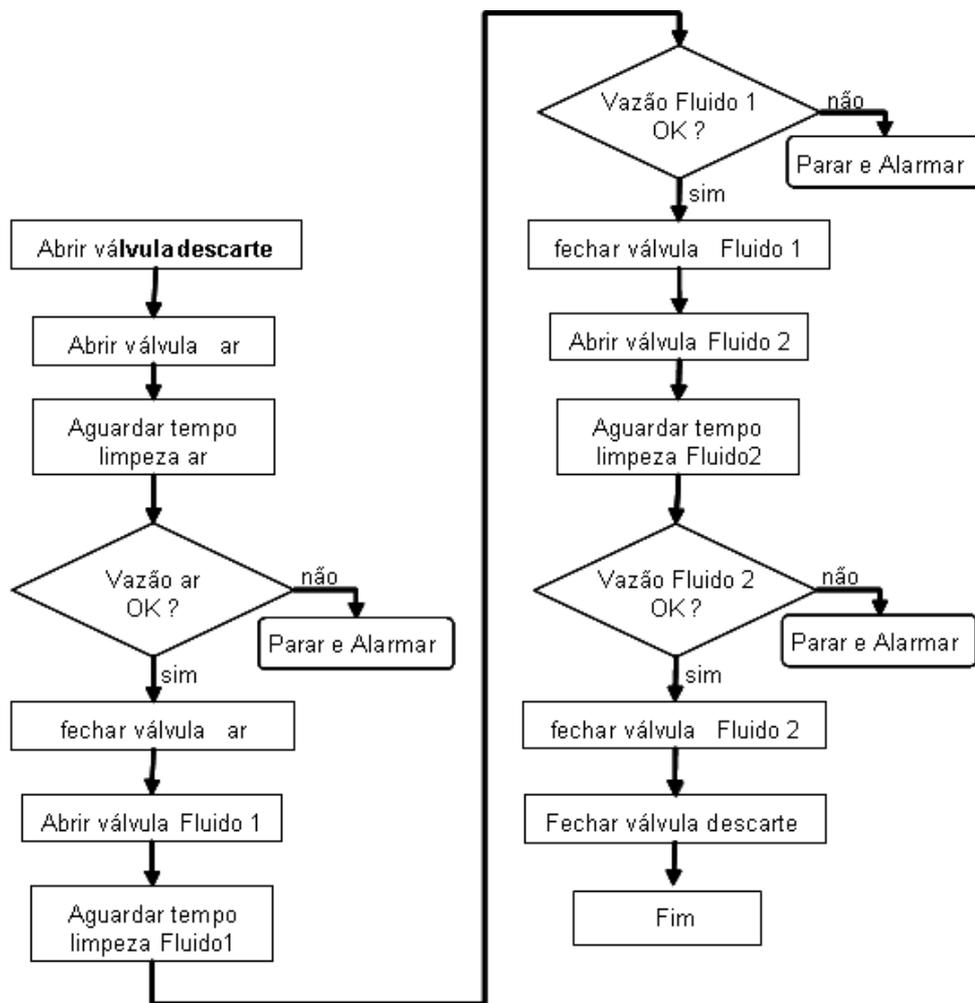


Figura 80. Fluxograma da rotina de limpeza da célula da amostra.

A Figura 81 mostra a segunda tela de manutenção do programa de processo. Nesta tela podem ser observados os diversos parâmetros para o controle da vazão da amostra, dos líquidos de limpeza (tolueno e pentano) e do ar. Os procedimentos utilizados empregando os valores de entrada dos parâmetros de vazão são semelhantes àqueles discutidos anteriormente para os parâmetros de temperatura. O intervalo de tempo entre leituras da temperatura no caso de falha define o período de tempo entre três leituras consecutivas do sensor de temperatura no caso desta variável estar fora dos limites estabelecidos. Este

procedimento foi adotado para garantir que realmente uma circunstância de falha do sistema foi detectada não a confundindo com um erro de leitura causado, por exemplo, por um pico de tensão na rede de alimentação ou outra situação semelhante, que poderia gerar um alarme falso.

Vazão Amostra		
Vazão da amostra	135	mL/min
Tolerância da Vazão da amostra	5	mL/min
Coefficiente angular para a equação da vazão da amostra	110	mL Volts/min
Coefficiente linear para a equação da vazão da amostra	3	mL/min
Intervalo de tempo para amostragem	1	seg
Vazão Fluido 1		
Vazão da fluido 1	120	mL/min
Tolerância da vazão do fluido 1	109	mL/min
Coefficiente angular para a equação da vazão do fluido 1	5	mL Volts/min
Coefficiente linear para a equação da vazão do fluido 1	2	mL/min
Intervalo de tempo para a limpeza da célula com fluido 1	1	seg
Vazão Fluido 2		
Vazão da fluido 2	125	mL/min
Tolerância da vazão do fluido 2	5	mL/min
Coefficiente angular para a equação da vazão do fluido 2	118	mL Volts/min
Coefficiente linear para a equação da vazão do fluido 2	5	mL/min
Intervalo de tempo para a limpeza da célula com fluido 2	1	seg
Vazão Ar		
Vazão da ar	400	mL/min
Tolerância da vazão do ar	50	mL/min
Coefficiente angular para a equação da vazão do ar	342	mL Volts/min
Coefficiente linear para a equação da vazão do ar	23	mL/min
Intervalo de tempo para a limpeza da célula com ar	1	seg

Figura 81. Segunda tela de manutenção do programa de processo.

Rotina de Análise

A Figura 82 mostra o fluxograma para a rotina de análise. Inicialmente é feita a leitura do arquivo (*default*) onde estão armazenados todos os parâmetros de controle do programa de processo (temperaturas, vazões, números de espectros etc.). Posteriormente, é feita a leitura da temperatura do gabinete comparando este valor com o valor de controle. Se o valor da leitura atual estiver situado entre o valor de controle \pm a tolerância de temperatura do

gabinete, o sistema prossegue com a análise, caso contrário, a operação do analisador é automaticamente interrompida e um alarme é gerado. Esta sequência de eventos garante que a temperatura do gabinete está sob controle não afetando as medidas espectrais.

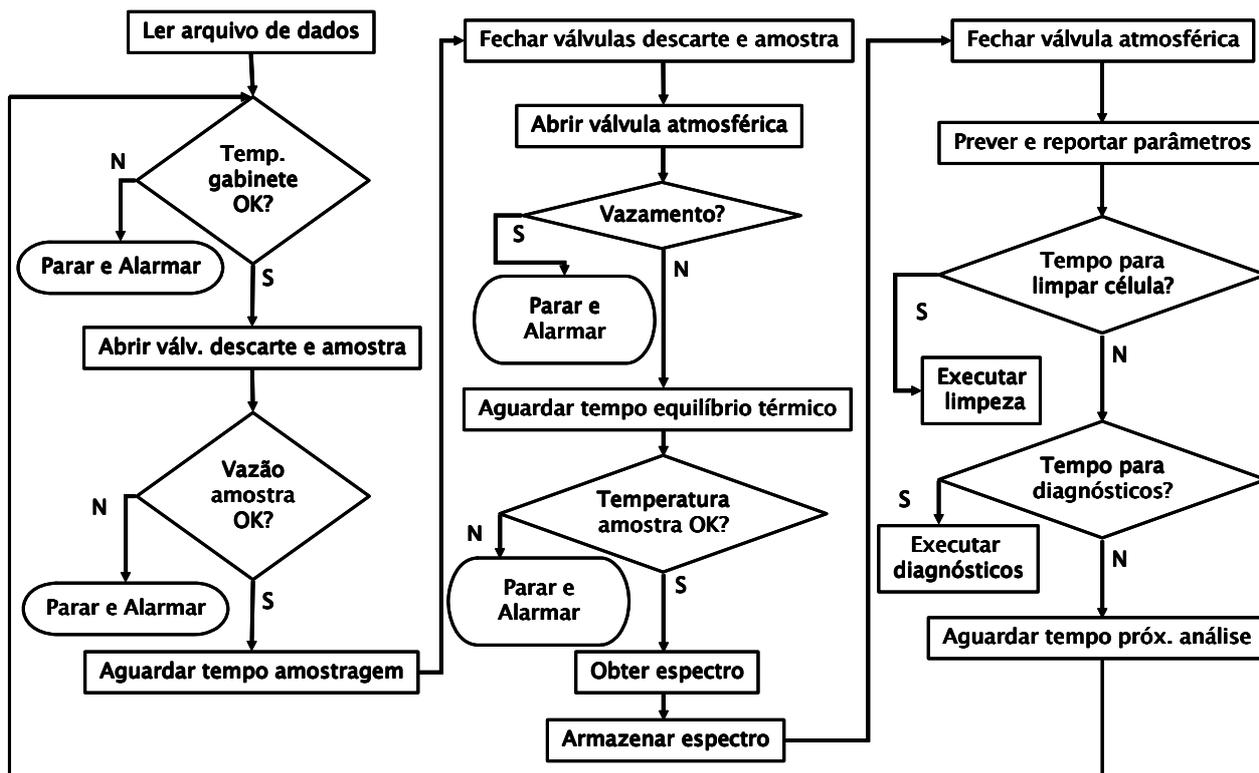


Figura 82. Fluxograma da rotina de análise do programa de processo.

Na sequência, são abertas as válvulas de descarte e amostra, respectivamente por um período de tempo definido pelo operador. A vazão atual da amostra é comparada com a vazão de controle (\pm tolerância da vazão da amostra) e, dependendo do resultado, o sistema prossegue com a análise ou a mesma é interrompida, sendo que neste último caso um alarme é gerado pelo programa. O monitoramento da vazão garante que existe uma renovação da amostra no interior da célula espectrofotométrica, evitando a possibilidade do sistema estar obtendo espectros de uma mesma alíquota da amostra do processo. O

intervalo de tempo de amostragem pode ser selecionado de forma a garantir que a amostra atual lave todo o sistema, desde o ponto de coleta até a célula espectrofotométrica da amostra.

Continuando a análise, as válvulas da amostra e de descarte são fechadas e a válvula para a atmosfera é aberta. Neste momento, é verificado se existe alguma vazão da amostra no interior da tubulação que conecta o ponto de amostragem à válvula da atmosfera passando pela célula espectrofotométrica. Se a vazão for diferente de zero (\pm tolerância na medida de vazamento), a válvula da atmosfera é imediatamente fechada, a operação do sistema é interrompida e um alarme é gerado. Não sendo verificado nenhum vazamento, é iniciada a contagem de tempo para o equilíbrio térmico da amostra. O intervalo de tempo para o equilíbrio térmico da amostra no interior do gabinete é utilizado para manter a amostra no interior da célula, visando garantir que a sua temperatura seja igual a do gabinete (condição de controle) no momento da obtenção do espectro. Passado este tempo, o programa faz a medida da temperatura da amostra através da leitura do sensor, sendo este valor comparado ao valor de controle (\pm a sua tolerância). Assim como nos casos anteriores, a análise é interrompida ou segue o procedimento normal dependendo se o valor da temperatura da amostra é aceito ou não. No caso da temperatura ser aceita, o espectro da amostra é obtido e a válvula da atmosfera é fechada. O procedimento de abrir a linha de amostragem para o ambiente no momento da obtenção do espectro garante que a pressão no interior da célula de medida seja sempre a mesma e, portanto, os dados espectrais sejam obtidos em condições semelhantes de pressão, evitando efeitos indesejáveis de alteração de densidade dos líquidos.

Após a obtenção do espectro, ele é imediatamente armazenado em disco rígido em um arquivo tipo ASCII. Na verdade, neste arquivo, são armazenados os espectros obtidos durante o período de uma semana, que por sua vez é alocado em uma pasta cujo nome é gerado automaticamente pelo programa e possui a estrutura "*Semana X_ano*", onde X representa o número da semana do ano. No arquivo, os espectros são dispostos em uma matriz, onde a primeira coluna possui a identificação do espectro formado pela data (dia/mês/ano) e hora (hora:minuto:segundo) indicando o momento em que o mesmo foi obtido e em cada linha correspondente estão dispostos os espectros. Esta forma de

armazenar os dados permite abrir simultaneamente todos os espectros obtidos durante o período de uma semana em uma única planilha do *Unscrambler* ou outra planilha de cálculo, facilitando a comparação dos espectros e a possibilidade de realizar outros tipos de avaliações.

De posse do espectro, o programa de processo executa a rotina de previsão dos parâmetros de análise. Para executar as previsões foi empregado o programa OLUP (*On-Line Predictor 9.8, Camo*) através de uma *DLL* fornecida pelo fabricante. A rotina de previsão do programa de processo transfere para a *DLL* do OLUP o espectro atual e, através dele, são feitas as previsões dos parâmetros de interesse. O número de previsões é definido pelo número de modelos introduzidos no programa de processo através da terceira tela de manutenção. Por exemplo, a Figura 83 mostra a terceira tela de manutenção onde é possível observar que existem quatro modelos para a previsão dos parâmetros: ponto de congelamento, ponto de fulgor, ponto inicial de ebulição e ponto final de ebulição. Assim, para um espectro obtido em processo, os quatro parâmetros serão automaticamente calculados. Na estrutura atual do programa de processo é possível introduzir até 20 modelos e, portanto, prever igual número de parâmetros. Para introduzir os modelos, o operador deve tocar sobre o botão “modelos” presente na terceira tela de manutenção. Imediatamente, uma janela de comunicação é aberta solicitando o número de modelos que serão introduzidos. Uma tabela é construída na própria tela de manutenção contendo um número de linhas iguais ao número de modelos. No exemplo mostrado na Figura 83 é possível observar uma tabela com quatro linhas. Tocando agora sobre a linha, uma nova janela de diálogo é aberta solicitando que o operador selecione a localização do arquivo do modelo que será introduzido. Por exemplo, se o modelo estiver armazenado em um *pendrive*, após o operador selecionar o arquivo do modelo, o programa de processo transfere automaticamente este arquivo para uma pasta específica do disco rígido do computador onde o modelo ficará armazenado para ser posteriormente acessado pelo OLUP para realizar as previsões. Além de selecionar os modelos, o operador deve introduzir também os valores de RMSEP de cada modelo. Na última coluna da tabela, caso seja necessário, é possível alterar o valor do fator cujo valor pré-estabelecido (*default*) é 2. As previsões realizadas no período de uma semana são armazenadas na pasta correspondente da semana em um único arquivo do tipo ASCII.

Além de fazer a previsão dos parâmetros da análise com base no espectro, a rotina também calcula a estimativa do erro de previsão (*Deviation*, como chamada pelo programa OLUP) através da DLL do OLUP. O valor deste parâmetro estabelece o intervalo de confiança multivariado para o resultado da previsão e é dado pela equação:

$$yDeviation = \sqrt{VarResYVal \left(\frac{ResXValAm_{prev}}{ResXValTot} + H_i + \frac{1}{I_{cal}} \right) \left(1 - \frac{a+1}{I_{cal}} \right)} \quad (36)$$

na qual $VarResYVal$ é a variância residual da variável Y (propriedade ou teor) encontrada no processo de validação do modelo, $ResXValAm_{prev}$ é o resíduo das variáveis espectrais da amostra prevista pelo modelo, $ResXValTot$ é o resíduo total das variáveis espectrais determinado para as amostras de validação do modelo, H_i é a alavancagem da amostra prevista, I_i é o número de amostras empregado na construção (calibração) do modelo e a é o número de fatores empregado no modelo.

Ao final do procedimento de cálculo, os valores previstos e de *Deviation* são mostrados na tela principal do programa (Figura 77) na tabela localizada na área inferior central da tela. Na última coluna desta tabela é realizada uma classificação (*status*) do valor previsto (resultado da análise) da amostra em aceito ou anômalo (*outlier*). Esta classificação é feita com base na comparação entre o valor de *Deviation* e o valor de RMSEP multiplicado por um fator, conforme abaixo:

se $Deviation < (\text{fator} \times \text{RMSEP})$, então o valor previsto é **aceito**

se $Deviation > (\text{fator} \times \text{RMSEP})$, então o valor previsto é considerado **anômalo**

Após a previsão, os dados são imediatamente transferidos através do protocolo MODBUS para o sistema de gerenciamento de dados da refinaria.

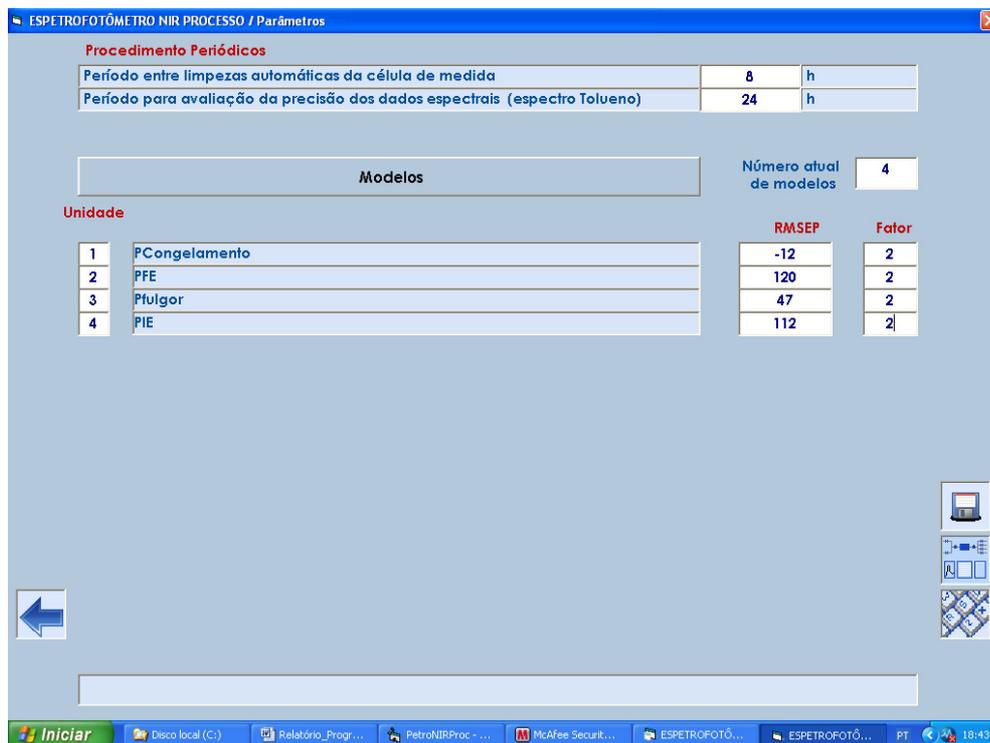


Figura 83. Terceira tela de manutenção do programa de processo.

Terminado o procedimento de previsão, a rotina de análise inicia a contagem regressiva de três diferentes intervalos de tempo. O primeiro intervalo de tempo define o período que o programa deve aguardar para realizar a próxima análise, o segundo intervalo define o período que deve ser aguardado para que seja realizado o procedimento de limpeza da célula espectrofotométrica. Por fim, o terceiro período define o intervalo de tempo de espera para que seja executada a rotina de avaliação espectral, que será posteriormente discutida. A rotina que será executada logo após a previsão será aquela cuja contagem regressiva for primeiramente zerada. Uma vez que a qualquer uma das contagens de tempo alcance o valor zero, ela é novamente reiniciada. Os valores de intervalo de tempo são inseridos pelo operador na primeira tela de manutenção, como intervalo de tempo entre análises (Figura 78), e na terceira tela de manutenção, podem ser introduzidos os períodos entre limpezas automáticas da célula de medida e período para avaliação da precisão dos dados espectrais.

Rotina para Diagnóstico Espectral

Para garantir o desempenho do analisador ao longo de sua utilização, foram estabelecidos alguns testes que são executados de forma automática e periódica. Foram utilizados os protocolos estabelecidos pela norma ASTM D6122 (2010) para a avaliação de analisadores de processo baseados em espectrofotometria no infravermelho. Os testes aplicados são mencionados a seguir, descritos em detalhe na sequência do texto.

- a) Estabilidade do comprimento de onda: monitora a posição de alguns picos de absorbância de uma amostra de verificação. A localização do pico de absorbância é realizada através do cálculo da primeira derivada do espectro de absorção e identificação do ponto de cruzamento em zero por interpolação linear dos pontos adjacentes ao cruzamento.
- b) Ruído fotométrico: realizado em duas regiões espectrais com mínima absorbância. Dois espectros de absorbância são coletados da amostra de verificação. O espectro da diferença é obtido pela subtração do segundo espectro do primeiro. Calcula-se o valor médio em cada região espectral selecionada, bem como o desvio padrão, que representa o ruído fotométrico.
- c) Estabilidade de linha de base: calculada para as mesmas regiões utilizadas no teste de ruído fotométrico. Usando um único espectro, a absorbância média de cada região é calculada e comparada com um valor obtido historicamente.
- d) Resolução espectral: Calcula-se a segunda derivada do espectro de absorção. Identifica-se o cruzamento no zero dos dois lados do mínimo associado ao pico de absorbância e determinam-se suas localizações por interpolação linear dos pontos adjacentes ao cruzamento. A resolução espectral é dada pela diferença das localizações dos dois cruzamentos em zero.
- e) Linearidade fotométrica: Usa dois picos do espectro, sendo um o de máxima absorbância e outro de absorbância da metade da absorbância máxima. As absorbâncias de cada pico são corrigidas pela linha de base e é calculada a razão das absorbâncias dos dois picos, utilizada como indicativo de linearidade fotométrica.

Além disso, o programa obtém espectros de emissão da lâmpada para um diagnóstico da fonte. A rotina calcula também os valores de emissão mínimo e máximo, a soma dos resíduos e a tendência.

Os cálculos são realizados a partir dos espectros atuais de emissão da lâmpada e de absorção do tolueno (obtidos na rotina de diagnósticos espectrais) e comparados aos espectros históricos de emissão da fonte e do tolueno. Estes últimos, por sua vez, são obtidos no início da operação do espectrofotômetro através do programa de laboratório como discutido anteriormente.

No início da rotina de diagnóstico espectral (Figura 84), é verificado se a temperatura do gabinete está dentro da faixa de controle, em seguida são abertas as válvulas de descarte e do fluido1 (tolueno), e aguardado o intervalo de tempo necessário para que o fluido1 possa lavar a tubulação e o interior da célula espectrofotométrica onde se encontra a última amostra analisada. Durante este procedimento, é verificado se a vazão do fluido1 está de acordo com o valor de controle. Terminada a etapa de limpeza da linha, as válvulas do fluido1 e do descarte são fechadas e a válvula da atmosfera é aberta, verificando-se possíveis vazamentos. Não havendo vazamento, espera-se o tempo pré-definido para que ocorra o equilíbrio térmico do fluido1 e obtém-se a medida da sua temperatura. Estando este último parâmetro dentro da faixa de valores de controle, carrega-se para a memória do computador os espectros históricos de emissão da lâmpada e do tolueno e em seguida são obtidos os espectros do tolueno e da emissão da lâmpada (célula de referência posicionada no caminho do feixe de radiação). A válvula da atmosfera é fechada e tem início uma série de análises empregando-se os espectros obtidos.

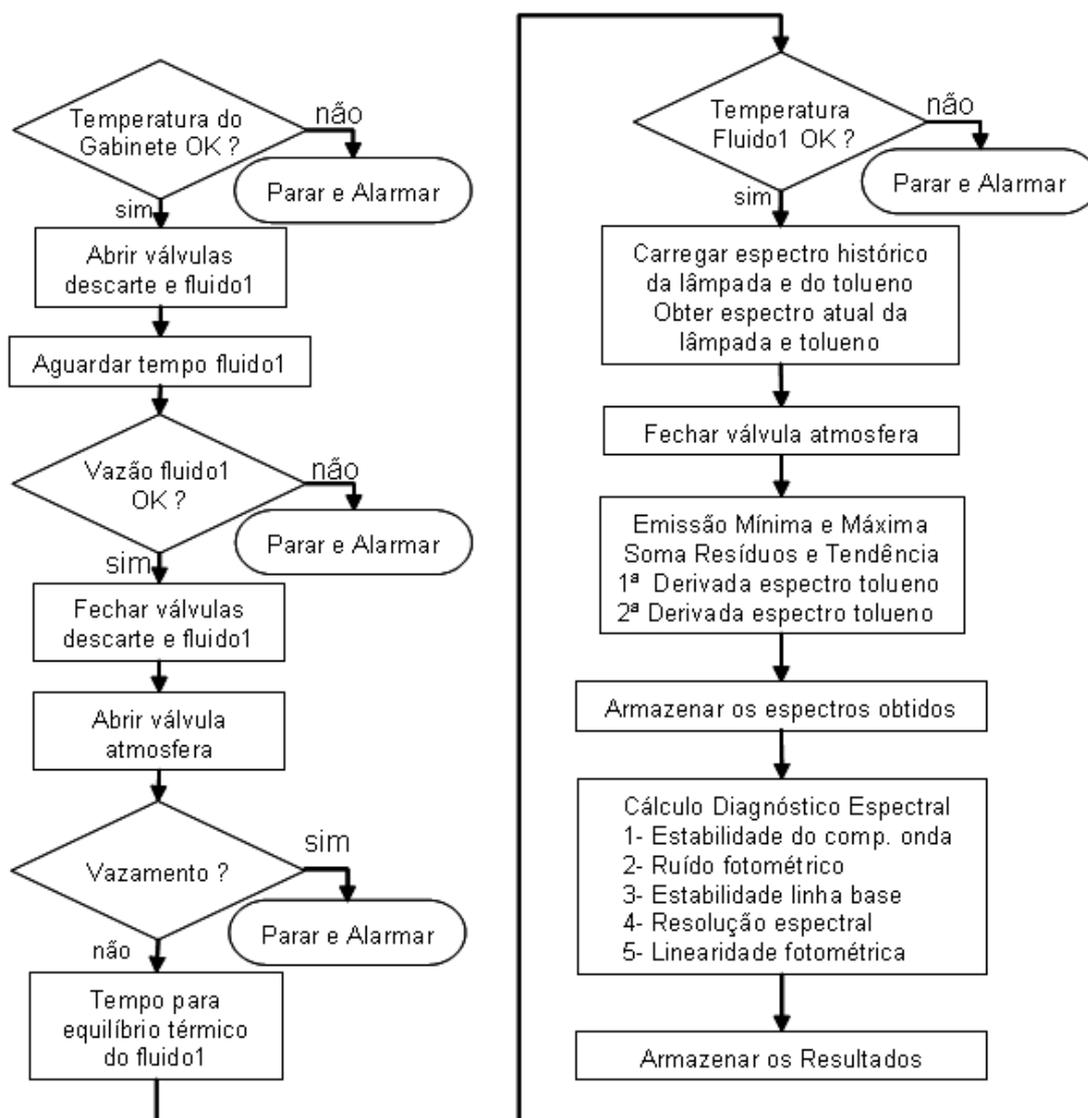


Figura 84. Fluxograma da rotina de diagnóstico espectral do programa de processo.

Cálculo da Emissão Mínima e Máxima

A Figura 85 mostra os espectros históricos e atuais da emissão da lâmpada e do tolueno. A partir do espectro de emissão atual são determinados os valores de emissão mínimo e máximo. Neste cálculo é feita uma comparação entre pares vizinhos do espectro, iniciando pelo menor valor de comprimento de onda e assim sucessivamente até que todos os valores espectrais sejam comparados. Durante a comparação o menor e o maior valor de

emissão são retidos e ao final do processo tem-se a identificação dos valores máximo e mínimo de emissão. O mesmo cálculo é realizado para o espectro histórico.

Cálculo da Soma dos Resíduos e da Tendência

Para o cálculo da soma dos resíduos e da tendência, é primeiramente realizado o cálculo da diferença entre o espectro de emissão atual e o espectro histórico para cada um dos 256 comprimentos de onda. A partir destes valores a *soma dos resíduos* é obtida pela adição das diferenças absolutas, enquanto que a soma dos valores das diferenças, mantendo-se seu sinal, resulta no valor da *tendência*. Para os cálculos utilizam-se as equações:

$$Soma_dos_resíduos = \sum |Emis_{a,i} - Emis_{h,i}| \quad (37)$$

$$Tendência = \sum (Emis_{a,i} - Emis_{h,i}) \quad (38)$$

onde $Emis_{a,i}$ e $Emis_{h,i}$ indicam os valores da emissão obtida para o i ésimo comprimento de onda para o espectro da emissão atual e histórico da lâmpada, respectivamente. Os valores do *resíduo* e da *tendência* indicam a magnitude da diferença espectral entre o espectro de emissão atual e histórico, sendo que esta magnitude pode estar relacionada a diversos fatores como variação da linha de base, falha de um ou mais sensores do detector ou posicionamento incorreto da célula de referência. Não é possível, a partir destes resultados, identificar o tipo de falha que ocorreu no espectrofotômetro. Entretanto, eles são importantes para indicar a existência de alguma alteração no funcionamento do equipamento e, neste caso, é necessária a intervenção do operador para identificar e solucionar o problema.

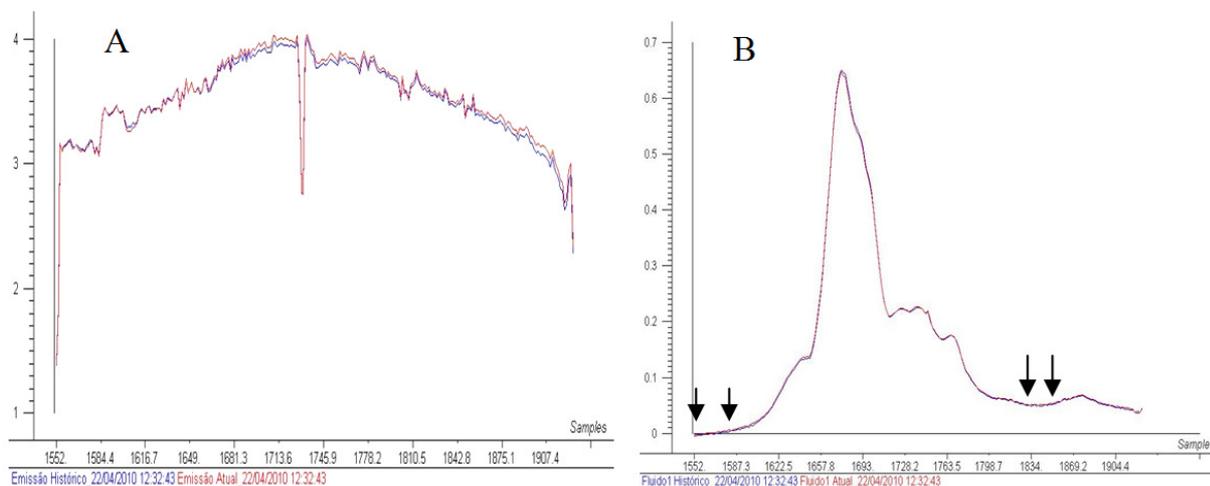


Figura 85. Espectros históricos (azul) e atuais (vermelho) da emissão da fonte (A) e do tolueno (B).

Procedimento semelhante ao discutido anteriormente é realizado para os espectros de tolueno atual e histórico, sendo que neste caso o valor de resíduo e tendência é calculado com base nas seguintes equações:

$$Soma_dos_resíduos = \sum |Abs_{a,i} - Abs_{h,i}| \quad (39)$$

$$Tendência = \sum (Abs_{a,i} - Abs_{h,i}) \quad (40)$$

onde $Abs_{a,i}$ e $Abs_{h,i}$ indicam os valores de absorvância obtido para o iésimo comprimento de onda para o espectro atual e histórico do tolueno, respectivamente.

Os valores dos parâmetros de Emissão mínima e máxima, soma dos resíduos e tendência para os espectros atuais obtidos ao longo do tempo de funcionamento do analisador são armazenados em um arquivo tipo ASCII na pasta “*DiagEspectra*”. Neste arquivo são também armazenados todos os outros parâmetros referentes ao diagnóstico espectral e que ainda serão discutidos, além dos respectivos parâmetros dos espectros históricos. Este conjunto de dados permite que o operador possa, de forma simultânea, comparar todos os valores e ter uma visão global do desempenho do analisador.

Parâmetros Obtidos Segundo a Norma ASTM D6122

A norma ASTM D6122 (2010) estabelece algumas condições para que seja avaliado o desempenho de um analisador de processo. Em primeiro lugar, é necessário selecionar uma substância química estável, com grau de pureza espectral, a qual será utilizada para a determinação dos seguintes parâmetros: **estabilidade do comprimento de onda, ruído fotométrico, estabilidade da linha de base, resolução espectral e linearidade fotométrica**. No caso particular do analisador desenvolvido neste projeto, foi selecionado o tolueno por se tratar de uma substância que pode ser facilmente obtida com a pureza adequada, além de ser quimicamente estável.

Para a obtenção dos parâmetros citados anteriormente, é inicialmente necessário realizar o cálculo da derivada primeira e segunda do espectro do tolueno. Além disso, simultaneamente a realização deste cálculo é também aplicado ao espectro, um filtro de alisamento (*smoothing*). Neste caso foi escolhido um filtro com janela de sete pontos uma vez que para este filtro não foi verificada visualmente a perda de informação espectral devido ao alisamento pronunciado do espectro que poderia causar a redução acentuada da altura de uma banda ou a eliminação de ombros e outros detalhes espectrais que são importantes para a modelagem dos parâmetros de qualidade, principalmente no caso de calibrações multivariadas. A primeira e a segunda derivadas do espectro de tolueno são mostradas na Figura 86.

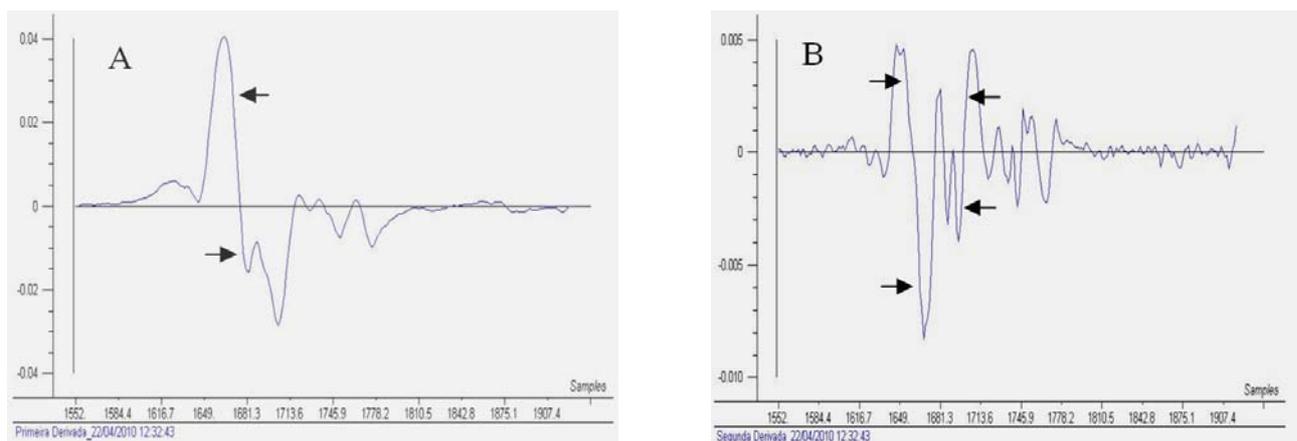


Figura 86. Primeira (A) e segunda (B) derivadas do espectro de tolueno.

Estes espectros são calculados utilizando as seguintes equações:

$$DP_i = -3 \frac{Abs_{i-3}}{28} - 2 \frac{Abs_{i-2}}{28} - \frac{Abs_{i-1}}{28} + \frac{Abs_{i+1}}{28} + 2 \frac{Abs_{i+2}}{28} + 3 \frac{Abs_{i+3}}{28} \quad (41)$$

$$DS_i = 5 \frac{Abs_{i-3}}{42} - 3 \frac{Abs_{i-1}}{42} - 4 \frac{Abs_i}{42} - 3 \frac{Abs_{i+1}}{42} + 5 \frac{Abs_{i+3}}{42} \quad (42)$$

onde DP_i e DS_i indicam os valores calculados para a derivada primeira e segunda, respectivamente, para o iésimo comprimento de onda. Os índices que aparecem nas equações foram obtidos no trabalho de SAVITZKY-GOLAY (1964) e permitem, além do cálculo da derivada, a aplicação do filtro de alisamento com janela de sete pontos.

Determinação da estabilidade do comprimento de onda

Para executar esse teste, foi escolhida a banda de absorção de tolueno encontrada em 1675 nm (aprox.). Para determinar o valor do comprimento de onda, é utilizada a primeira derivada do espectro. Calcula-se a regressão linear entre os pares ordenados de pontos (absorbância e comprimento de onda) situados entre as duas setas mostradas na Figura 86A. No total, seis pontos são utilizados no cálculo da regressão linear, localizados entre 1672,7 a 1679,8 nm. A partir da equação dessa regressão, é calculado o valor do comprimento de onda quando a derivada primeira assume o valor zero ($y = 0$).

Essa operação é repetida periodicamente, durante a vida útil do instrumento. Os valores dos comprimentos de onda obtidos são armazenados em um arquivo permitindo ao operador comparar o valor atual com o histórico. Esse procedimento permite avaliar se houve algum tipo de deslocamento dos componentes ópticos do espectrofotômetro durante as análises de processo, o que poderia influenciar os resultados de previsão dos parâmetros determinados.

Determinação do Ruído Fotométrico

Para a determinação do ruído fotométrico, dois espectros atuais de tolueno são obtidos simultaneamente, sendo que para cada um, um novo espectro do escuro e de referência é obtido. A diferença entre os valores de absorvância destes espectros é calculada segundo a equação:

$$Dif_i = Abs_{1,i} - Abs_{2,i} \quad (43)$$

onde $Abs_{1,i}$ e $Abs_{2,i}$ indicam os valores de absorvância para o primeiro e segundo espectro de tolueno, respectivamente, para o i ésimo comprimento de onda e Dif_i representa a diferença do valor de absorvância encontrada para o i ésimo comprimento de onda.

A partir destes dados é calculado o desvio padrão para duas diferentes regiões do espectro que apresentam baixos valores de absorvância conforme recomenda a norma D 6122. Além disso, essas regiões devem possuir no mínimo 11 pontos. A primeira região fica localizada entre 1552,0 e 1594,6 nm e a segunda entre 1832,5 e 1856,0 nm. Estas regiões são mostradas entre as setas na Figura 86B, e possuem 30 e 17 pontos, respectivamente. O desvio é calculado através da seguinte equação:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(Abs_i - Abs_m)^2}{n-1}} \quad (44)$$

onde s é o desvio padrão para a região selecionada, Abs_i é o valor de absorvância para o i ésimo valor de comprimento de onda, Abs_m é o valor médio de absorvância para a região selecionada e n é o número de dados utilizados no cálculo.

Determinação da Estabilidade da Linha de base

No cálculo da estabilidade da linha de base utilizam-se as mesmas regiões empregadas no cálculo do ruído fotométrico segundo determina a norma ASTM D6122. Para cada uma dessas regiões são calculados os valores médios de absorvância e comparados aos mesmos valores obtidos para o espectro histórico. Variações em relação ao espectro histórico indicam algum tipo de instabilidade da linha de base.

Determinação da Resolução Espectral

Para calcular a resolução espectral, a segunda derivada do espectro é utilizada. O procedimento é semelhante àquele utilizado no cálculo do comprimento de onda, sendo que neste caso duas regressões lineares são calculadas para cada uma das regiões do espectro indicadas pelas setas mostradas na Figura 86B. Na primeira região, a equação da regressão é calculada para os pares ordenados contidos na faixa espectral entre 1659,2 e 1665,1 nm (total de seis pontos) e, para a segunda região, a equação é obtida para a faixa compreendida entre 1698,9 e 1704,8 nm (total de seis pontos). A norma ASTM preconiza o uso de no mínimo dois pontos para cada região. De posse das duas equações de regressão, são encontrados os valores dos comprimentos de onda quando a derivada segunda assume o valor zero para cada uma das regiões. A diferença entre os valores de comprimentos de onda da primeira e da segunda região define o valor da resolução espectral.

Determinação da Linearidade Fotométrica

A linearidade fotométrica é avaliada utilizando duas bandas de absorção do espectro de tolueno, localizadas entre as setas mostradas na Figura 87. Segundo a norma D6122 deve ser selecionada a banda de maior intensidade, enquanto a segunda banda deve possuir um valor de intensidade inferior a metade da primeira. Assim, foram selecionadas as bandas localizadas entre 1646,0 e 1716,5 nm, banda de maior intensidade (B1), e entre 1759,1 e 1784,0 nm (B2). Uma linha de base é calculada para os dois valores de menor intensidade ao redor de cada banda. Este procedimento foi realizado através do cálculo da regressão linear utilizando os comprimentos de onda da primeira e segunda banda e os seus respectivos valores de absorbância. A partir dessas equações, é determinado o valor de intensidade de absorção na linha de base cujo comprimento de onda corresponde ao máximo valor de absorção para as bandas B1 e B2. Subtraem-se desses valores, respectivamente, os máximos de absorbância de cada banda. Em outras palavras, são determinadas as alturas de cada banda. A razão entre a altura da banda de maior intensidade pela de menor intensidade resulta no valor denominado de linearidade fotométrica.

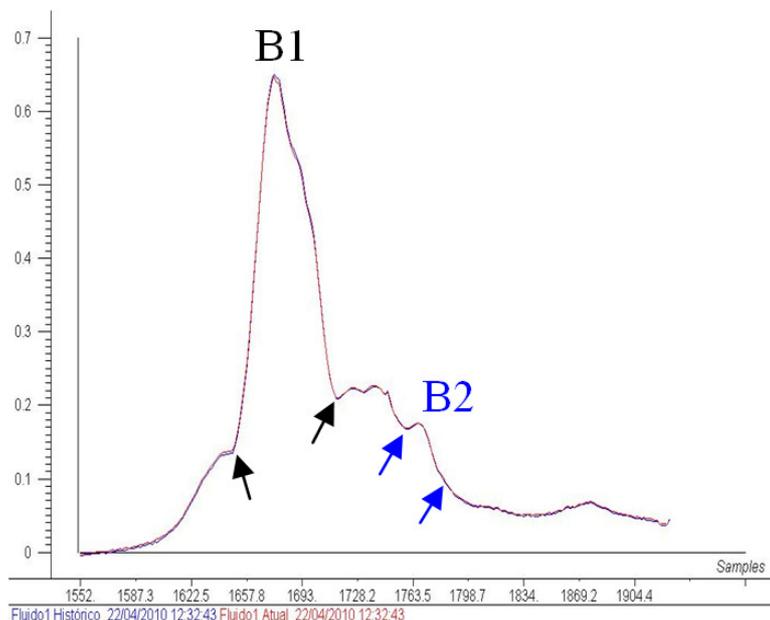


Figura 87. Espectro de absorção do tolueno onde as setas indicam as bandas de absorção empregadas no cálculo da linearidade fotométrica.

Rotina de Parada do Sistema

A rotina de parada do sistema é executada sempre que for detectada alguma falha grave no analisador. Neste caso, a rotina fecha todas as válvulas e avalia, através do sensor de vazão, se está ocorrendo vazamentos. No caso de ser verificado vazamento, um alarme emergencial é gerado, solicitando a imediata presença de um operador no local onde está localizado o gabinete do analisador para que seja providenciado o fechamento manual das válvulas localizadas na parte externa do gabinete (válvulas brancas mostradas na tela principal do programa de processo).

As principais falhas que podem ocorrer levando a parada do sistema e gerando alarmes são:

- 1- Temperatura do gabinete fora do valor de controle
- 2- Temperaturas dos fluidos fora do valor de controle
- 3- Vazão fora de controle para a amostra, fluidos de limpeza e ar.
- 4- Condição de vazamento, detectado quando as válvulas de fluidos estão fechadas e a válvula da atmosfera está aberta.

5- Erro de lógica, gerado durante a execução do programa.

6- Situação de emergência quando todas as válvulas foram fechadas pelo programa e, mesmo assim, ainda é detectada a vazão de algum fluido na linha de principal de alimentação do analisador.

O programa também permite que uma parada manual seja executada pelo operador sendo que neste caso, é necessário o uso de uma senha para ter acesso ao ícone do programa que executa a rotina de parada.

Dados e Relatórios

Durante a análise, o programa do analisador gera, além dos arquivos contendo os espectros e os dados de previsão, relatórios que armazenam os parâmetros de operação do analisador e o histórico dos eventos ocorridos durante o processo de análise. Esses arquivos são armazenados na mesma pasta onde estão localizados os arquivos dos espectros e dados de previsão.

A Figura 88 mostra um exemplo do relatório contendo os parâmetros de operação e do relatório do histórico dos eventos.

O relatório de operação resume todas as condições de funcionamento do analisador e no caso de qualquer alteração das condições de funcionamento o relatório é prontamente atualizado, garantindo que sempre sejam conhecidas as condições de controle e os modelos que estão atualmente sendo utilizados pelo analisador.

Por sua vez, o histórico de eventos permite o acompanhamento passo a passo da análise em operação, e das ocorrências de falhas e da geração de alarmes.

```

22/04/2010 10:30:06| PARÂMETROS DE OPERAÇÃO
Amostra = Gasolina
Fluido 1 = Tolueno
Fluido 2 = Hexano
***** ESPECTROFOTÔMETRO *****
Número de varreduras = 100
Tempo de integração(ms) = 1.3
***** ANÁLISE *****
Intervalo entre análises(min) = 300
***** TEMPERATURA GABINETE *****
Temperatura = 25
Tolerância da Temperatura = 1
Coeficiente Angular (Sensor Temperatura) = 10
Coeficiente Linear (Sensor Temperatura) = 0.12
Intervalo Tempo entre leituras sensor temperatura = 2
***** TEMPERATURA AMOSTRA *****
Temperatura = 25
Tolerância da Temperatura = 1
Coeficiente Angular (Sensor Temperatura) = 10.32
Coeficiente Linear (Sensor Temperatura) = 0.23
Intervalo Tempo entre leituras sensor temperatura = 1
Intervalo tempo para equilíbrio térmico amostra = 5
***** VAZAMENTO *****
Tolerância = 3
Intervalo Tempo entre leituras sensor vazão = 2
***** VAZÃO AMOSTRA *****
Vazão = 135
Tolerância da vazão = 110
Coeficiente Linear (Sensor vazão) = 3
Intervalo Tempo entre leituras sensor vazão = 1
***** VAZÃO FLUIDO 1 *****
vazão = 120
Tolerância da vazão = 109
Coeficiente Angular (Sensor vazão) = 5
Coeficiente Linear (Sensor vazão) = 2
Intervalo Tempo entre leituras sensor vazão = 1
***** VAZÃO FLUIDO 2 *****
Vazão = 125
Tolerância da vazão = 5
Coeficiente Angular (Sensor vazão) = 118
Coeficiente Linear (Sensor vazão) = 5
Intervalo Tempo entre leituras sensor vazão = 1
***** VAZÃO AR *****
Vazão = 400
Tolerância da vazão = 50
Coeficiente Angular (Sensor vazão) = 242
Coeficiente Linear (Sensor vazão) = 23
Intervalo Tempo entre leituras sensor vazão = 1
***** PROCEDIMENTO PERIÓDICOS *****
Intervalo Tempo para Limpeza Da célula (h)= 24
Intervalo Tempo para o diagnóstico espectral (h)= 7
***** MODELOS *****
Número de Modelos = 4
Modelo 1 = Pcongelamento
RMSEP = -12
Fator = 2
Modelo 2 = PFE
RMSEP = 120
Fator = 2
Modelo 3 = PFulgor
RMSEP = 27
Fator = 2
Modelo 4 = PIE
RMSEP = 112
Fator = 2

```

```

22/04/2010 10:30:10 INÍCIO DA OPERAÇÃO
*****
22/04/2010 10:30:11 ANÁLISE
22/04/2010 10:35:54 ANÁLISE
22/04/2010 10:40:21 ANÁLISE
22/04/2010 10:45:57 ANÁLISE
22/04/2010 10:51:41 ANÁLISE
22/04/2010 10:56:25 ANÁLISE
*****
22/04/2010 10:56:54 LIMPEZA AUTOMÁTICA CÉLULA DE MEDIDA
*****
22/04/2010 10:59:04 ANÁLISE
22/04/2010 11:04:47 ANÁLISE
22/04/2010 11:09:57 ANÁLISE
22/04/2010 11:14:41 ANÁLISE
22/04/2010 11:18:25 ANÁLISE
*****
22/04/2010 11:26:07 DIAGNÓSTICO ESPECTRAL AUTOMÁTICO
*****
22/04/2010 11:27:01 ANÁLISE
22/04/2010 11:32:45 ANÁLISE
*****
24/04/2010 11:32:49 Temperatura Gasolina 29 OC. Falha
*****
24/04/2010 11:32:50 Parada Automática do Sistema
*****
24/04/2010 11:33:32 EMERGÊNCIA.Vazamento detectado mesmo com a parada do sistema 67 mL/mtr
*****

```

Figura 88. Relatórios dos parâmetros de operação (esquerda) e do histórico de eventos (direita).

4.2.3.3. – Programa do gabinete

A função deste programa é permitir ao operador o controle das funções das válvulas solenóides e a avaliação do comportamento de resposta dos sensores de vazão e de temperatura presentes no gabinete, mesmo na ausência do espectrofotômetro. Além disso, ele é uma importante ferramenta para auxiliar na etapa de calibração dos sensores evitando

que estes tenham que ser transportados para o laboratório para realizar este procedimento. Em resumo, o programa do gabinete é um programa basicamente de manutenção.

A Figura 89 mostra a tela principal do programa do gabinete. A área branca localizada na parte superior a esquerda é utilizada para registrar os dados de temperatura e de vazão na forma gráfica. Cada ícone da parte inferior ao gráfico executa uma rotina que está associada a um sensor. Após a calibração, o operador pode introduzir no programa os coeficientes das curvas de calibração do sensor que está sendo avaliado. Além disso, ele pode dimensionar o fundo de escala do gráfico bem como o intervalo de tempo entre leituras consecutivas. O produto do intervalo de tempo entre leituras pelo número total de leituras (Xmax) define o tempo total que o sensor será monitorado. Durante o período de leitura, são mostradas ao operador a temperatura ou vazão atual, bem como o número da leitura realizada. Os dados obtidos são salvos em um arquivo tipo ASCII em disco rígido. Finalmente, no lado direito da tela são encontrados ícones que possibilitam ao operador verificar o funcionamento das válvulas solenóides e pneumáticas e permitir manualmente a entrada dos fluidos de limpeza, amostra e ar na linha principal de alimentação do gabinete.

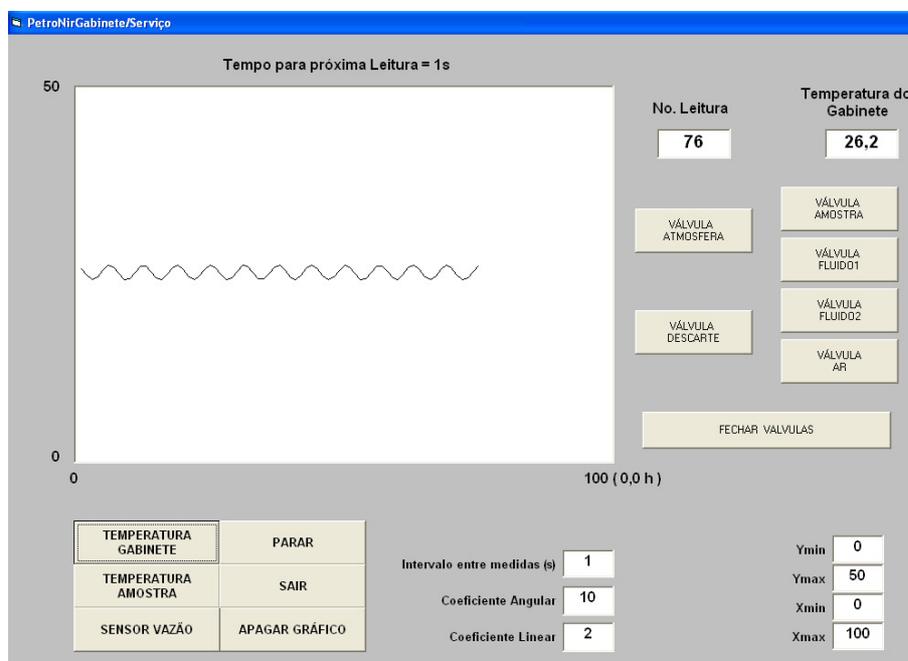


Figura 89. Tela principal do programa do gabinete.

4.3. Instalação do analisador de processo na refinaria

O analisador foi desenvolvido para ser utilizado no controle do sistema de mistura de gasolina da REVAP, ilustrado na Figura 90. O sistema possibilita a mistura de até cinco componentes diferentes, provenientes de tanques ou esferas de armazenagem. A linha de cada componente contém uma bomba, um transmissor de vazão e uma válvula de controle, comandada pelo Sistema Digital de Controle Distribuído (SDCD) da refinaria. Os componentes são conduzidos a um misturador estático por chicanas e, após a mistura, seguem para os tanques de armazenagem de gasolina acabada ou para oleodutos.

O analisador recebe amostras do produto acabado e envia os resultados para o SDCCD, que controla a vazão de cada componente conforme necessário, visando à produção de gasolina especificada com o menor custo possível.

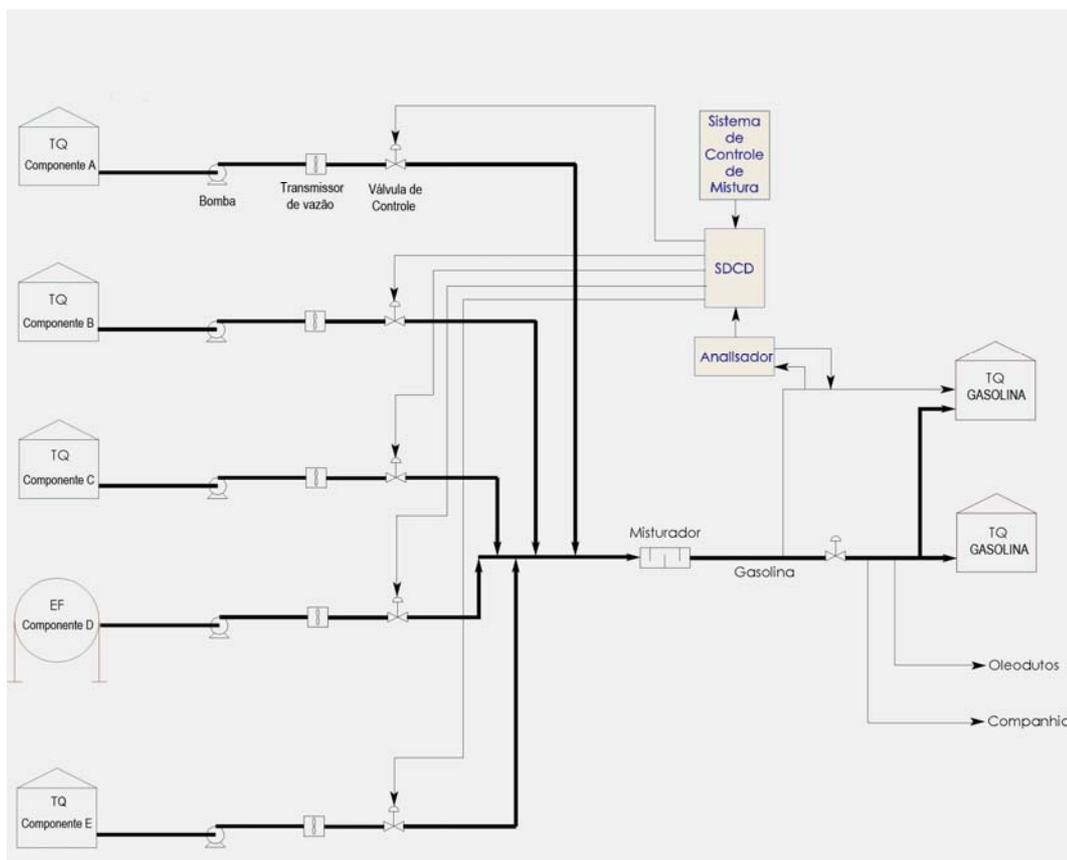


Figura 90. Sistema de mistura de gasolina da REVAP.

O analisador foi instalado numa casa de analisadores, próxima ao sistema de mistura de gasolina, mostrada na Figura 91.



Figura 91. Casa de analisadores do sistema de mistura de gasolina.

A casa proporciona um local abrigado de intempéries, com temperatura controlada, para promover o funcionamento adequado dos analisadores do sistema de mistura de gasolina. Atualmente, o único analisador instalado é o analisador NIR, mas outros instrumentos serão instalados ali no futuro. A Figura 92 apresenta o analisador NIR instalado na casa.

A casa possui duas portas para permitir acesso fácil e rápido escape em caso de emergência. Um aparelho de ar condicionado à prova de explosão controla a temperatura no interior da casa em torno de 23 °C.

Na parte traseira da casa estão instalados o sistema de amostragem, sistema de recuperação de amostra e demais utilidades necessárias. A Figura 93 mostra a parte traseira da casa, descrita na sequência (os números entre parênteses servem para a localização na figura dos componentes descritos).



Figura 92. Analisador NIR instalado na casa.



Figura 93. Casa de analisadores (parte traseira).

Cilindros contendo tolueno (1) e pentano (2) utilizados para a limpeza da célula do espectrofotômetro e testes espectrais, mantidos pressurizados por um cilindro de nitrogênio (3) com válvulas reguladoras de pressão (4), alimentam entradas do analisador no interior da casa.

Um sistema de validação composto por quatro cilindros (5), também pressurizados com nitrogênio, permite a introdução de amostras com características conhecidas no analisador.

Um gabinete (6) abriga o sistema de condicionamento de amostra do analisador NIR, enquanto outro gabinete (7) contém um sistema de amostragem fora de operação de um analisador antigo, removido da casa.

A amostra capturada retorna à linha de processo através de um sistema de recuperação de amostra, anexo à casa de analisadores, composto por um tanque à pressão atmosférica com uma bomba, atuada por chaves de nível acopladas ao tanque. O sistema de recuperação de amostra pode ser visto na Figura 94.



Figura 94. Sistema de recuperação de amostra.

Além do analisador NIR, a casa contém detectores de gases inflamáveis, de deficiência de oxigênio e presença de gás sulfídrico. A casa abriga também um controlador lógico programável (CLP), que recebe os sinais dos detectores e do analisador NIR.

4.3.1. Sistema de Amostragem do Analisador

Para entregar uma amostra representativa do processo para análise pelo espectrofotômetro, o analisador conta com um sistema de transporte e condicionamento de amostra.

A Figura 95 mostra uma fotografia do sistema de amostragem, enquanto a Figura 96 apresenta um diagrama do mesmo. Os componentes desse sistema estão instalados num gabinete localizado na parte traseira externa da casa de analisadores. O sistema é descrito a seguir (os números entre parênteses servem para a localização nas figuras dos componentes descritos).

A amostra é capturada da linha de processo por meio de uma sonda (1) localizada no centro da tubulação que conduz a gasolina após mistura aos tanques de armazenamento da refinaria.

Uma linha de aço inox provê uma circulação contínua de amostra até a casa de analisadores, passando pelo sistema de amostragem até o sistema de recuperação de amostra, a fim de fornecer ao analisador uma amostra representativa.

A amostra atravessa uma válvula de bloqueio geral e um manômetro (2), sendo conduzida a um filtro de particulados (3), para retenção de partículas com tamanho maior que 0,2 μm . Esse dispositivo, do tipo *by-pass*, filtra uma parte da amostra, enquanto a maior parte do fluxo promove a limpeza da membrana filtrante.

A alíquota filtrada segue até um próximo filtro de membrana (4), utilizado para a remoção de água da amostra. A água retida pode ser removida desse filtro periodicamente por meio da abertura de uma válvula para descarte atmosférico. A pressão da amostra é então regulada em 140 kPa por meio de um regulador (5). Em caso de falha nesse dispositivo, uma válvula de alívio (6) é atuada com 200 kPa para preservar a integridade dos componentes a jusante. Indicadores de pressão (7) e temperatura (8) informam esses parâmetros ao CLP, que gera alarmes quando estes estão fora dos valores adequados. A amostra segue então até o analisador no interior da casa.

A parte não filtrada proveniente do filtro BF-1 (3) segue para um coletor de amostra composto por válvulas (9) atuadas pneumaticamente pelo CLP e um cilindro de amostragem (10) com uma válvula de alívio (11) que abre em 1720 kPa. A coleta pode ser programada

para ocorrer quando o analisador detectar uma amostra que se caracterize como ponto discrepante (*outlier*) nos modelos de calibração multivariada. Nesse caso, a amostra é coletada, um alarme é gerado pelo CLP e o cilindro pode ser removido para análise em laboratório, a fim de inserir um novo ponto na calibração.

Um indicador de fluxo junto com uma válvula reguladora servem para ajustar a vazão de circulação da amostra, em cerca de 190 litros/hora (50 galões/hora) que é enviada ao sistema de recuperação de amostra (15).

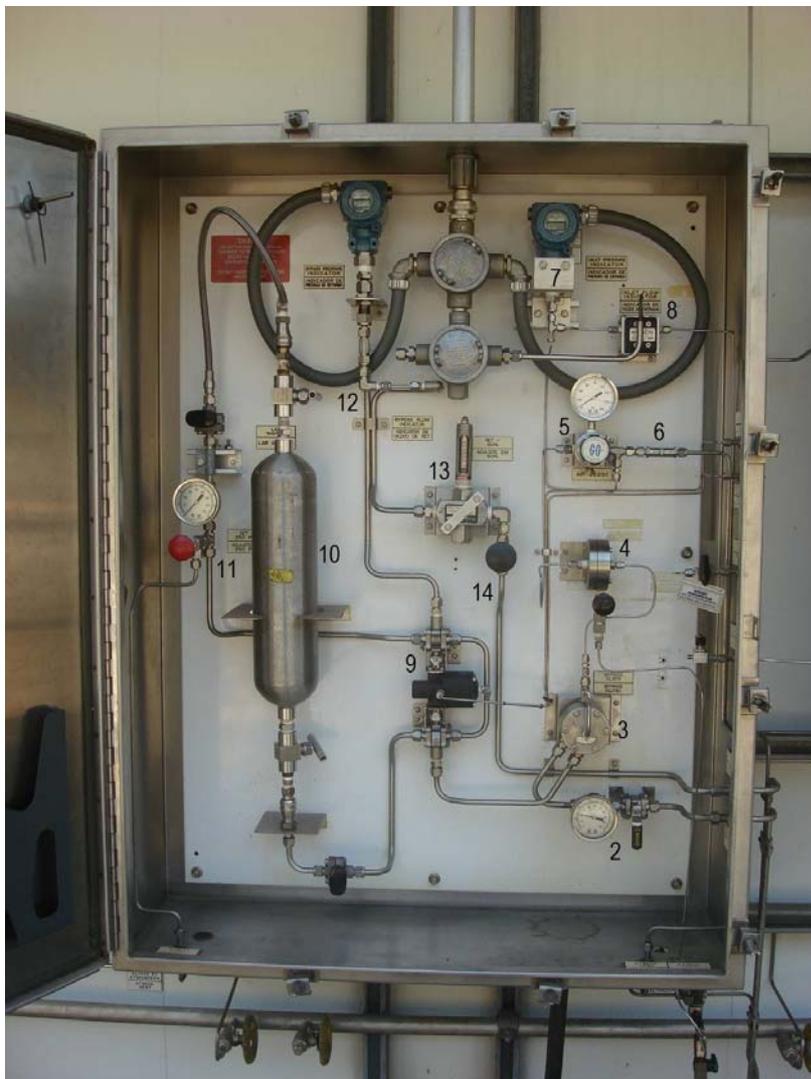


Figura 95. Sistema de amostragem do analisador.

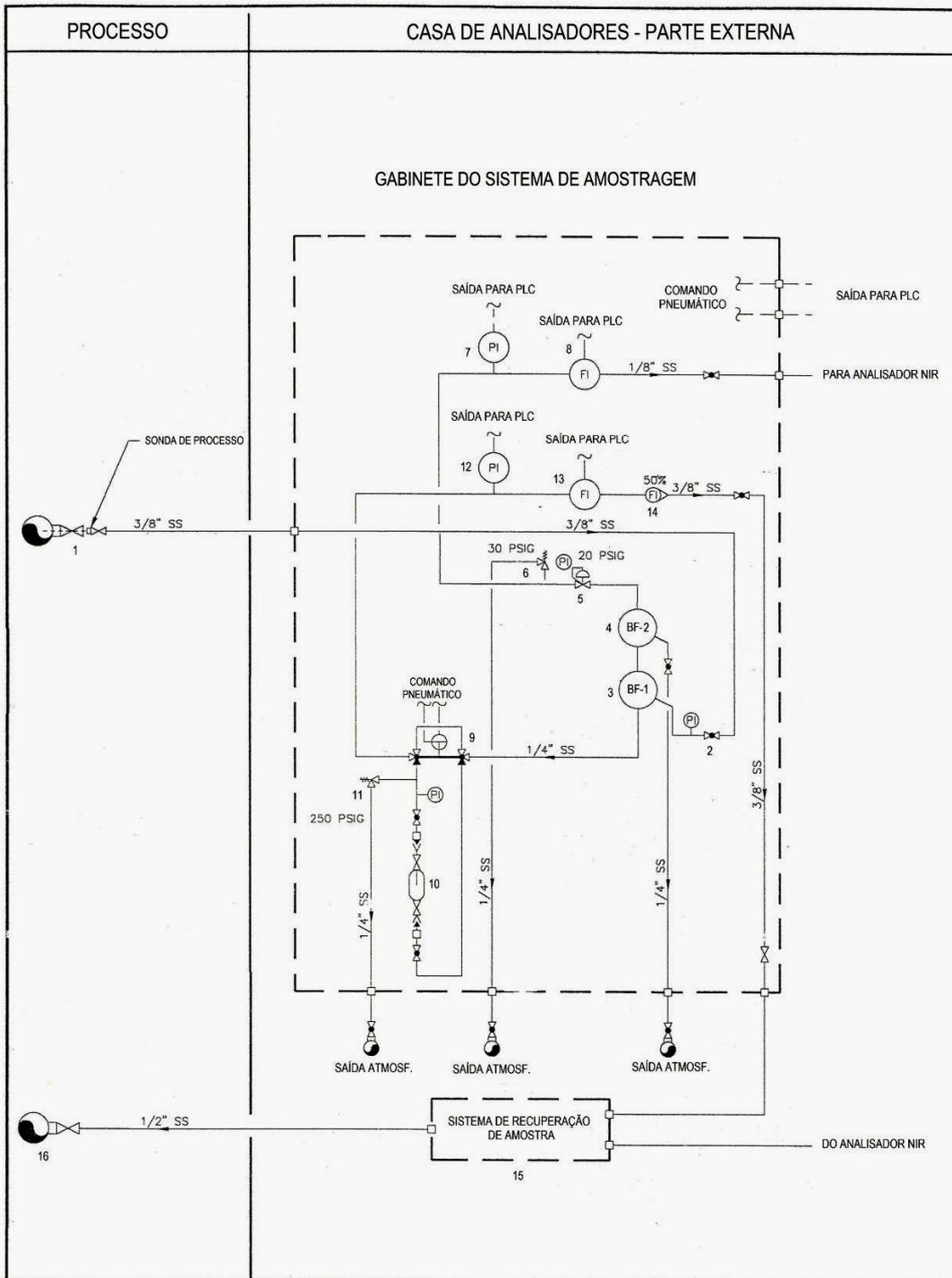


Figura 96. Diagrama do sistema de amostragem do analisador.

5. Resultados e Discussão

Uma vez terminada a construção do analisador, este foi avaliado com objetivo de verificar seu desempenho para a finalidade para a qual ele foi projetado, ou seja, determinar parâmetros de qualidade de produtos derivados do petróleo, com ênfase em combustíveis como a gasolina e o querosene de aviação.

Os resultados obtidos nesta avaliação são descritos e discutidos a seguir.

5.1. Obtenção e avaliação de espectros de hidrocarbonetos

Derivados de petróleo, como gasolina, óleo diesel ou querosene de aviação são misturas complexas de hidrocarbonetos. A gasolina automotiva, por exemplo, é composta por hidrocarbonetos na faixa de C4 a C12, com faixa de ebulição entre 30 a 225°C (MOREIRA, 2003). Isso representa mais de 150 substâncias, cujos espectros de absorção no infravermelho se sobrepõem para formar um espectro de gasolina (CHUNG, 2007). Para poder prever adequadamente a composição e parâmetros de qualidade da gasolina, um analisador NIR precisa ser capaz de distinguir espectros de hidrocarbonetos de cadeias similares.

A região NIR apresenta características bastante distintas da região do infravermelho médio. Na região NIR, entre 780 e 2500 nm, há uma repetição significativa de informações associadas às absorções atribuídas às combinações e aos sobretons de modos vibracionais. Um exemplo claro desta repetição ocorre com as bandas de combinação, encontradas preferencialmente entre 2000 e 2500 nm, cujos sobretons são observados na própria região do infravermelho próximo entre 1300 e 1420 nm. Portanto, grande parte da informação referente a estrutura de hidrocarbonetos encontrada na região de 2000 a 2500 nm, encontra-se presente entre 1300 e 1420 nm.

Uma vez que as propriedades que definem a qualidade de um combustível derivado do petróleo são determinadas basicamente pela composição relativa entre os muitos hidrocarbonetos que o constituem, é extremamente relevante que a região espectral

selecionada permita que hidrocarbonetos que apresentam composição elementar e estruturas semelhantes entre si sejam diferenciados por meio de seus espectros de absorção. Ou seja, que a despeito da semelhança de composição e estrutura química, eles apresentem espectros que possam ser distinguidos, mesmo com o uso de ferramentas matemáticas sofisticadas. De outra forma, a informação necessária à elaboração dos modelos multivariados para previsão das propriedades de interesse estaria ausente e os modelos não poderiam ser construídos.

Para avaliar a capacidade do espectrofotômetro de diferenciar hidrocarbonetos de estruturas parecidas, foram obtidos espectros de hidrocarbonetos de cadeias lineares, cíclicas, ramificadas e aromáticas com diferentes graus de semelhança de suas composições elementares e estrutura molecular.

Para cada substância, foi obtido um espectro, como a média de 100 varreduras, com tempo de aquisição de 2,1 ms, em célula de caminho óptico de 1,5 mm. Os espectros foram então tratados, utilizando MSC (Multiplicative Scatter Correction) e alisamento por *Savitzky Golay* (janela com 7 pontos e polinômio de segundo grau).

A Figura 97 apresenta os espectros tratados de alguns alcanos lineares: n-pentano, heptano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano e heptadecano.

A primeira banda de primeiro sobretom surge ao redor de 1693 nm, sendo atribuída ao primeiro sobretom do estiramento assimétrico do grupo metil. A segunda banda, em aproximadamente 1702 nm, deve-se ao primeiro sobretom do estiramento simétrico do grupo metil.

Em torno de 1723 nm, observa-se uma banda de alta intensidade, provavelmente uma banda de combinação das vibrações simétrica e assimétrica do grupo metileno (WORKMAN JR; WEYER, 2008). Em aproximadamente 1762 nm, pode ser observada uma quarta banda, relacionada ao primeiro sobretom do estiramento (simétrico ou assimétrico do grupo metileno). A posição dessas bandas é influenciada por átomos adjacentes ao radical metil (WORKMAN JR; WEYER, 2008).

É possível perceber facilmente a distinção espectral entre n-pentano e heptano, embora seja difícil distinguir visualmente os hidrocarbonetos de cadeias maiores. Entretanto, através de uma Análise por Componentes Principais (PCA), utilizando o mesmo conjunto de

espectros, é possível distinguir perfeitamente todos os espectros, conforme mostra o gráfico dos valores de *scores* das duas primeiras componentes principais na Figura 98. Pode-se perceber também a pequena dispersão dos valores de *scores* dos espectros da mesma substância quando comparada à dispersão dos valores de *scores* atribuídos aos diferentes hidrocarbonetos.

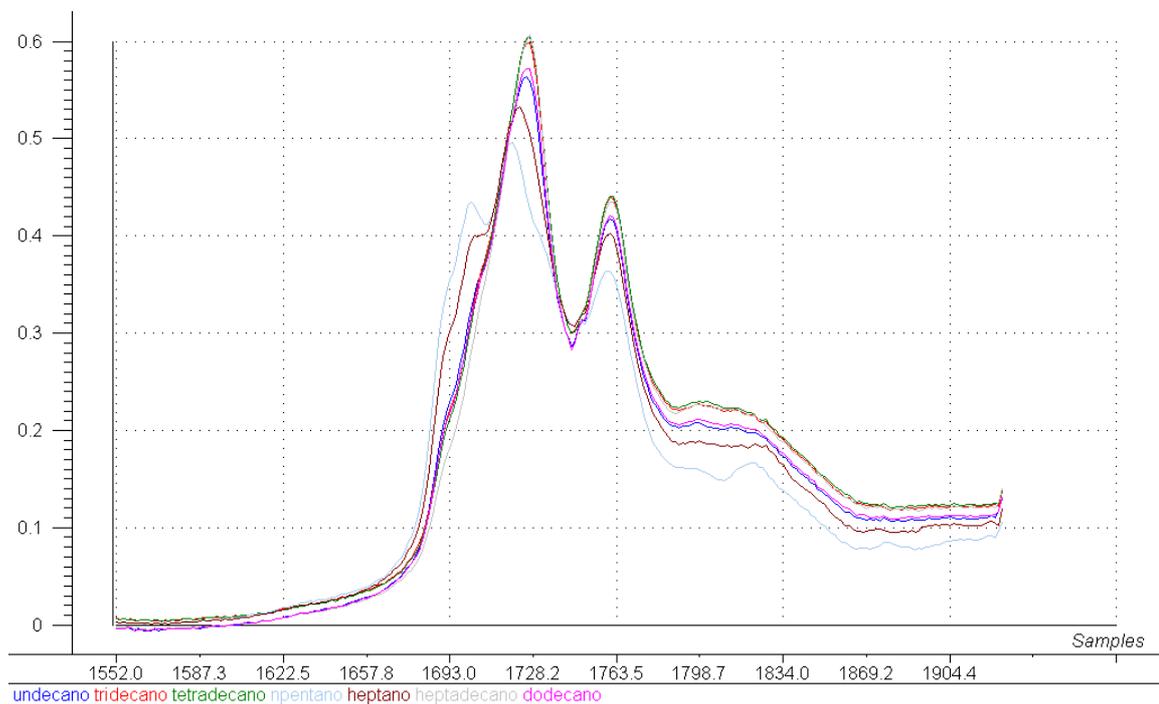


Figura 97. Espectros de absorção de alcanos lineares.

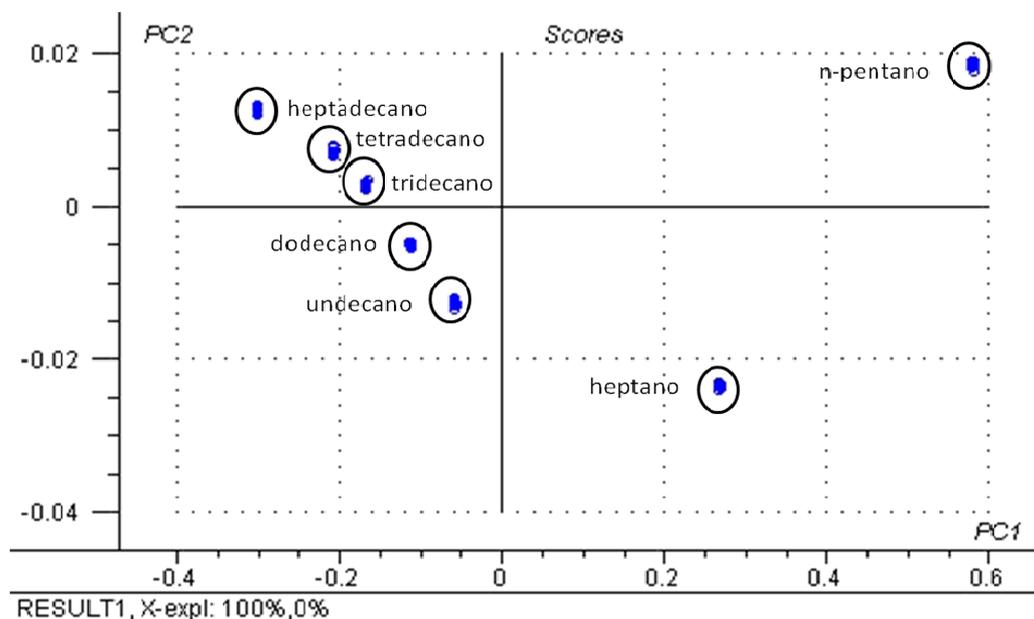


Figura 98. Gráfico de scores da análise PCA dos espectros de alcanos lineares.

A Figura 99 apresenta espectros de alguns cicloalcanos: metilciclopentano, ciclopentano e ciclohexano, que podem ser facilmente diferenciados visualmente. Uma característica interessante desses espectros é a presença de duas bandas de alta intensidade. No ciclohexano, por exemplo, elas ocorrem em 1727 nm e 1755 nm, sendo caracterizadas pelo primeiro sobretom das vibrações de estiramento simétrico e assimétrico, respectivamente, do grupo metileno (WORKMAN JR; WEYER, 2008). A intensidade dessas bandas é intensificada pela ressonância Darling-Dennison. No ciclopentano, tais bandas aparecem em 1714 nm e 1745 nm. A frequência de vibração dessas bandas aumenta com o aumento da tensão do anel da estrutura molecular.

A Figura 100 apresenta espectros de alguns alcanos ramificados: 2-metilpentano, 3-metilpentano, 3-metilhexano, 2,2,4 trimetilpentano e 2,2,4,4,6,8,8 heptametilnonano. Os espectros desses hidrocarbonetos são afetados pelas proporções dos grupos metil e metileno presentes em cada caso. Por exemplo, comparando-se o espectro do 2,2,4 trimetilpentano com o espectro do n-pentano, observa-se um aumento significativo da intensidade da banda de absorção em torno de 1702 nm (primeiro sobretom do estiramento

simétrico do grupo metil), com conseqüente redução da banda em 1762 nm (ou 1770 nm no 2,2,4 trimetilpentano, relativa ao primeiro sobretom de estiramento do grupo metileno), devido à diferença de proporção dos grupos metil e metileno nas referidas substâncias.

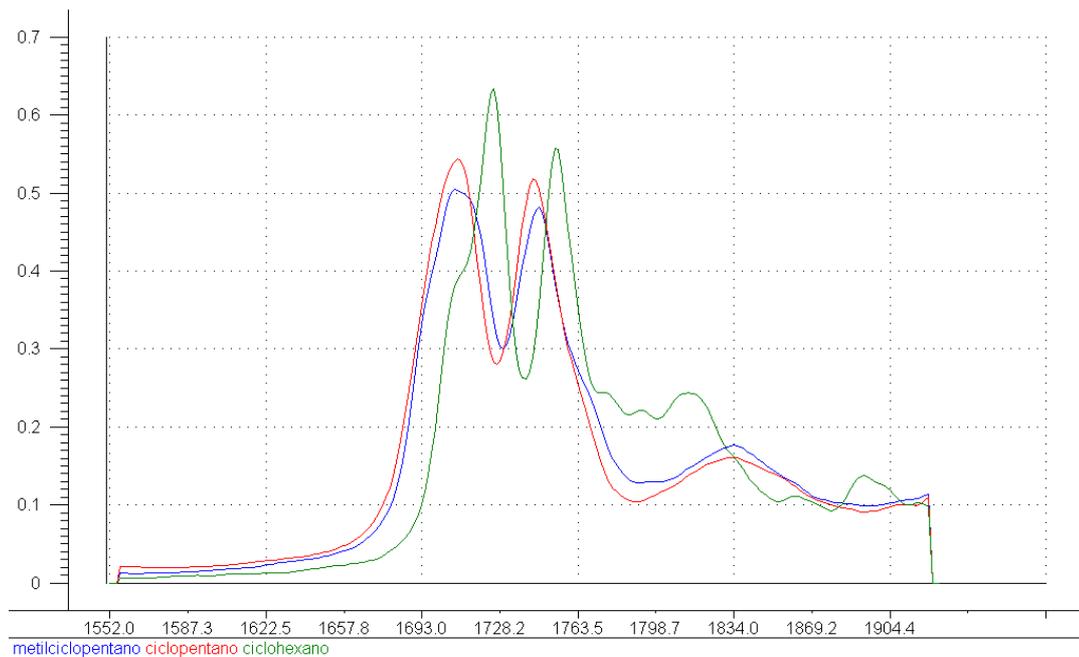


Figura 99. Espectros de alguns cicloalcanos.

A Figura 101 apresenta espectros de alguns hidrocarbonetos aromáticos: tolueno, 1-metil-naftaleno e 1,2,4 trimetilbenzeno. Os espectros apresentam bandas de absorção referentes às vibrações das ligações existentes no anel aromático e radicais presentes. Por exemplo, no tolueno, a intensa banda em 1670 nm está relacionada a vibrações de estiramento das ligações C-H do anel aromático, enquanto que as bandas em aproximadamente 1727 nm, 1743 nm e 1770 nm são relativas ao primeiro sobretom das vibrações de estiramento do grupo metil.

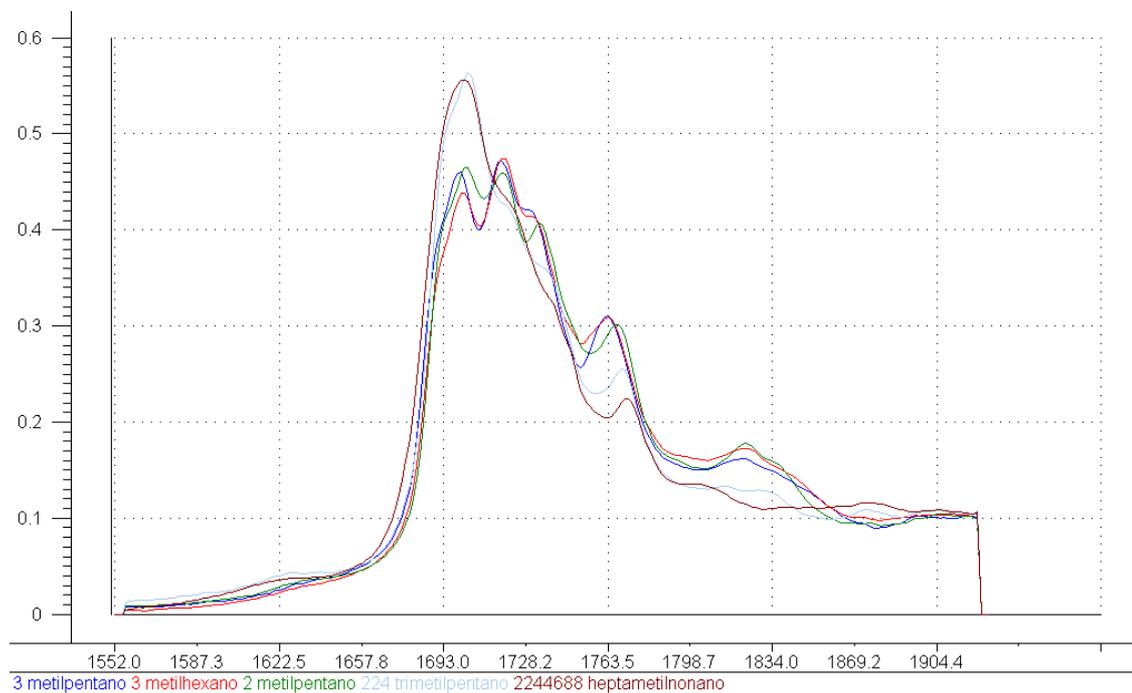


Figura 100. Espectros de alguns alcanos ramificados.

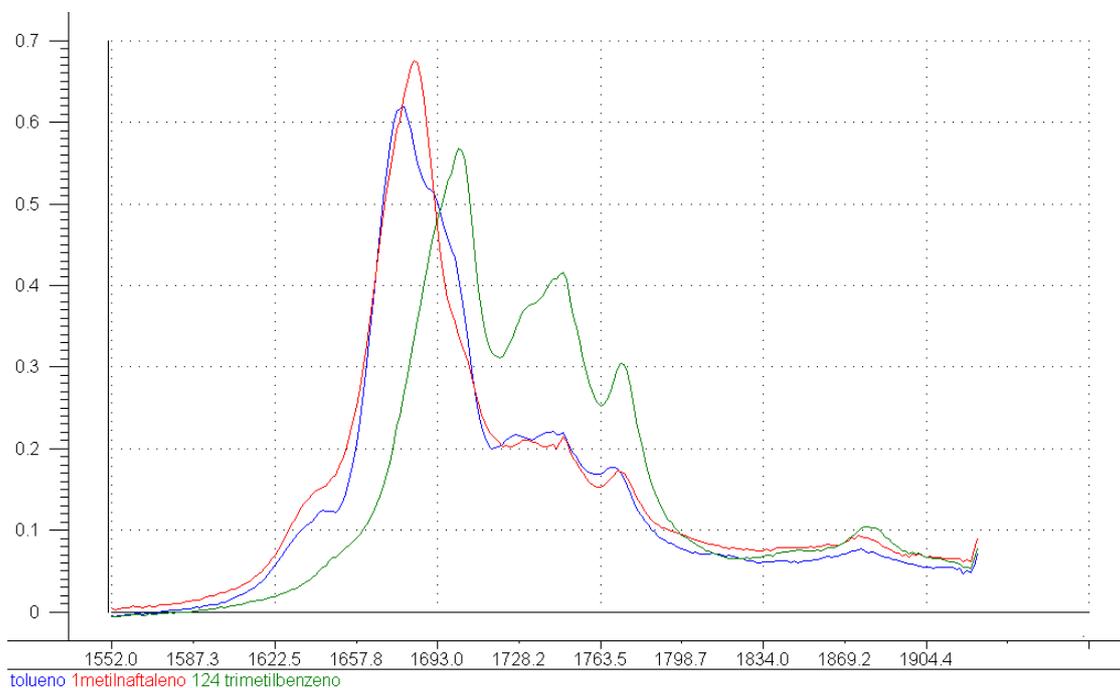


Figura 101. Espectros de alguns hidrocarbonetos aromáticos.

5.2. Desenvolvimento de Calibrações para Querosene de Aviação (QAV-1)

Para avaliar o desempenho do espectrofotômetro para a previsão de propriedades de querosene de aviação (QAV-1), 50 amostras desse produto foram coletadas na refinaria Henrique Lage (REVAP) e analisadas em laboratório quanto ao ponto de congelamento e massa específica a 20°C, segundo os métodos ASTM D7153 e D4052, respectivamente. Nem todas as amostras foram analisadas para os dois parâmetros. Os espectros foram obtidos em laboratório, com temperatura controlada em $25\pm 1^\circ\text{C}$, utilizando o programa PetroNIRLab, descrito anteriormente neste trabalho. O intervalo espectral utilizado foi de 1550 a 1930nm, sendo cada espectro obtido com tempo de integração de 2,1 ms e média de 100 varreduras.

As calibrações foram desenvolvidas utilizando o programa Unscrambler 9.1 (Camo, Noruega). Várias formas de pré-processamento foram avaliadas visando obter o menor valor de RMSECV. O pré-processamento utilizado que forneceu o melhor resultado foi o da derivada (primeira) por *Savitzky-Golay*, com polinômio de segundo grau e janela de 11 pontos.

A Figura 102 apresenta os espectros originais de QAV-1 e a Figura 103 mostra os espectros após pré-processamento.

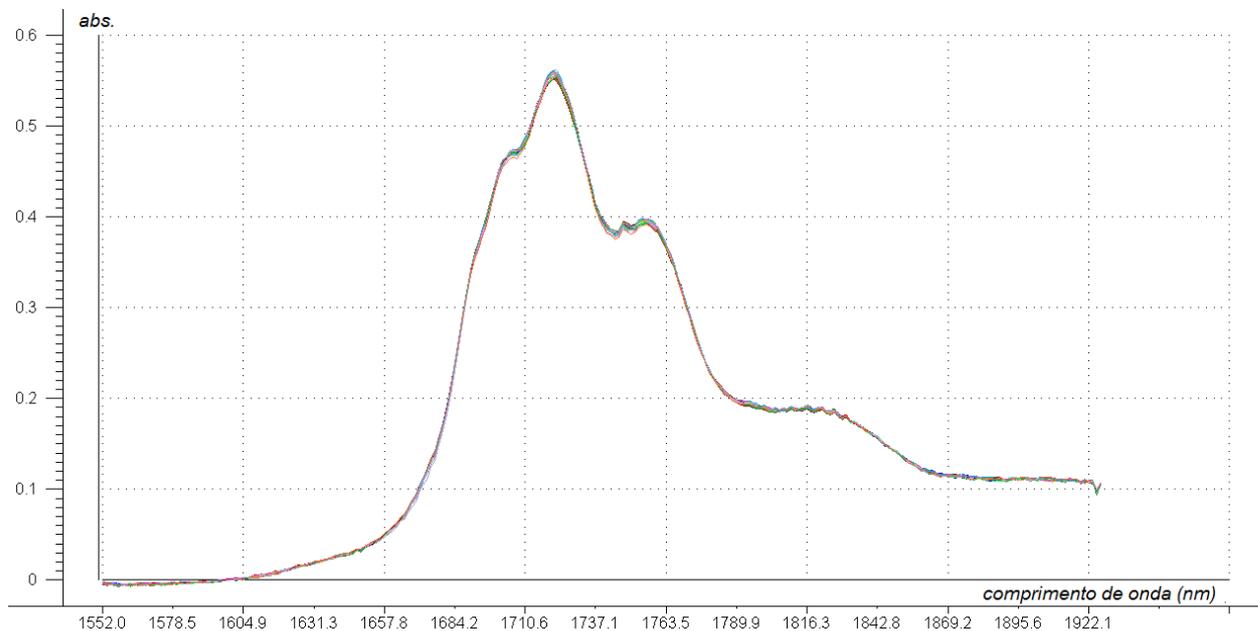


Figura 102. Conjunto de espectros de QAV-1 usados nas calibrações.

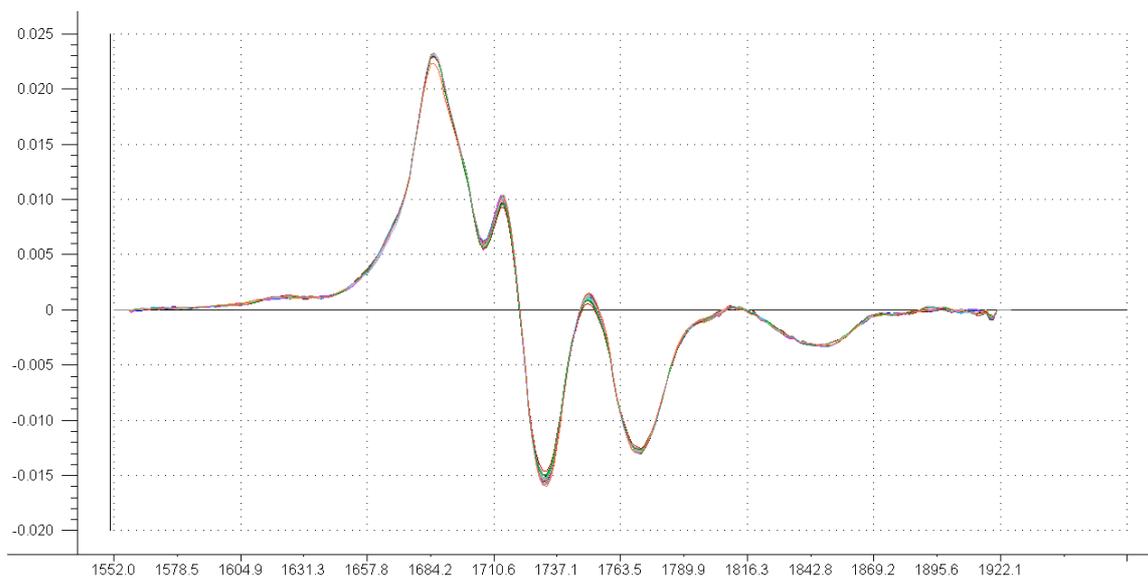


Figura 103. Derivadas (Savitzky-Golay) dos espectros de QAV-1.

Os modelos foram então obtidos utilizando regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), após centralização na média e empregando validação cruzada completa. As amostras

discrepantes foram eliminadas através da observação dos gráficos de *scores* das duas primeiras componentes principais e de influência (variância residual em Y versus alavancagem). O número de variáveis latentes foi selecionado com a ajuda do gráfico de variância residual em Y versus número de variáveis latentes, buscando otimizar simultaneamente os valores de variância residual e número de variáveis latentes.

Os modelos de calibração foram também validados por meio de um conjunto adicional de amostras (validação externa), obtido depois da separação das amostras em dois conjuntos: de calibração e validação. As amostras foram selecionadas para que o conjunto de validação pudesse satisfazer os seguintes requisitos:

- abrangência de todo o intervalo de valores da propriedade, conforme modelo desenvolvido
- distribuição uniforme das amostras ao longo do intervalo da propriedade
- distribuição uniforme das amostras em relação às variáveis espectrais
- número de amostras do conjunto de validação igual a vinte

Para isso, inicialmente foram desenvolvidos modelos de calibração para cada propriedade, utilizando o conjunto completo de amostras. Pontos discrepantes significativos foram eliminados nessa etapa. Por meio da observação simultânea do gráfico de *scores* da primeira variável latente versus *scores* da segunda variável latente e do gráfico de valores determinados versus valores previstos da propriedade, foram selecionadas as amostras para a validação. Essas amostras foram removidas do conjunto de calibração, para compor um conjunto de validação independente.

A Figura 104 apresenta o gráfico de *scores* da primeira variável latente versus *scores* da segunda variável latente para o modelo PLS para ponto de congelamento contendo todas as amostras disponíveis (46 amostras). As amostras marcadas com um círculo (20 amostras) foram selecionadas para compor o conjunto de validação externa, de forma a se obter uma distribuição uniforme no gráfico, representando a variabilidade espectral do conjunto de amostras.

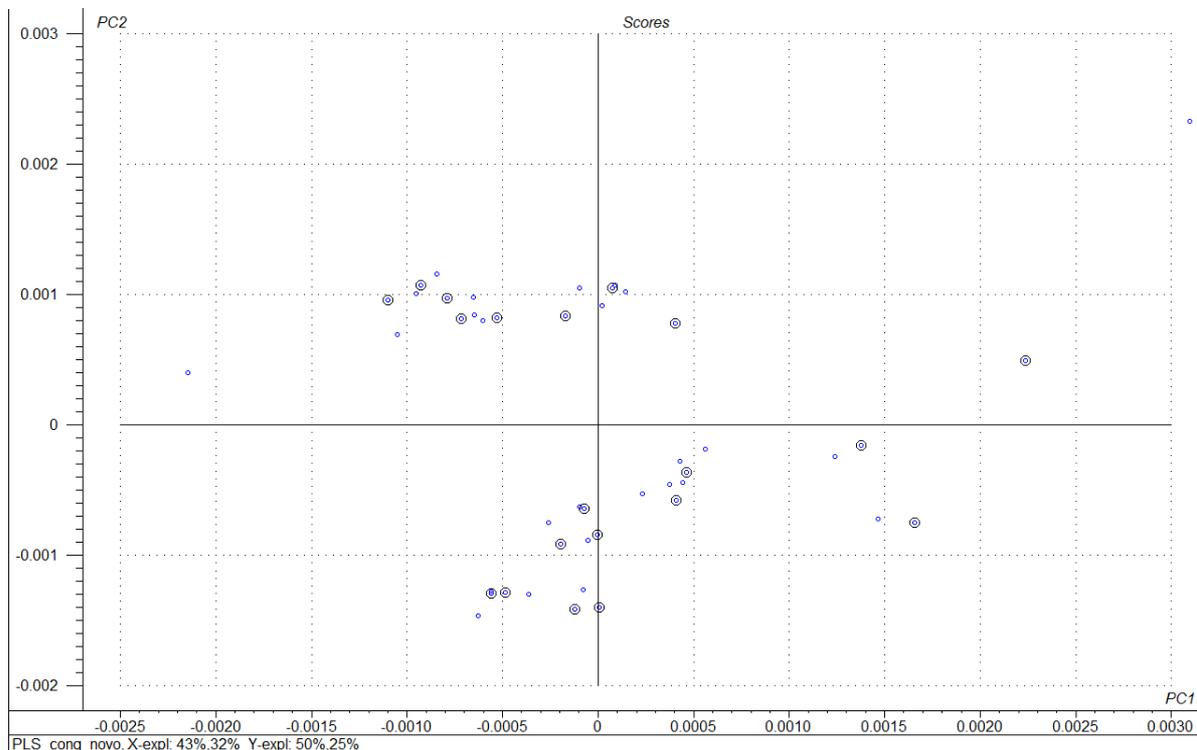


Figura 104. Gráfico de *scores* das duas primeiras variáveis latentes para ponto de congelamento.

Após a seleção e remoção das amostras do conjunto de validação, o modelo foi re-elaborado com as amostras restantes. A Figura 105 apresenta o gráfico de valores determinados versus previstos para ponto de congelamento com o modelo desenvolvido.

O modelo foi então validado através do conjunto de validação externa. Os resultados da validação são exibidos na Figura 106.

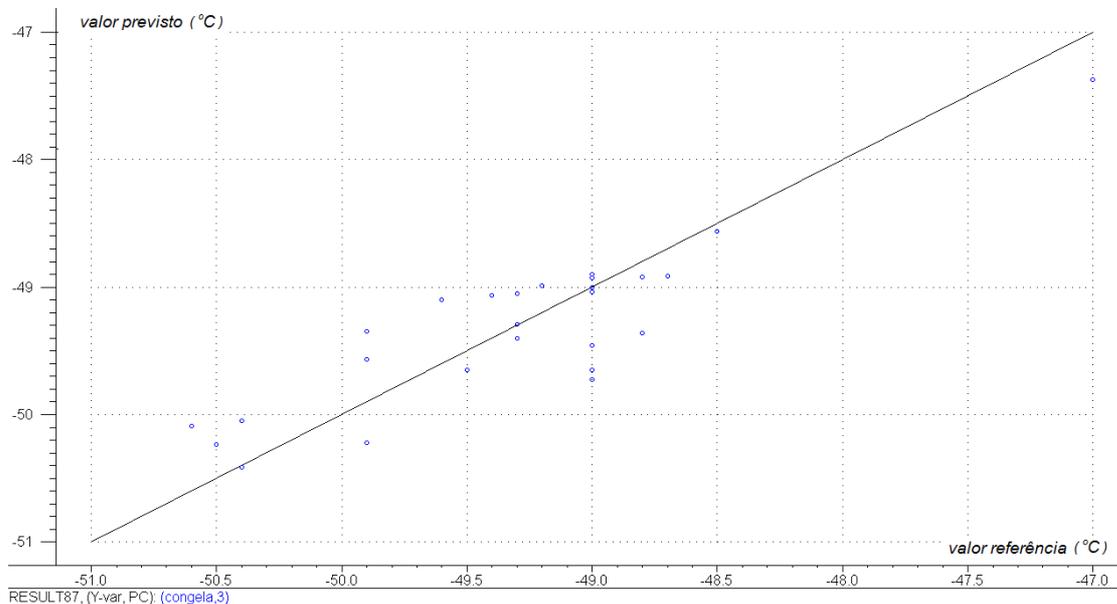


Figura 105. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS para o ponto de congelamento e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de calibração.

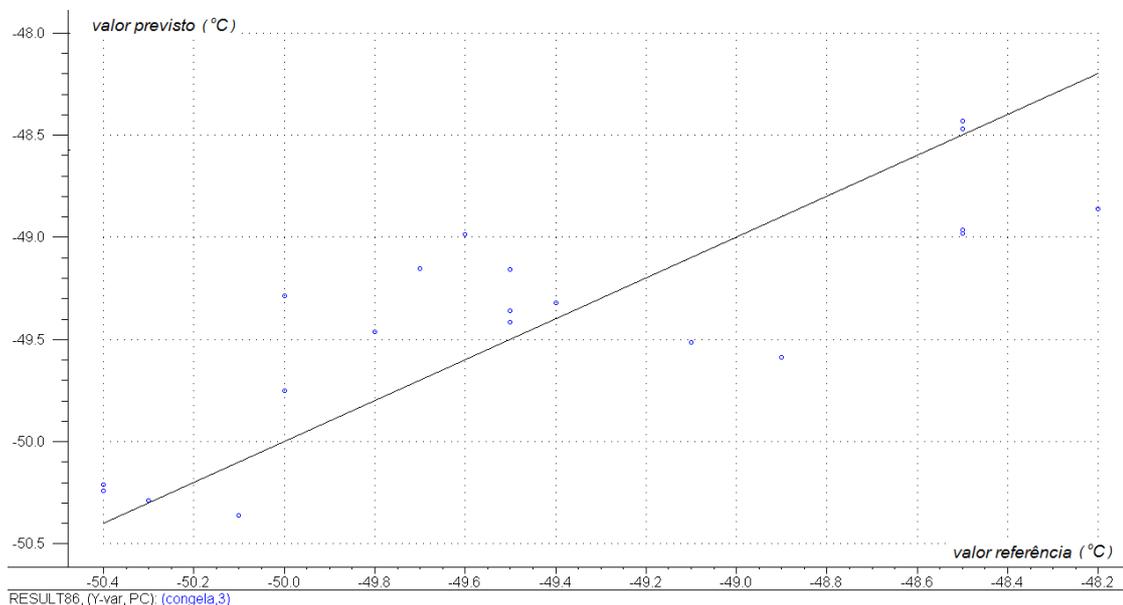


Figura 106. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS para o ponto de congelamento e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação.

O mesmo procedimento foi utilizado para a propriedade massa específica a 20°C. As Figuras 107, 108 e 109 apresentam, respectivamente, o gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes, o gráfico de valores determinados versus previstos com o modelo desenvolvido e os resultados da validação externa para massa específica a 20°C.

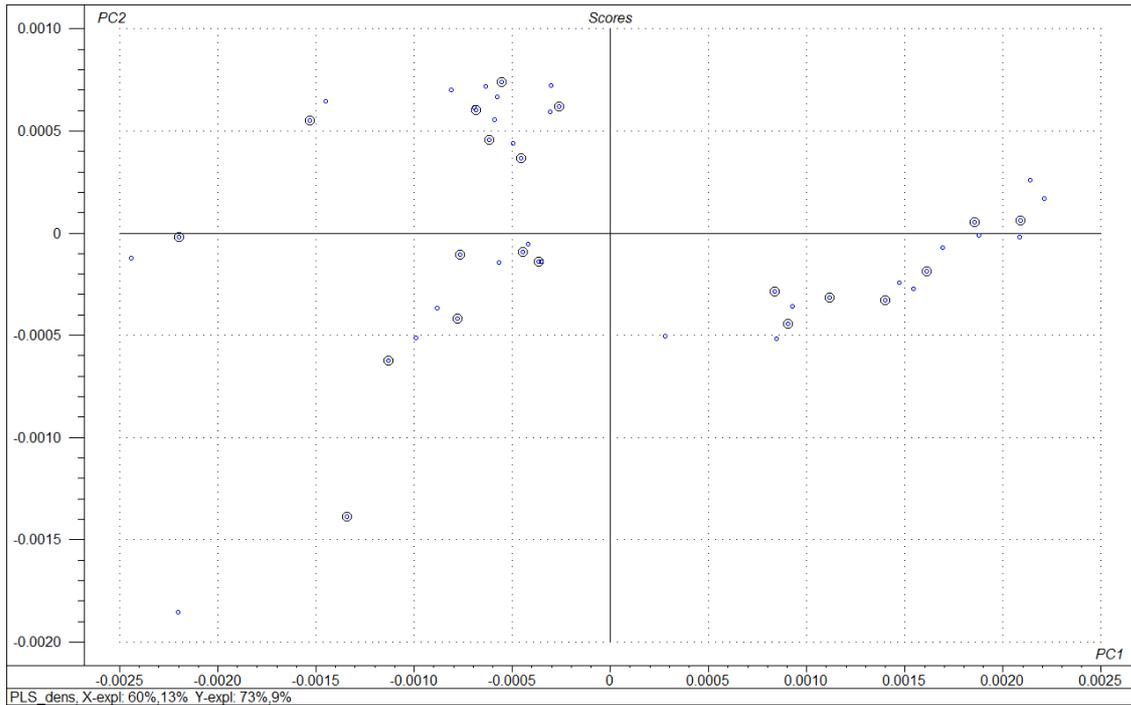


Figura 107. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para massa específica a 20°C.

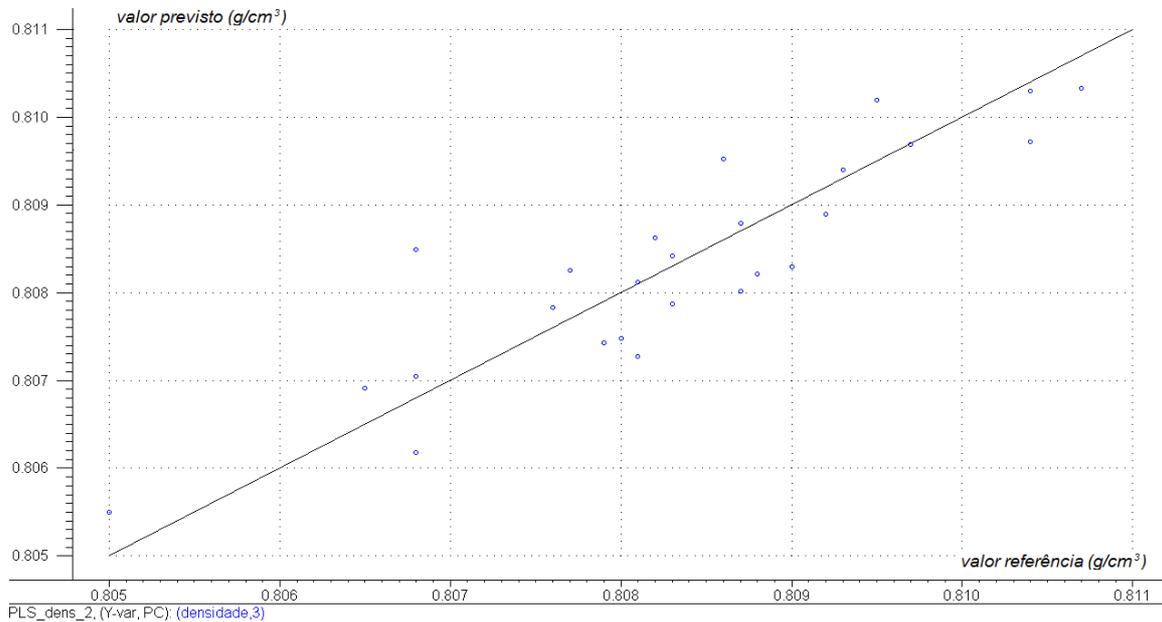


Figura 108. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS para a massa específica a 20 °C e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de calibração.

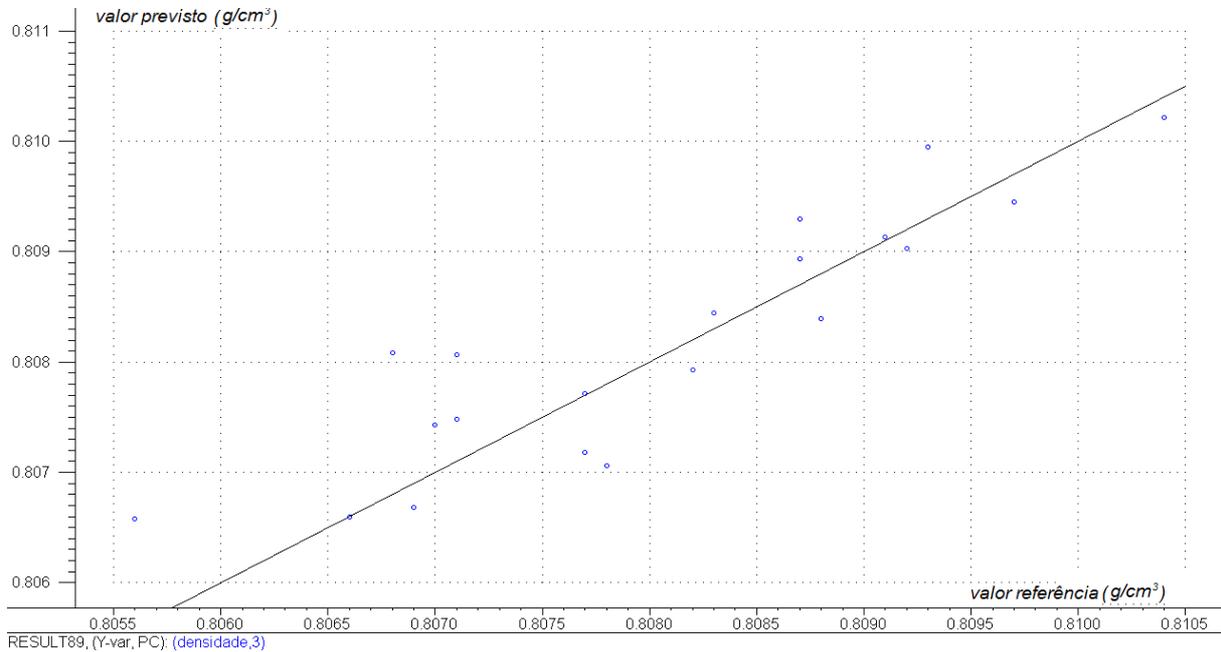


Figura 109. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS para a massa específica a 20 °C e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação.

A Tabela 8 apresenta os principais parâmetros dos modelos desenvolvidos para QAV-1.

Tabela 8. Resumo dos parâmetros dos modelos para QAV-1.

Propriedade	No. Amostras	Variáveis latentes	RMSECV	RMSEP	Bias	Correlação	Faixa
Ponto de congelamento (°C)	26	3	0,35	0,40	0,03	0,8138	-50,6 a -47
Massa específica a 20°C (g.cm ⁻³)	26	3	0,0006	0,0005	0,00015	0,8961	0,8050 a 0,8107

5.3. Desenvolvimento de Calibrações para Gasolina

Para avaliar o desempenho do espectrofotômetro para a previsão de propriedades de gasolina, foram coletadas amostras desse produto em tanque (gasolina venda) e na linha de mistura de gasolina (*blending*) da refinaria REVAP. Procurou-se obter um bom número de amostras, coletadas num intervalo de tempo tal que representassem a variabilidade natural do processo de produção desse combustível. Ao mesmo tempo, visto haver a preocupação de não sobrecarregar o laboratório, foram utilizadas amostras já analisadas previamente para atender outras demandas. O número de 80 amostras foi obtido num intervalo de tempo de cerca de um ano, o que possibilitou aos modelos capturar variabilidades como alterações do tipo de petróleo, das condições operacionais das plantas, das proporções dos componentes e variações sazonais das especificações de qualidade. As amostras foram conservadas em recipientes de cor âmbar, cheios, fechados com batoque e armazenados a uma temperatura inferior a 18 °C. As propriedades determinadas foram (métodos em parênteses): destilação (ASTM D86), composição (norma Petrobras N2377), enxofre (ASTM D4294), benzeno (ASTM D3606), octanagem MON (ASTM D2700), octanagem RON (ASTN D2699), índice

anti-detonante (cálculo), massa específica (ASTM D4052) e pressão de vapor Reid (ASTM D5191).

Os métodos para obtenção dos espectros, o pré-processamento e o desenvolvimento das calibrações foram idênticos aos utilizados para o querosene de aviação QAV-1 (veja seção 5.2).

A Figura 110 apresenta os espectros originais de gasolina e a Figura 111 mostra os espectros após pré-processamento. Podem ser observados dois grupos distintos de espectros na Figura 110, correspondentes aos espectros das amostras obtidas de tanque (gasolina venda) e da linha de mistura de gasolina (*blending*). Tal distinção deve-se ao fato que as amostras obtidas de tanque são produto acabado, resultante da mistura final dos vários componentes que formam a gasolina, enquanto que as amostras obtidas da linha são misturas intermediárias ou representam apenas um dos componentes da mistura.

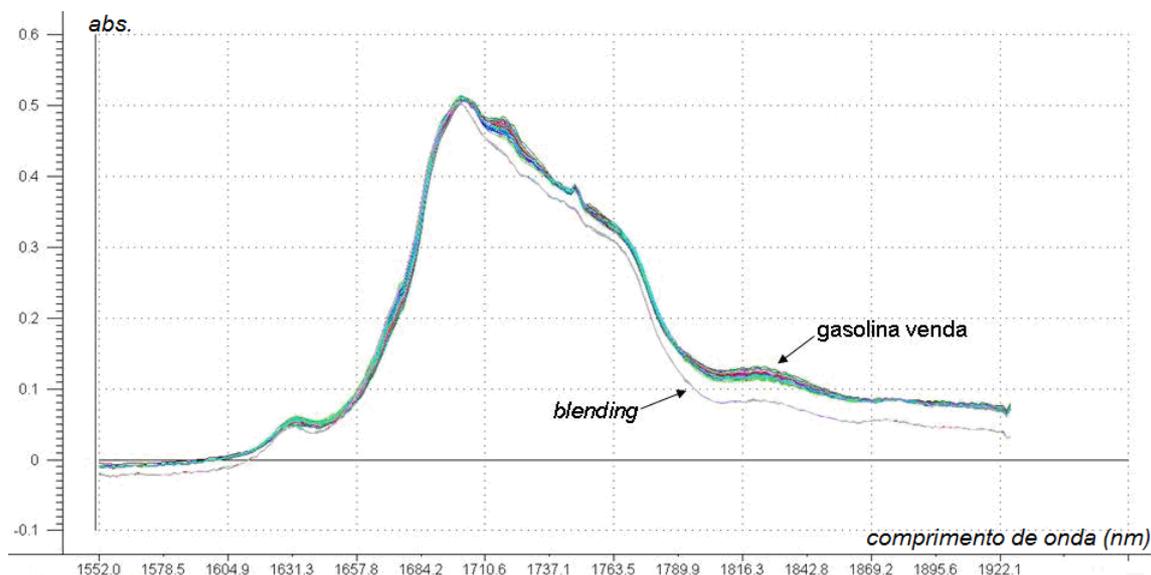


Figura 110. Conjunto de espectros das amostras de gasolina usado nas calibrações.

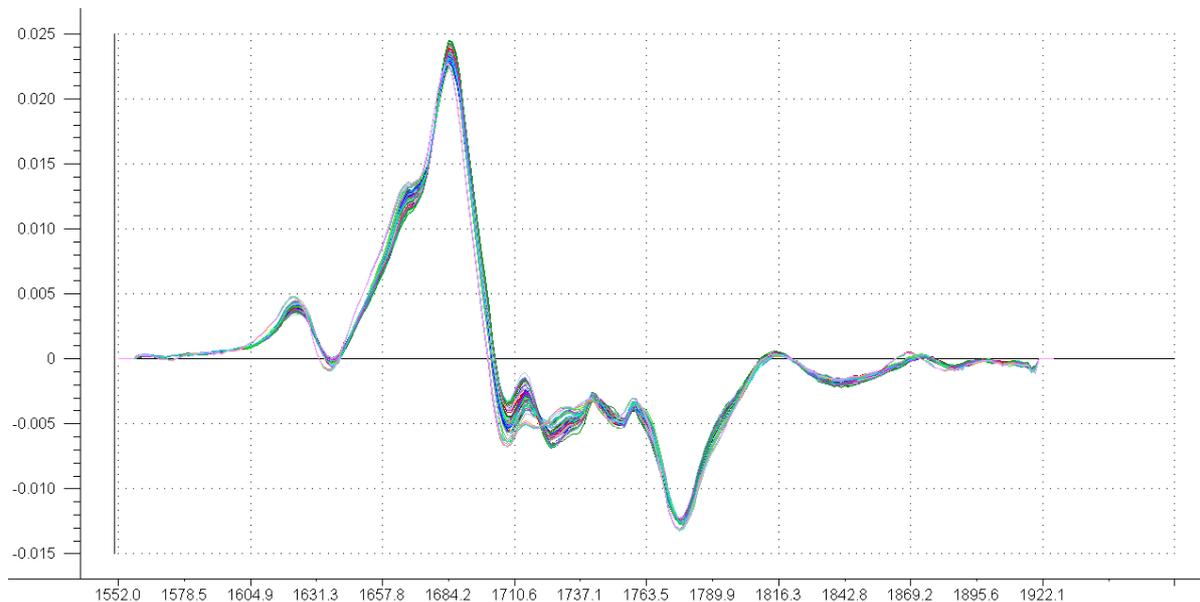


Figura 111. Derivadas (*Savitzky-Golay*) dos espectros das amostras de gasolina.

Primeiramente, os dados foram submetidos a uma Análise por Componentes Principais (PCA). A PCA foi realizada após centralização na média e empregando validação cruzada completa. O número de componentes principais foi selecionado através do gráfico de variância residual versus número de componentes principais. O modelo foi elaborado com 4 componentes principais, que resultou na menor variância residual.

A Figura 112 apresenta o gráfico de *scores* das duas primeiras componentes principais da PCA. Pode-se observar a separação do conjunto de amostras em dois grupos, sendo um correspondente às amostras de gasolina venda (elipse vermelha) e outro das amostras coletadas no sistema de mistura de gasolina (elipse azul).

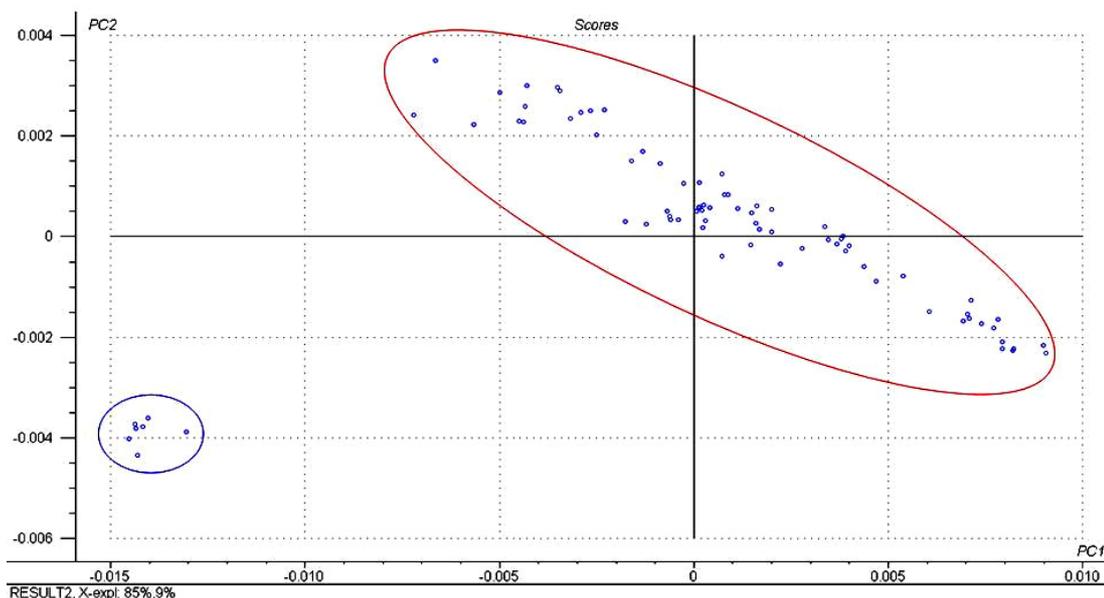


Figura 112. Gráfico de *scores* da análise PCA das amostras de gasolina. A elipse em vermelho define a dispersão dos *scores* das amostras de gasolina venda, enquanto a elipse em azul define a dispersão dos *scores* das amostras de gasolina do sistema de mistura em linha.

As Figuras 113, 114 e 115 apresentam, respectivamente, o gráfico de *scores* das duas primeiras variáveis latentes, o gráfico de valores determinados versus previstos com o modelo desenvolvido e os resultados da validação externa para destilação, ponto 10% evaporado.

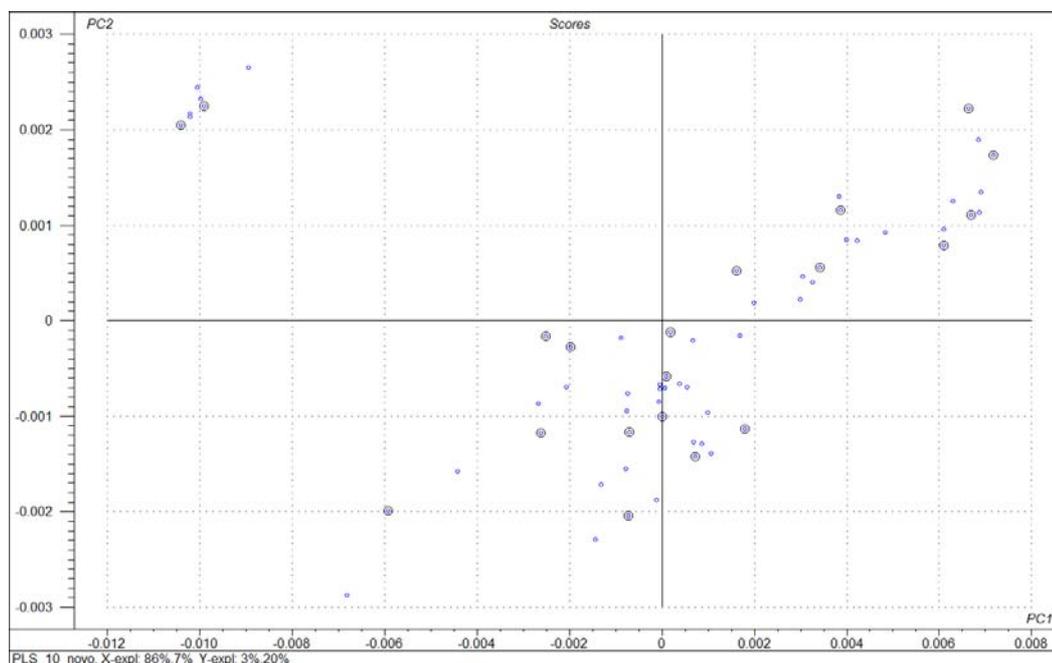


Figura 113. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para destilação (ponto 10% evaporado).

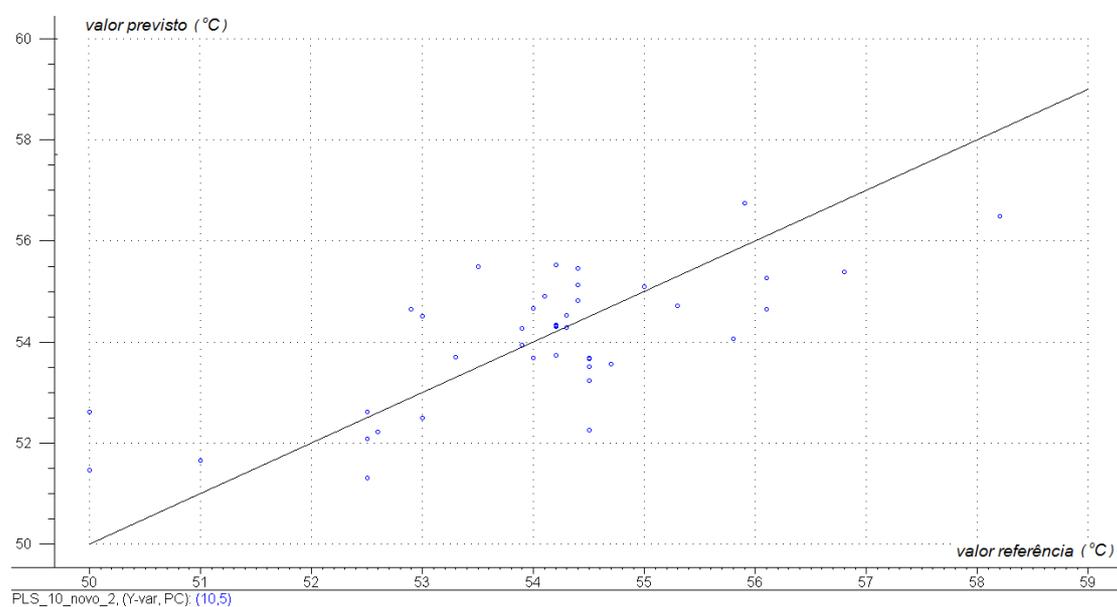


Figura 114. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para destilação (ponto 10% evaporado).

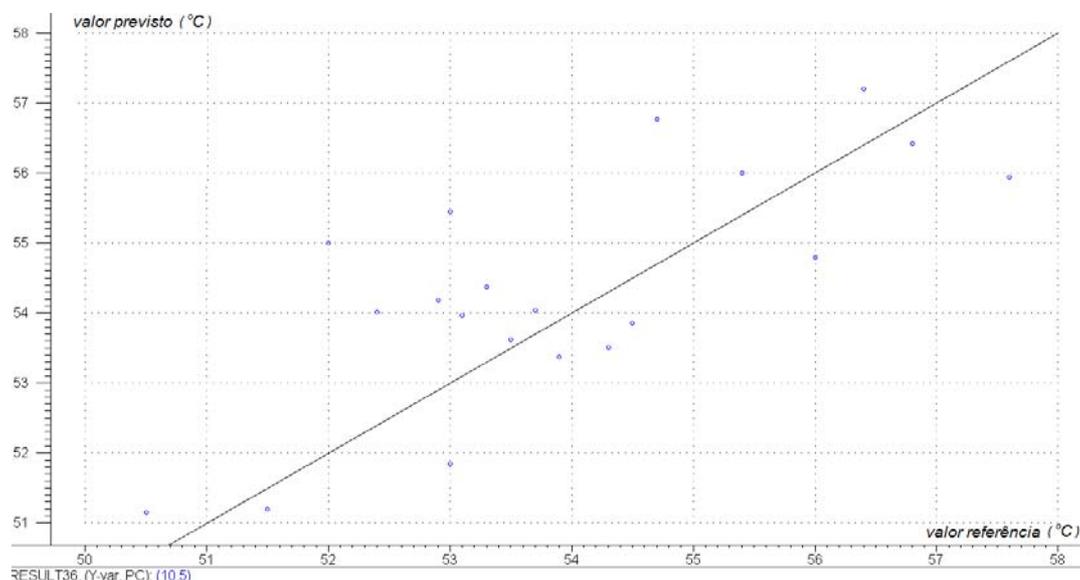


Figura 115. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para destilação (ponto 10% evaporado).

As Figuras 116, 117 e 118 apresentam, respectivamente, o gráfico de *scores* das duas primeiras variáveis latentes, o gráfico de valores determinados versus previstos com o modelo desenvolvido e a comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para destilação (ponto 50% evaporado).

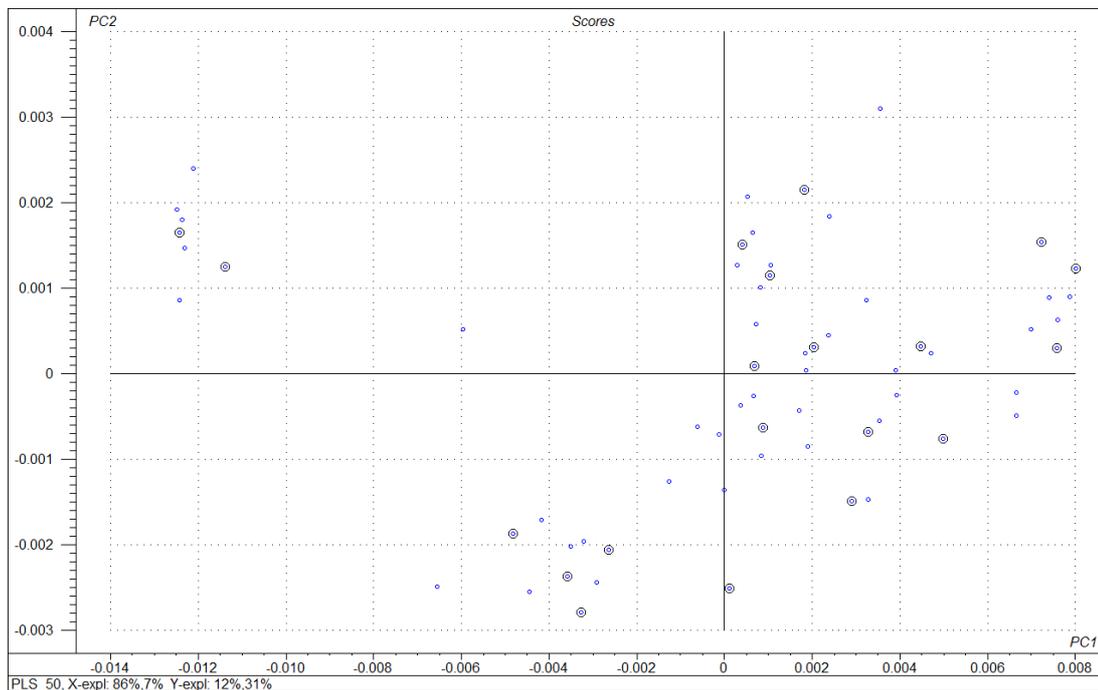


Figura 116. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para destilação (ponto 50% evaporado).

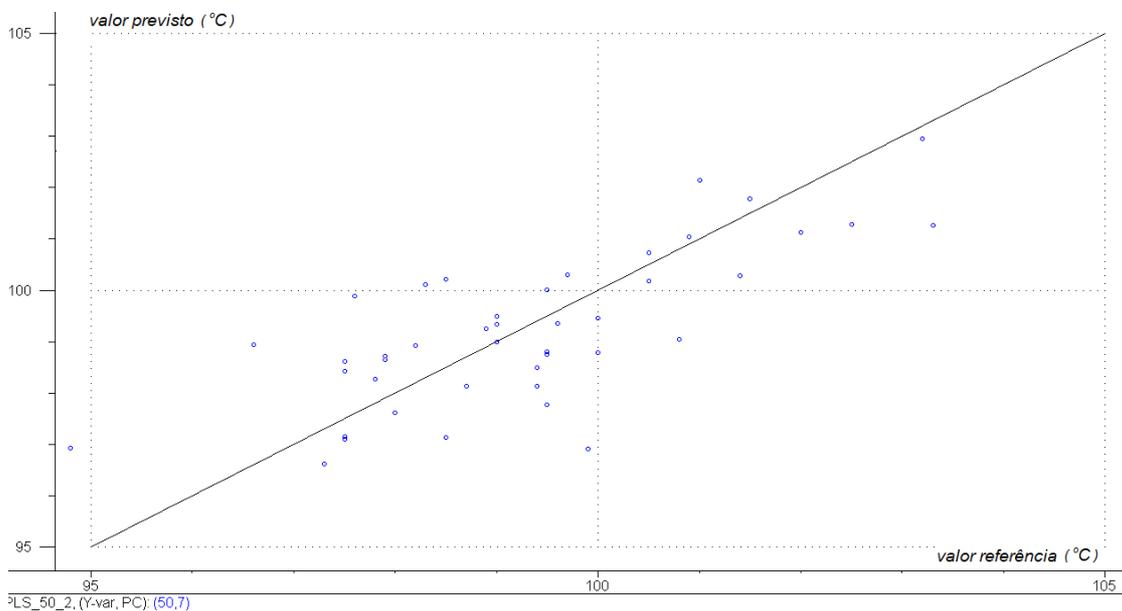


Figura 117. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para destilação (ponto 50% evaporado).

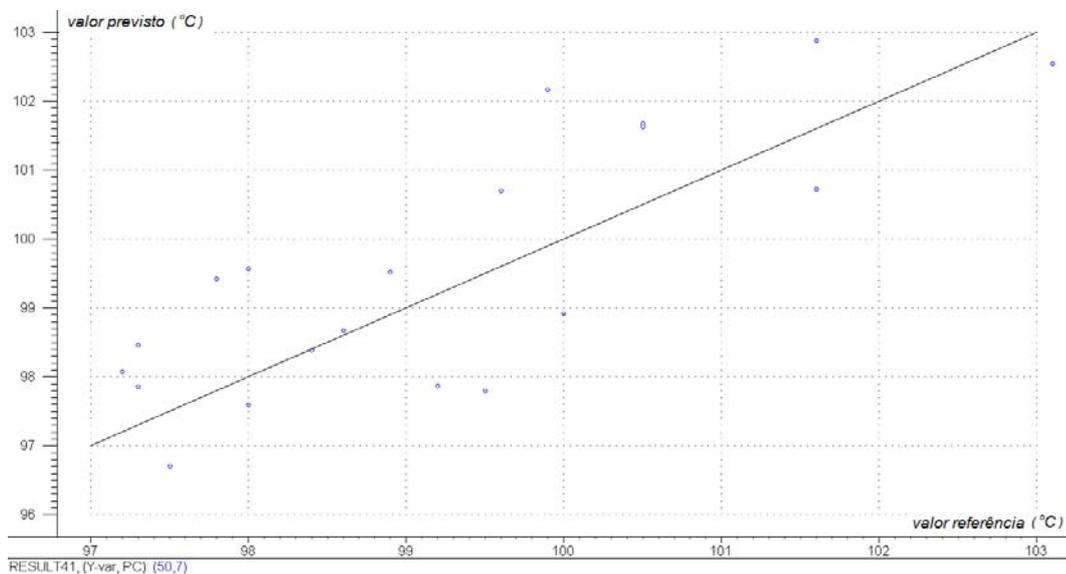


Figura 118. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para destilação (ponto 50% evaporado).

As Figuras 119, 120 e 121 apresentam, respectivamente, o gráfico de *scores* das duas primeiras variáveis latentes, o gráfico de valores determinados versus previstos com o modelo desenvolvido e a comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para destilação (ponto 90% evaporado).

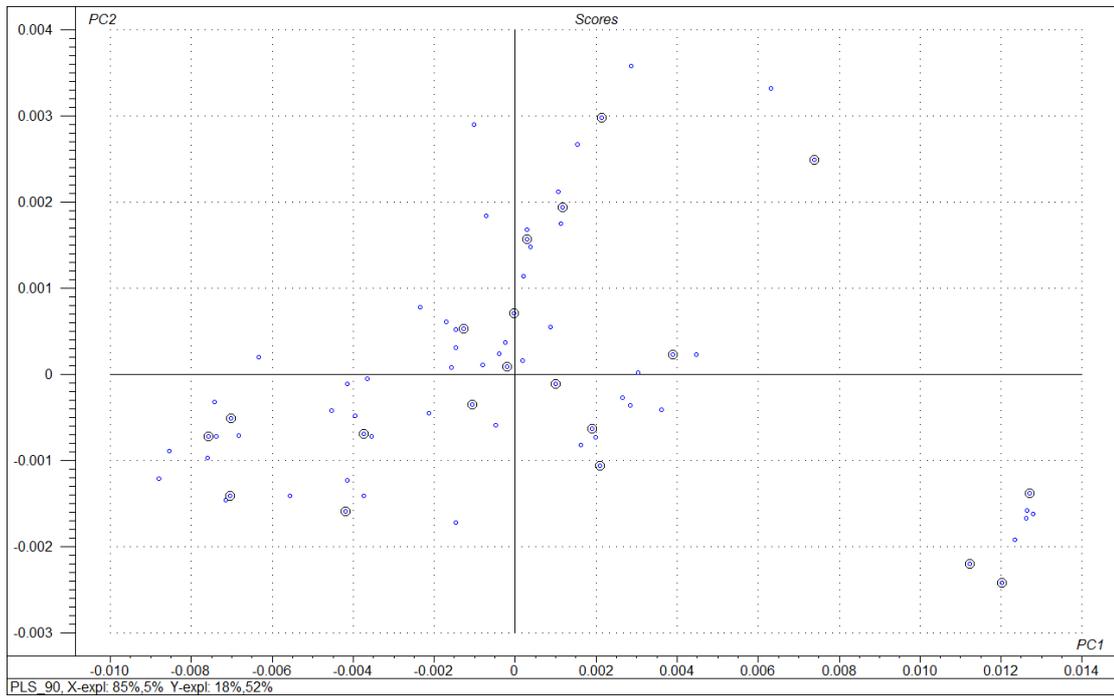


Figura 119. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para destilação (ponto 90% evaporado).

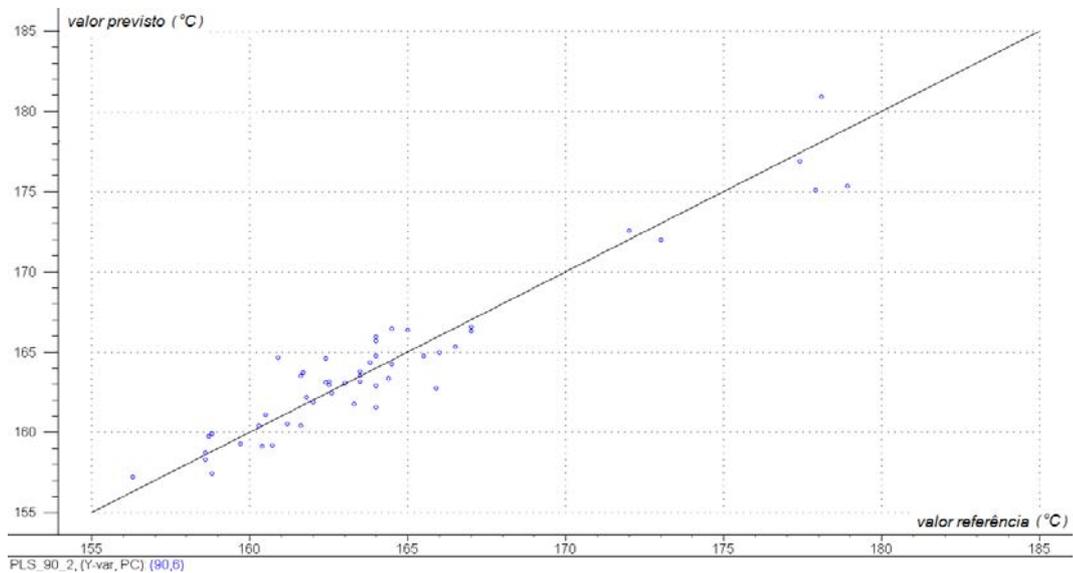


Figura 120. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para destilação (ponto 90% evaporado).

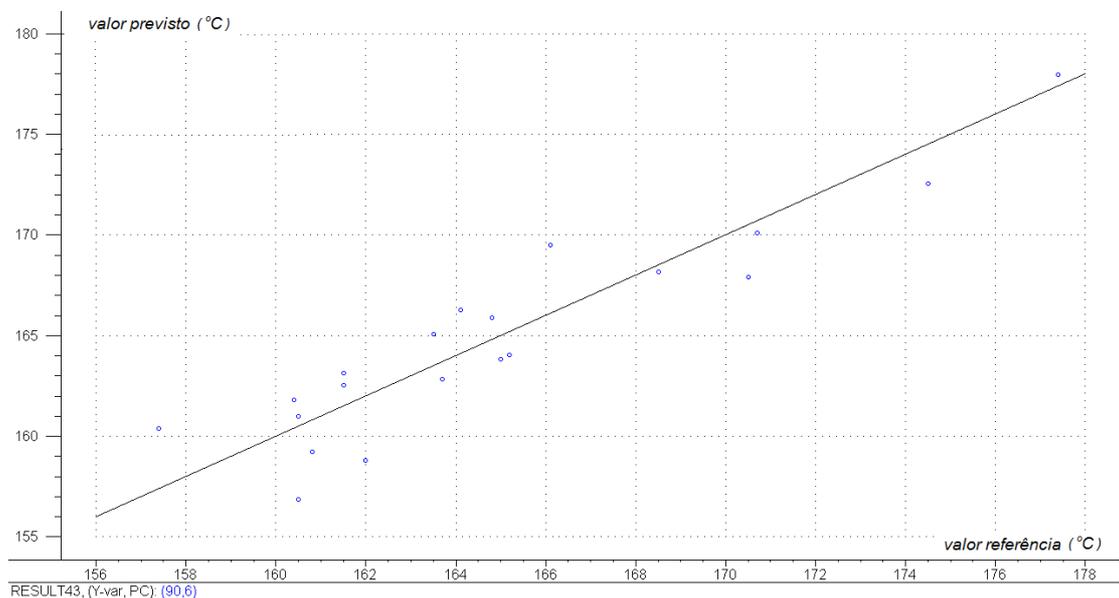


Figura 121. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para destilação (ponto 90% evaporado).

As Figura 122, 123 e 124 apresentam, respectivamente, o gráfico de *scores* das duas primeiras variáveis latentes, o gráfico de valores determinados versus previstos com o modelo desenvolvido e a comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para destilação (ponto final de ebulição).

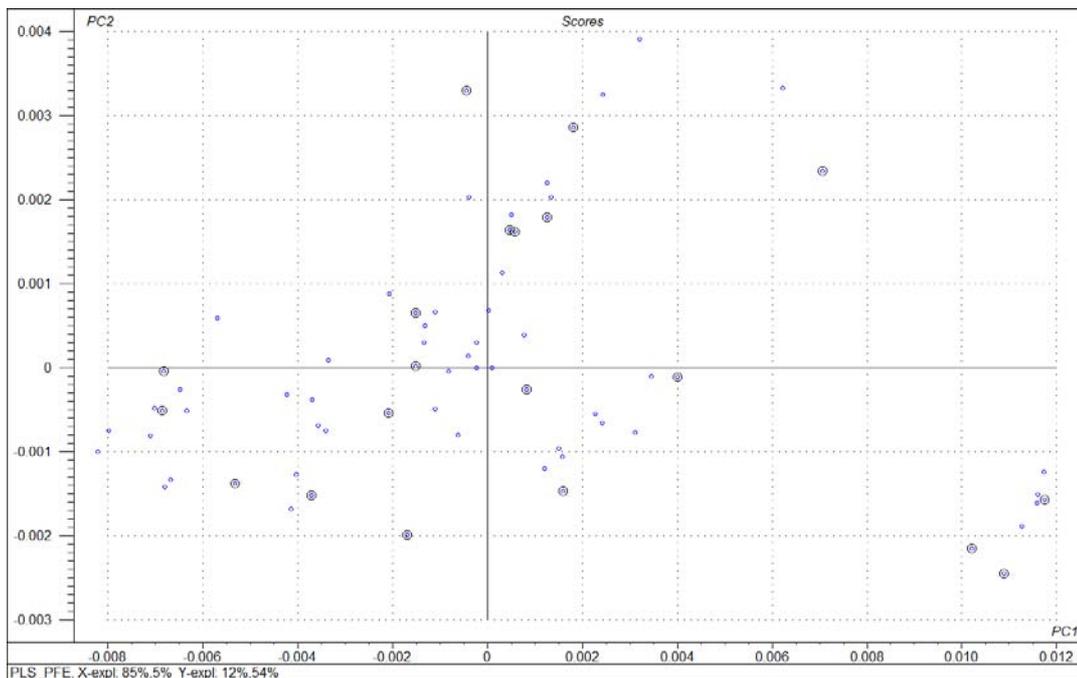


Figura 122. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para destilação (ponto final de ebulição).

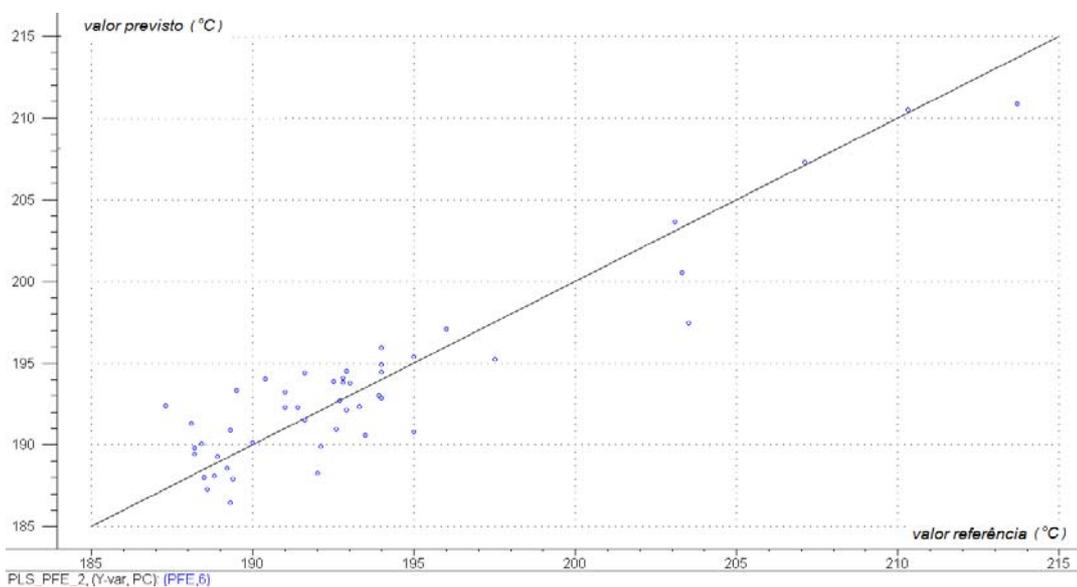


Figura 123. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para destilação (ponto final de ebulição).

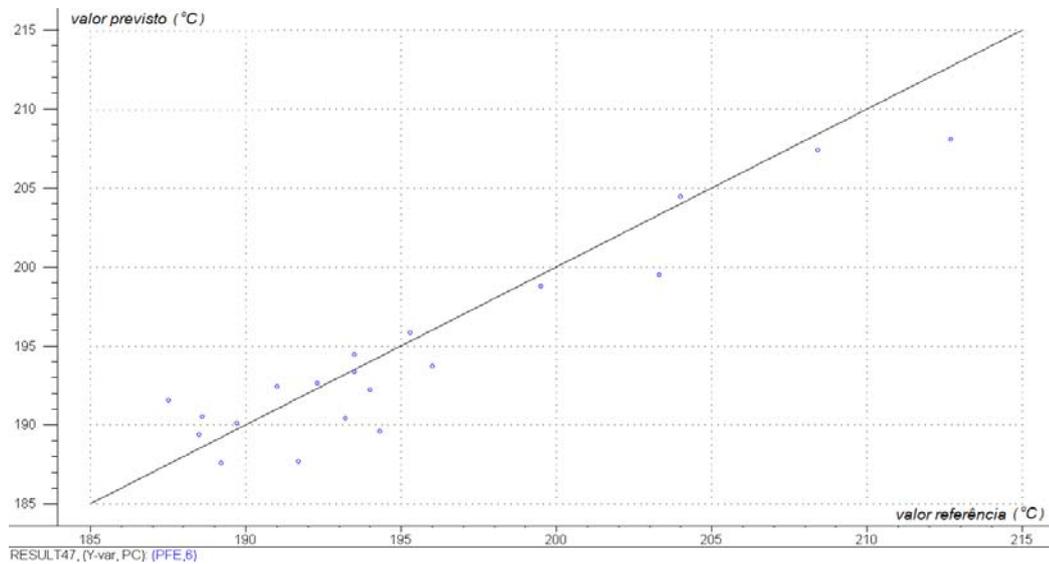


Figura 124. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para destilação (ponto final de ebulição).

As Figuras 125, 126 e 127 apresentam, respectivamente, o gráfico de *scores* das duas primeiras variáveis latentes, o gráfico de valores determinados versus previstos com o modelo desenvolvido e a comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para *yy*.

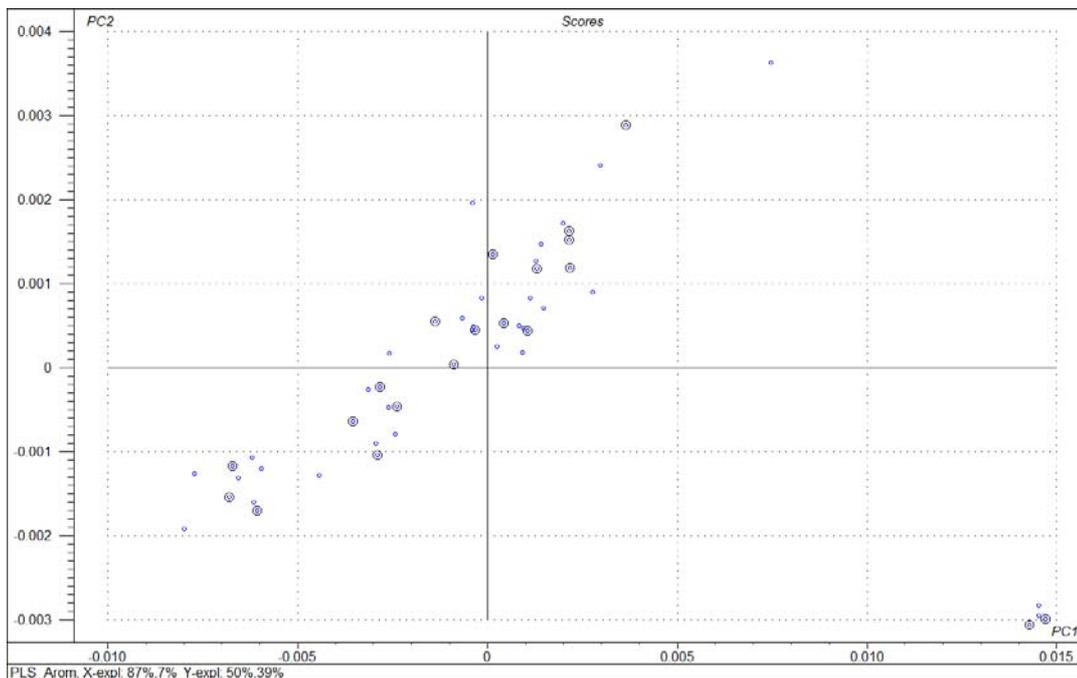


Figura 125. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para aromáticos.

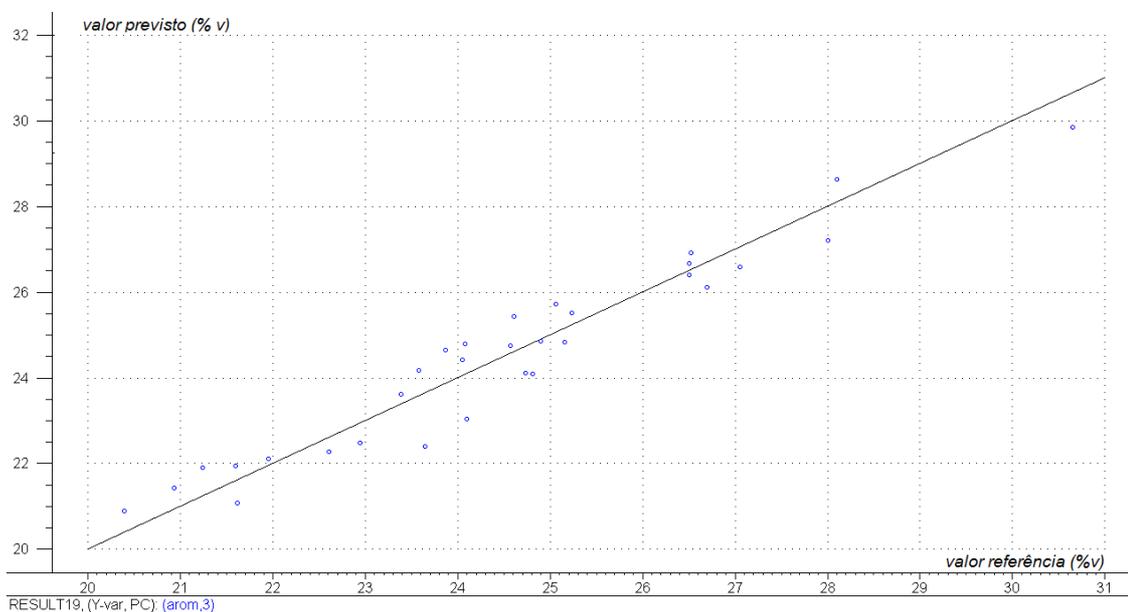


Figura 126. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para aromáticos.

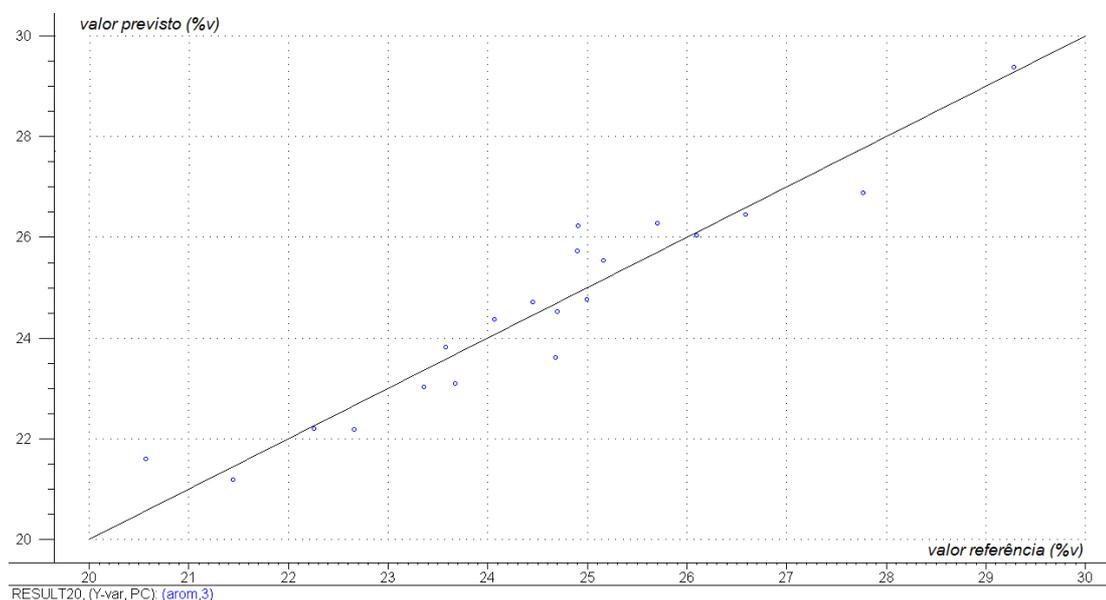


Figura 127. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para aromáticos.

As Figura 128, 129 e 130 apresentam, respectivamente, o gráfico de *scores* das duas primeiras variáveis latentes, o gráfico de valores determinados versus previstos com o modelo desenvolvido e a comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para olefinas.

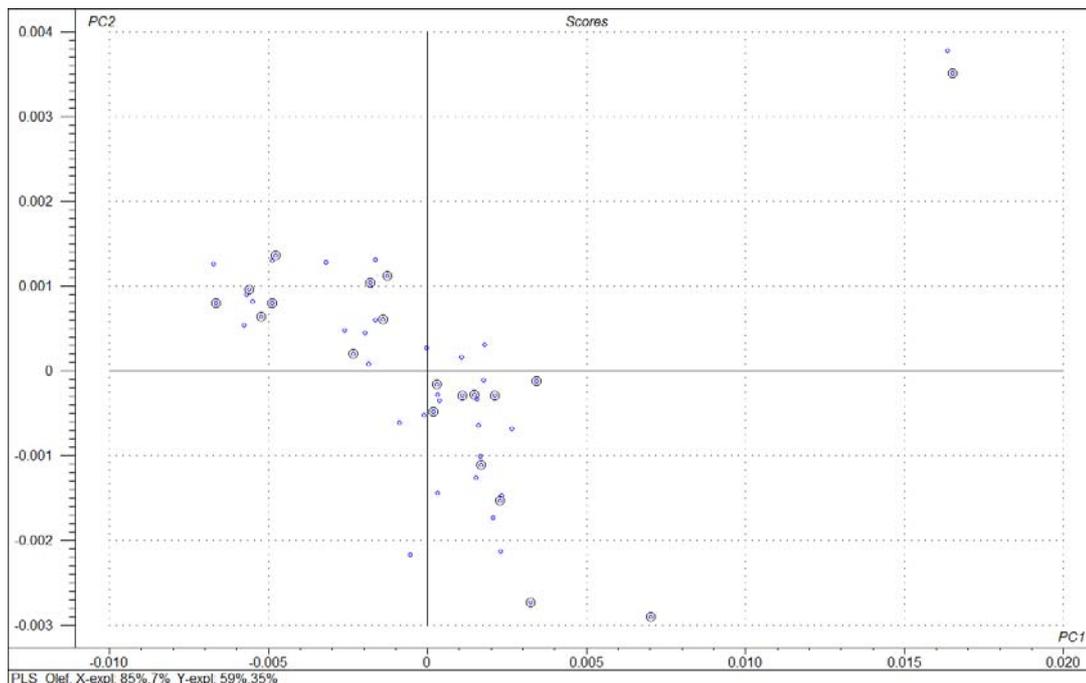


Figura 128. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para olefinas.

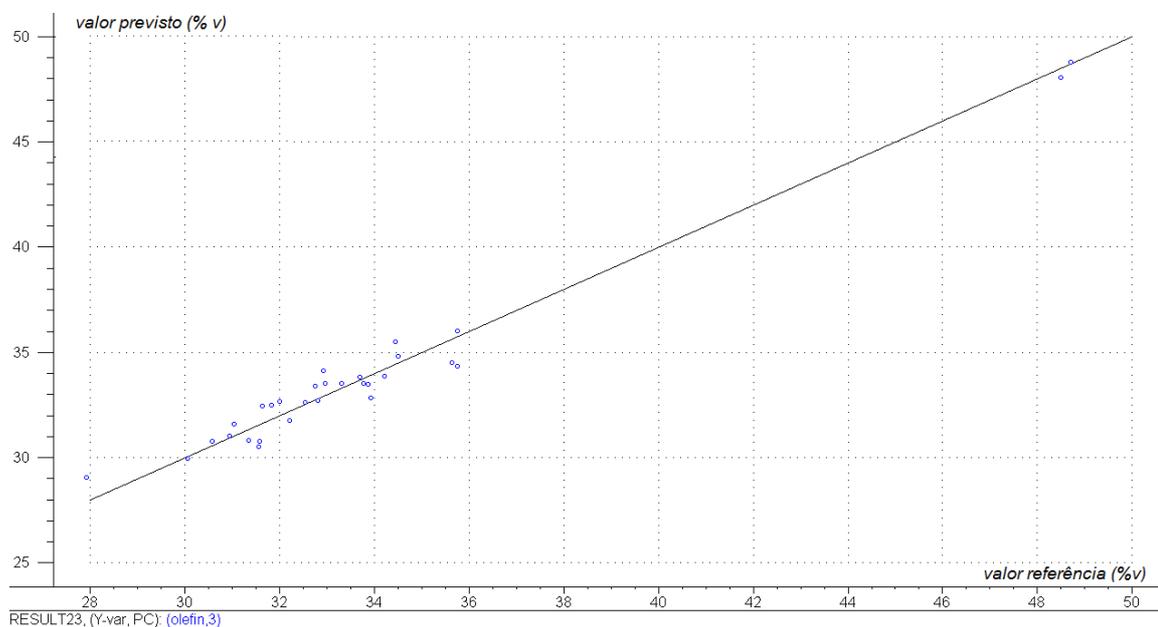


Figura 129. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para olefinas.

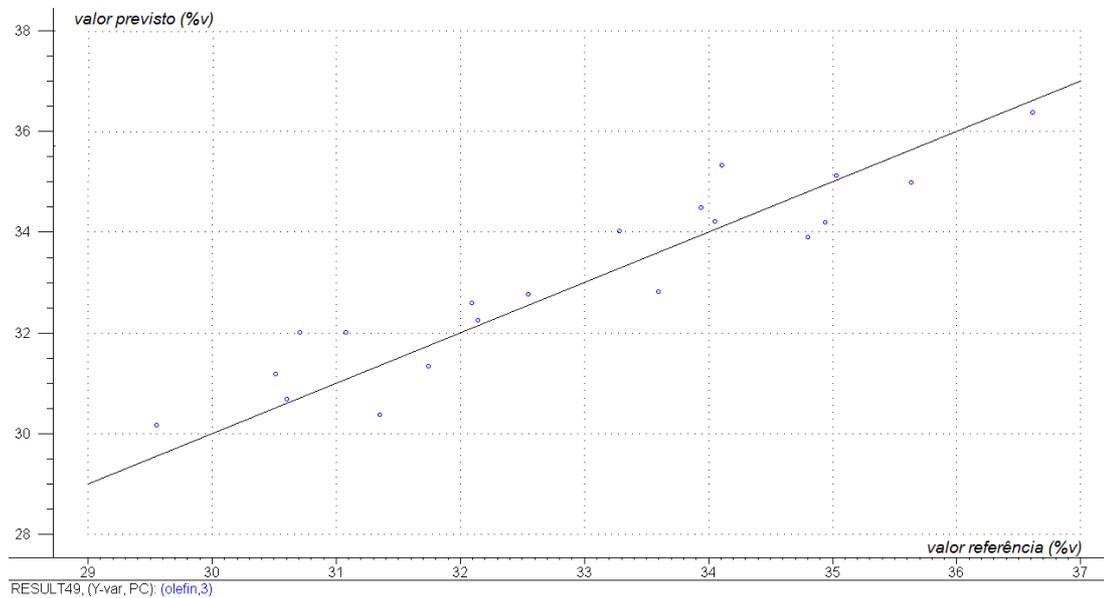


Figura 130. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para olefinas.

As Figura 131, 132 e 133 apresentam, respectivamente, o gráfico de *scores* das duas primeiras variáveis latentes, o gráfico de valores determinados versus previstos com o modelo desenvolvido e a comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para saturados.

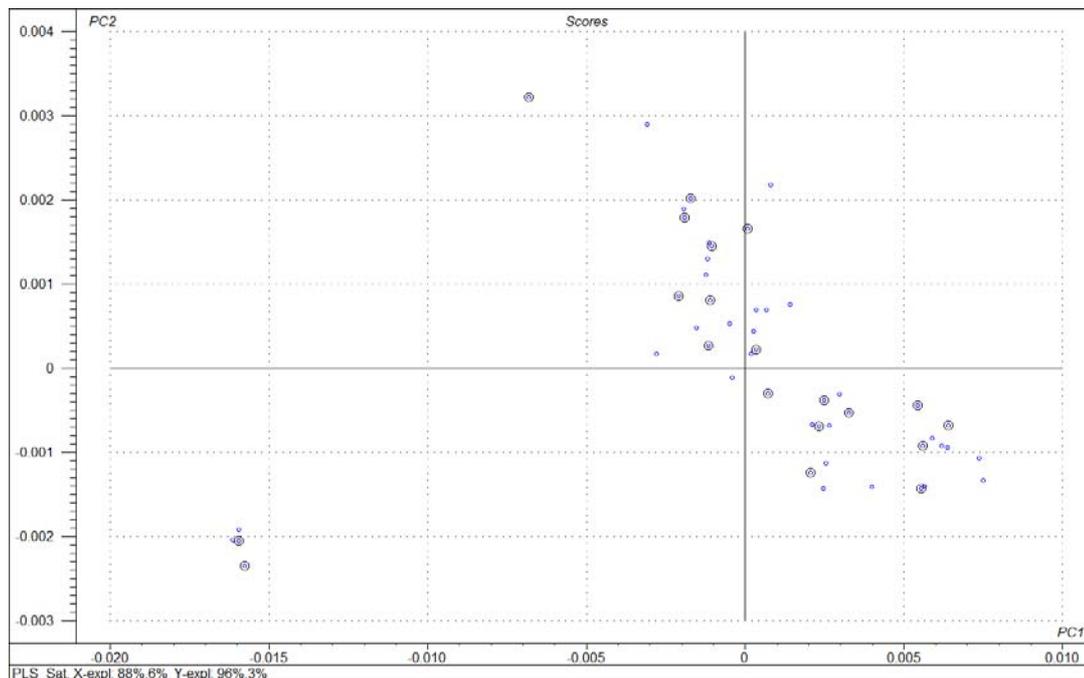


Figura 131. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para saturados.

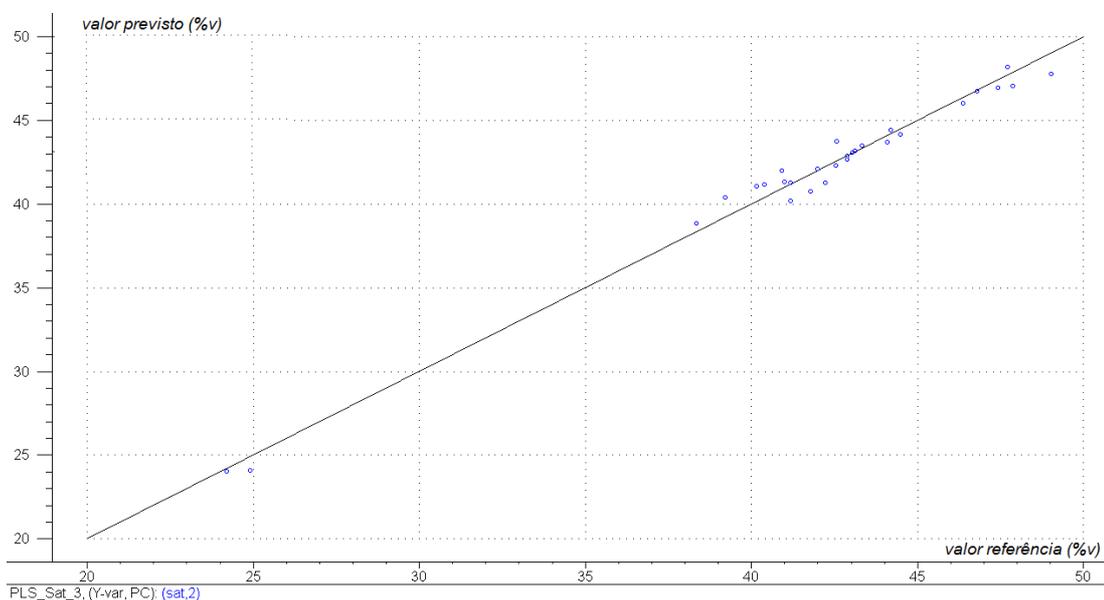


Figura 132. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para saturados.

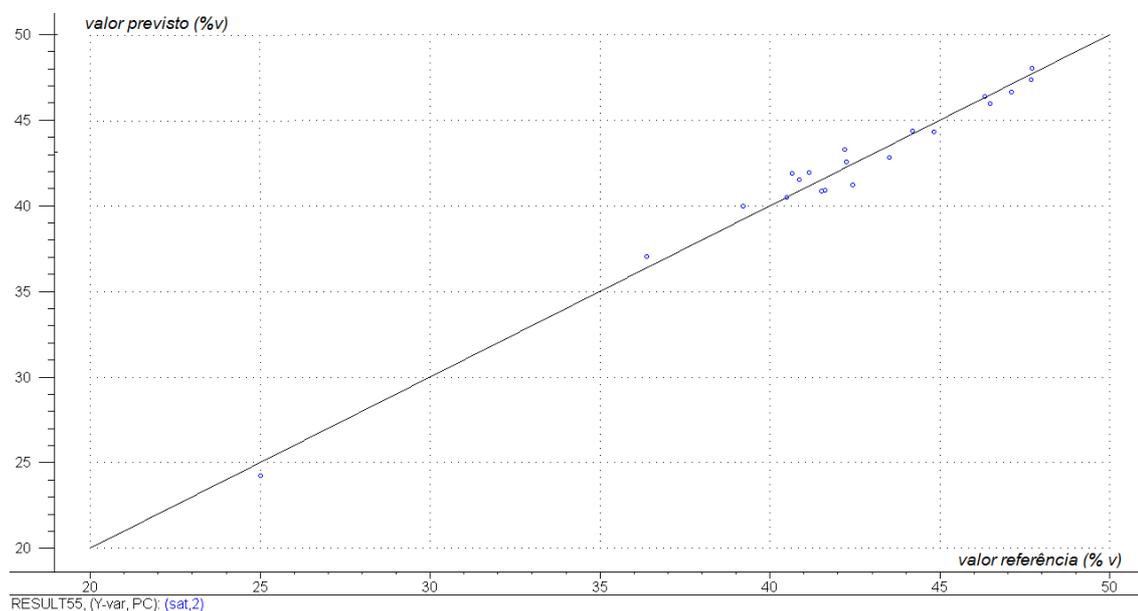


Figura 133. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para saturados.

As Figuras 134, 135, 136 apresentam, respectivamente, o gráfico de *scores* das duas primeiras variáveis latentes, o gráfico de valores determinados versus previstos com o modelo desenvolvido e a comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para enxofre.

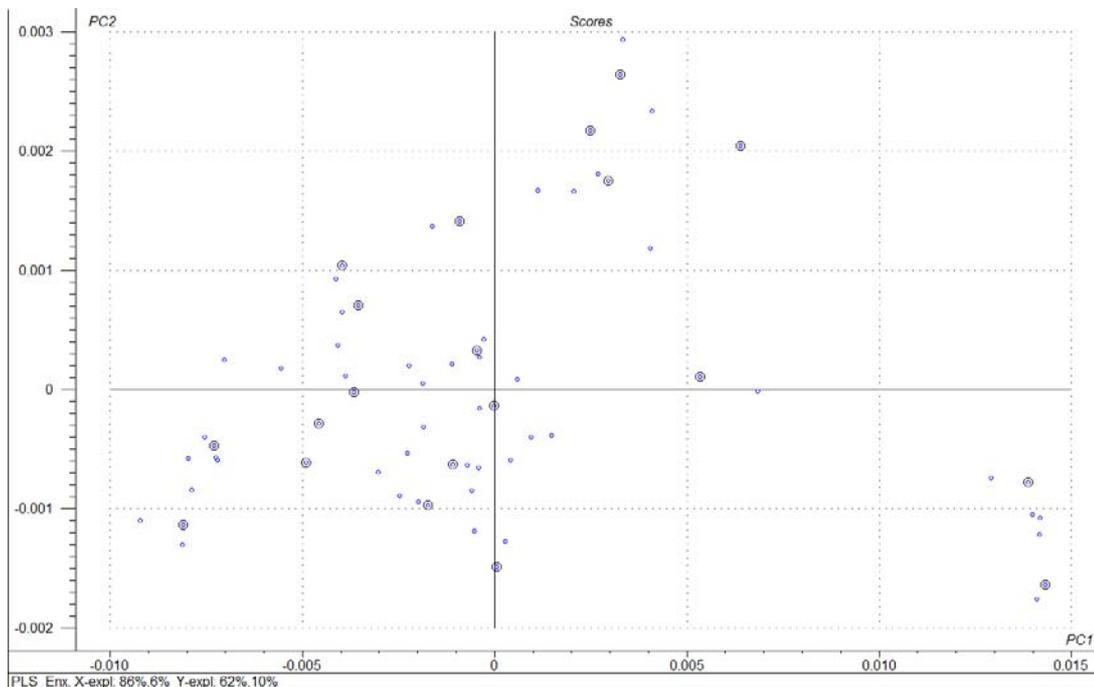


Figura 134. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para enxofre.

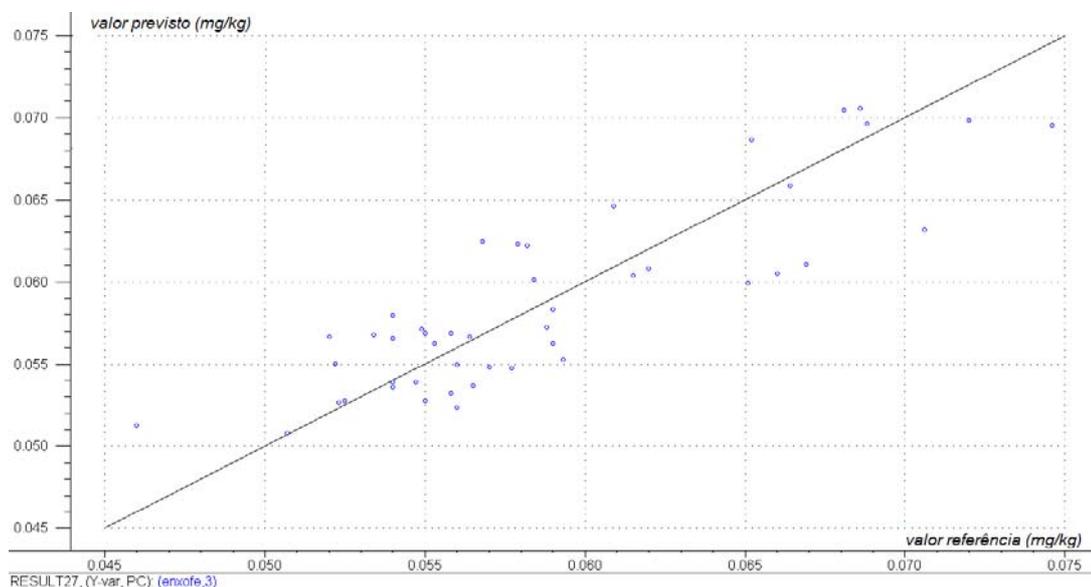


Figura 135. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para enxofre.

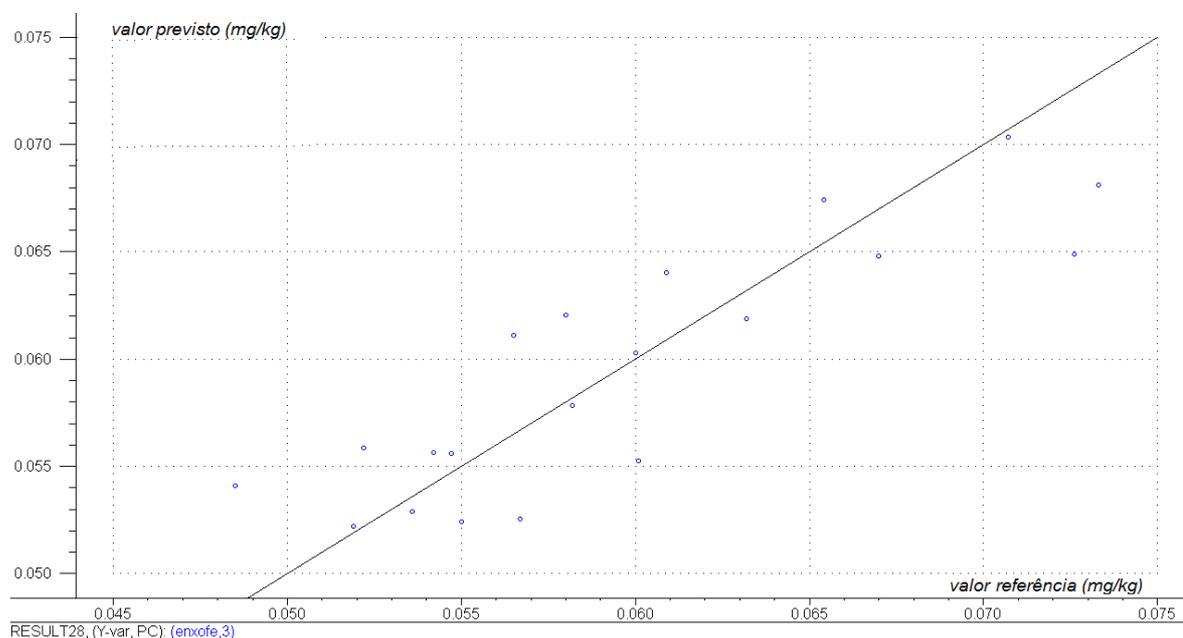


Figura 136. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para enxofre.

As Figura 137, 138, 139 apresentam, respectivamente, o gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes, o gráfico de valores determinados versus previstos com o modelo desenvolvido e a comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para benzeno.

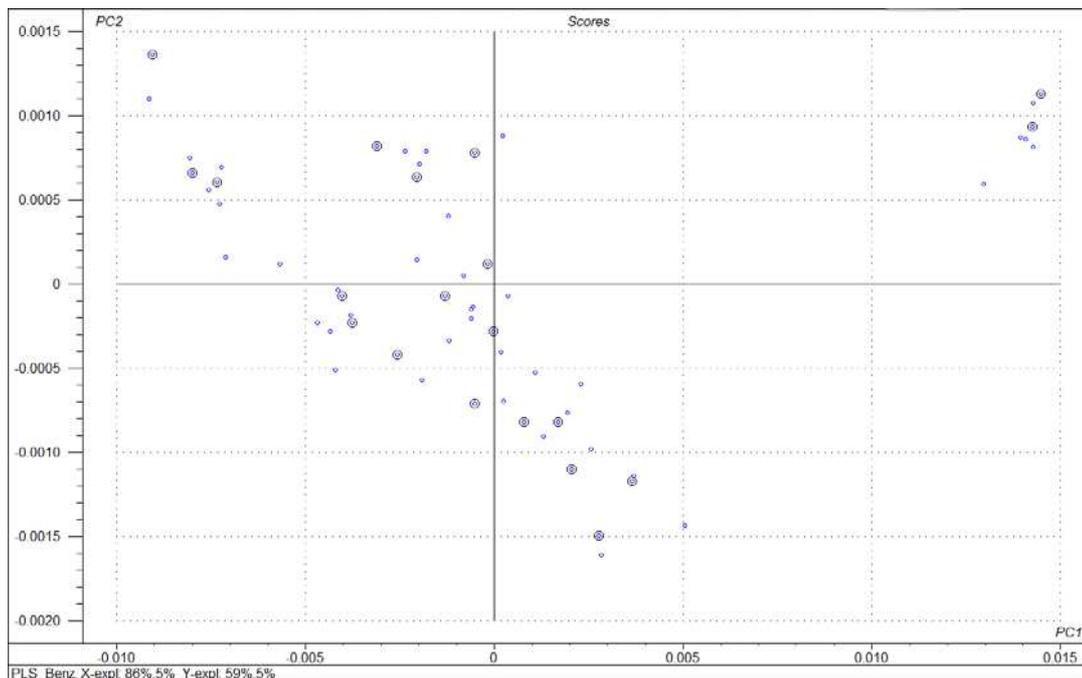


Figura 137. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para benzeno.

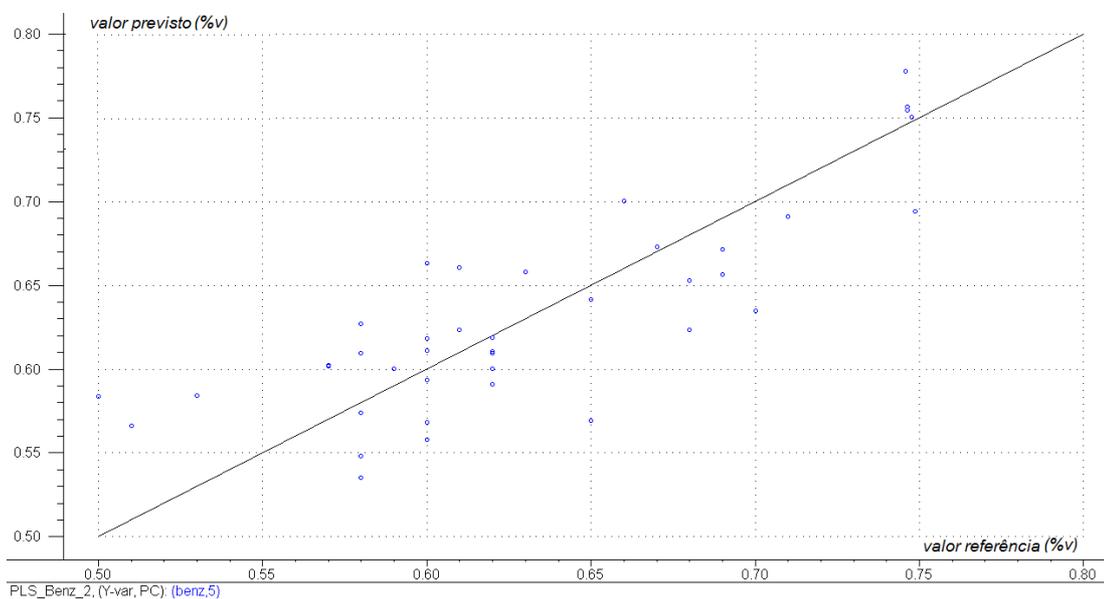


Figura 138. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para benzeno.

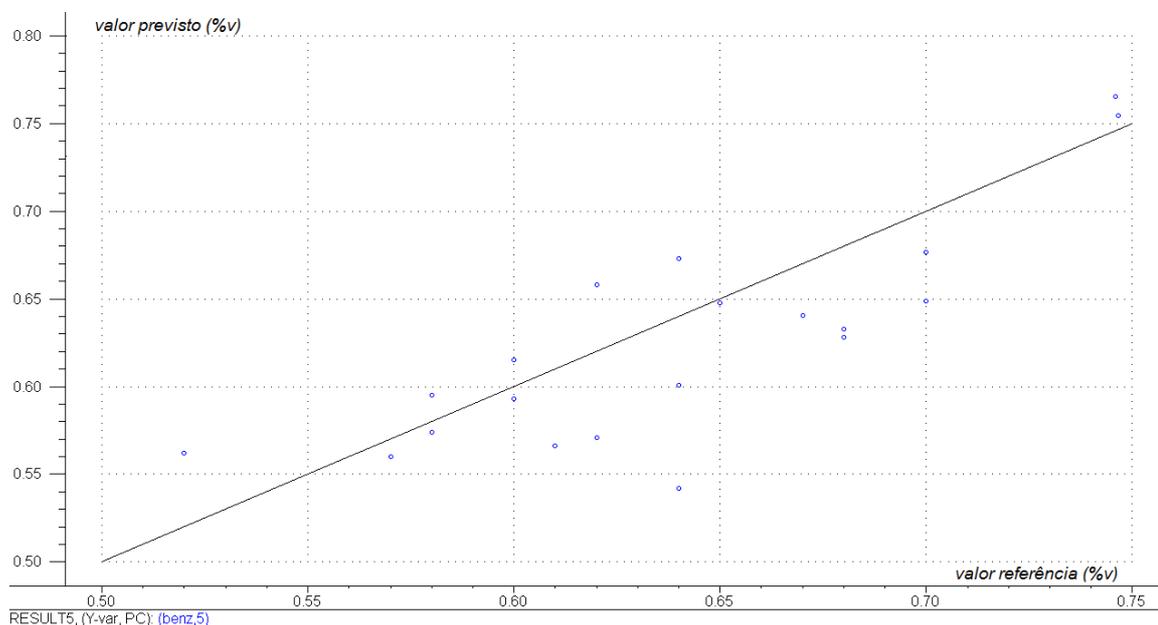


Figura 139. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para benzeno.

As Figuras 140, 142 e 142 apresentam, respectivamente, o gráfico de *scores* das duas primeiras variáveis latentes, o gráfico de valores determinados versus previstos com o modelo desenvolvido e a comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para índice anti-detonante (IAD).

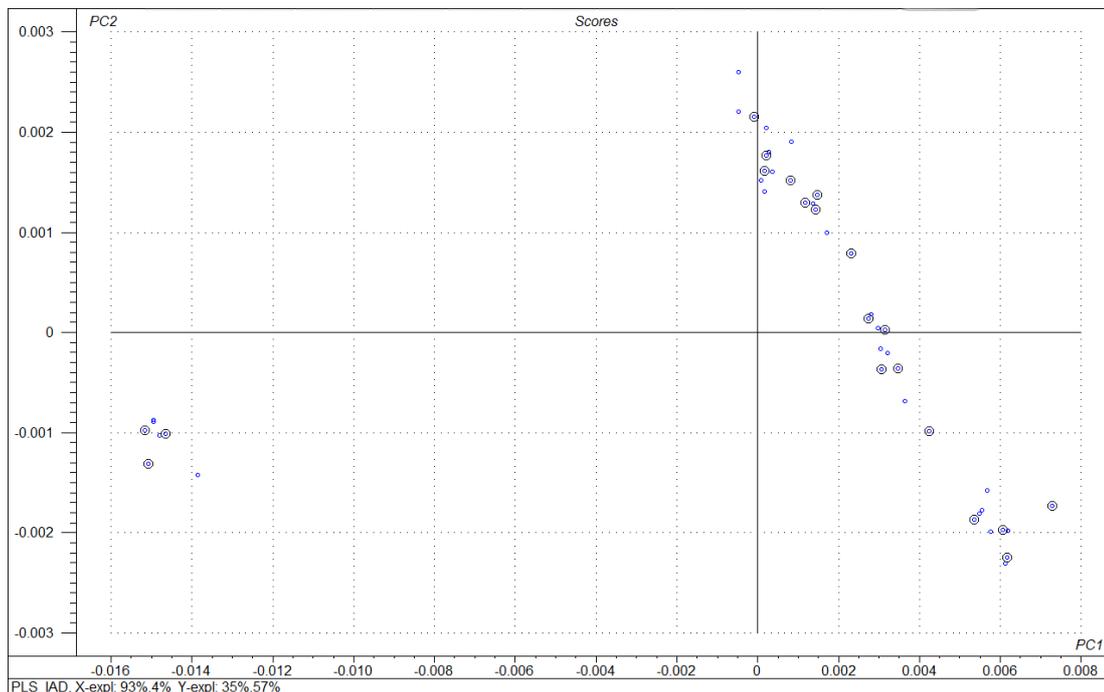


Figura 140. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para índice anti-detonante (IAD).

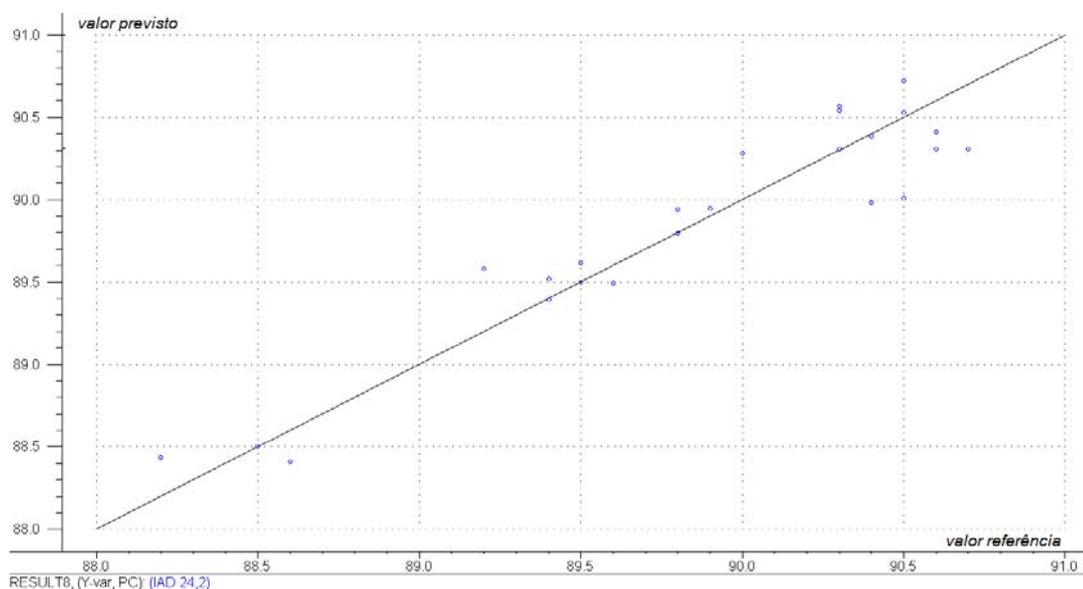


Figura 141. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para índice anti-detonante (IAD).

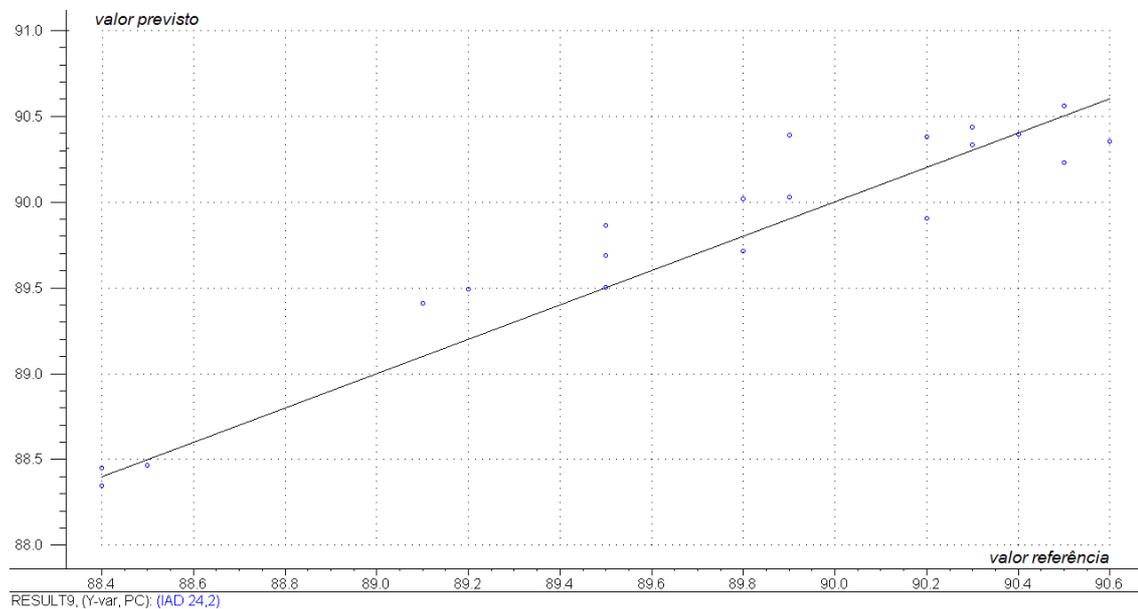


Figura 142. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para índice anti-detonante (IAD).

As Figura 143, 144 e 145 apresentam, respectivamente, o gráfico de *scores* das duas primeiras variáveis latentes, o gráfico de valores determinados versus previstos com o modelo desenvolvido e a comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para octanagem MON.

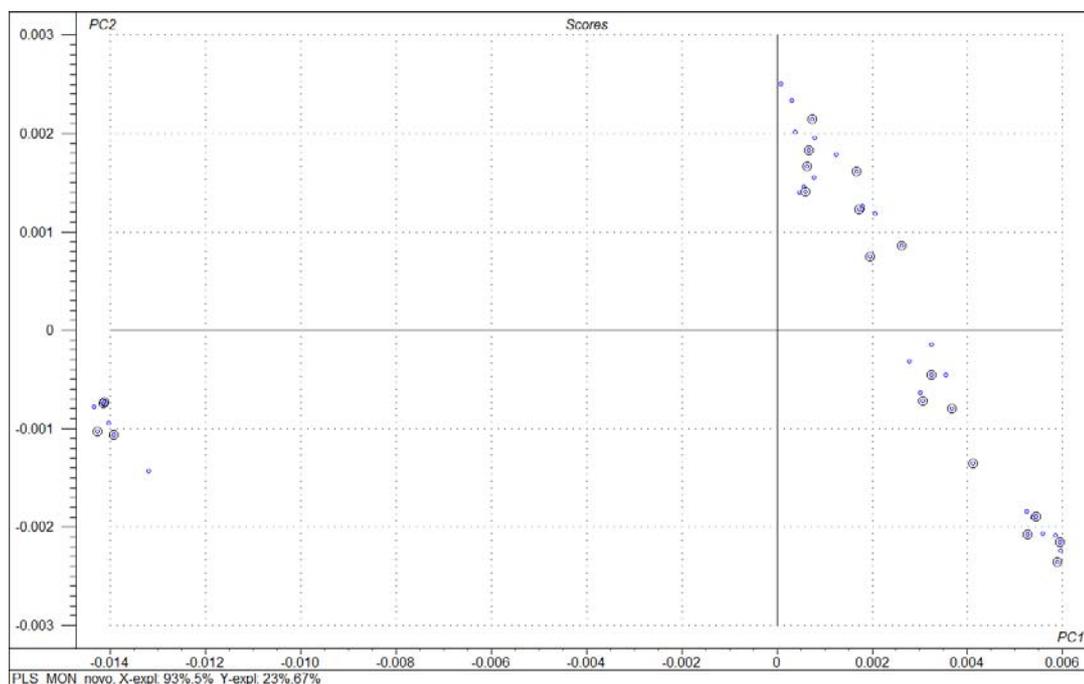


Figura 143. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para octanagem MON.

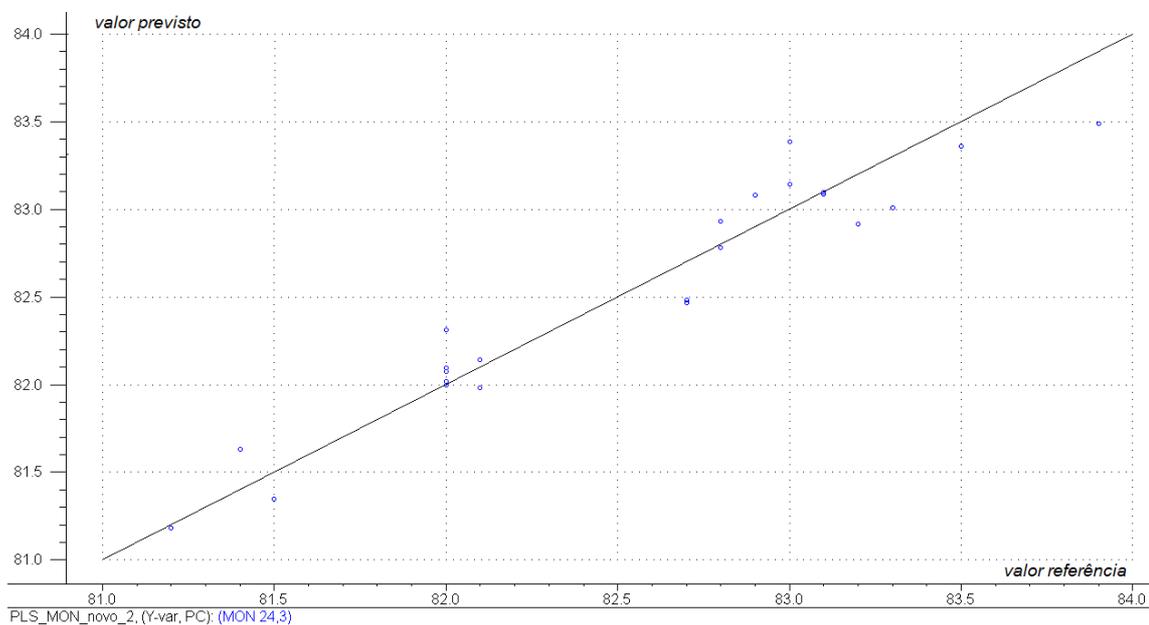


Figura 144. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para octanagem MON.

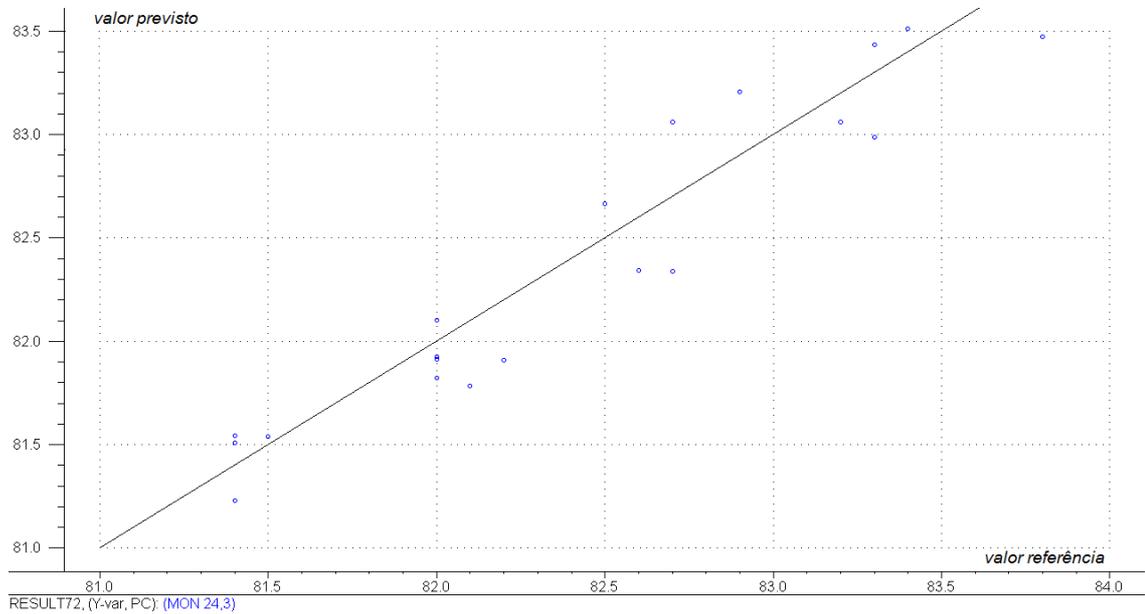


Figura 145. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para octanagem MON.

As Figuras 146, 147 e 148 apresentam, respectivamente, o gráfico de *scores* das duas primeiras variáveis latentes, o gráfico de valores determinados versus previstos com o modelo desenvolvido e a comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para octanagem RON.

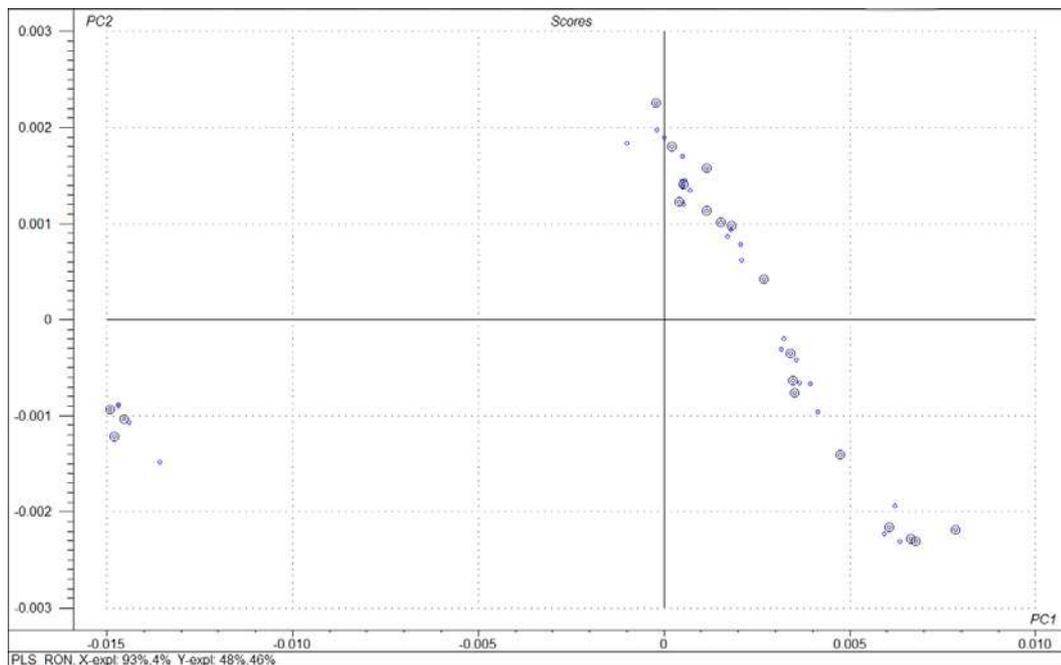


Figura 146. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para octanagem RON.

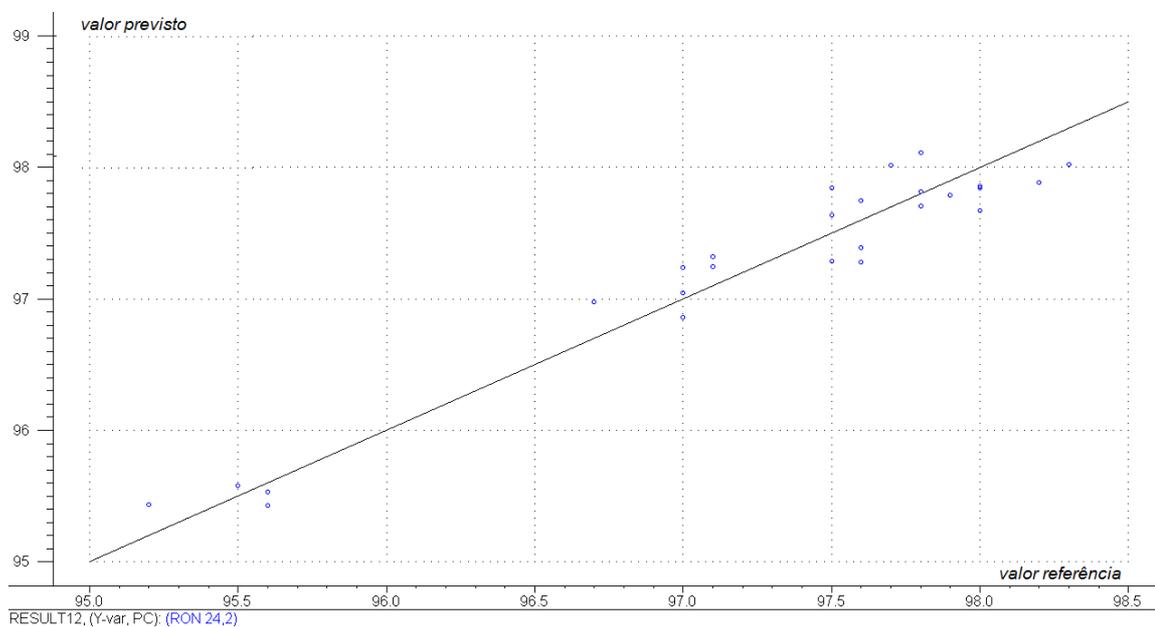


Figura 147. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para octanagem RON.

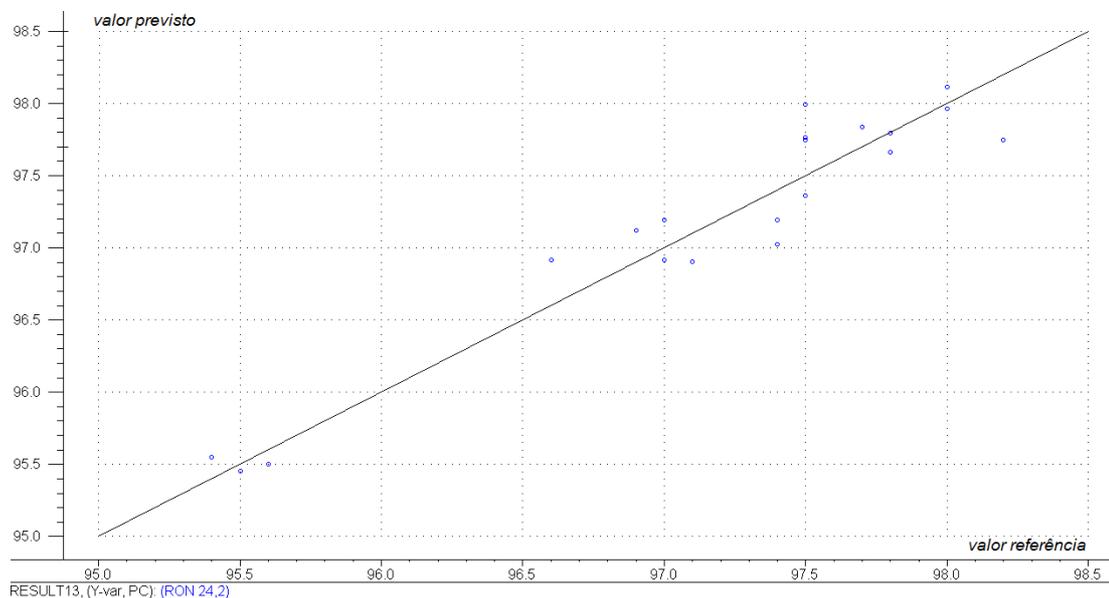


Figura 148. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para octanagem RON.

As Figuras 149, 150 e 151 apresentam, respectivamente, o gráfico de *scores* das duas primeiras variáveis latentes, o gráfico de valores determinados versus previstos com o modelo desenvolvido e a comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para massa específica a 20°C.

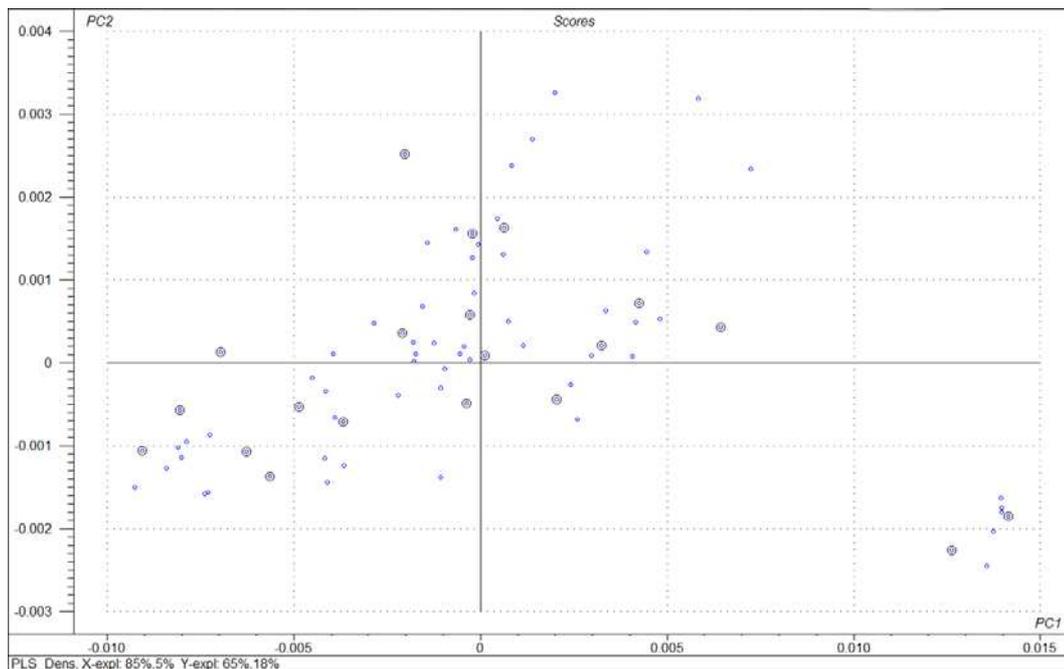


Figura 149. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para massa específica a 20°C.

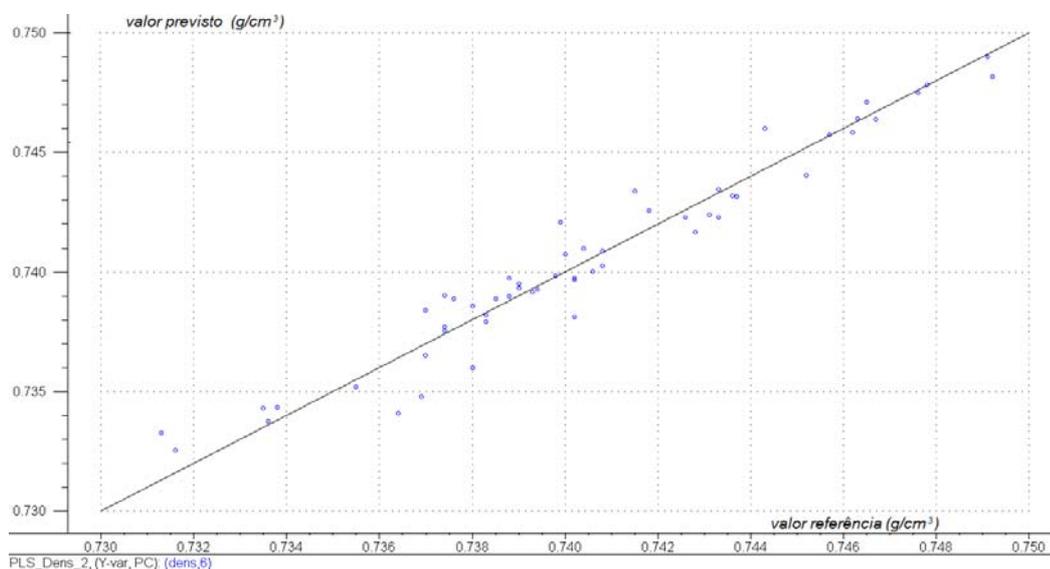


Figura 150. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para massa específica a 20°C.

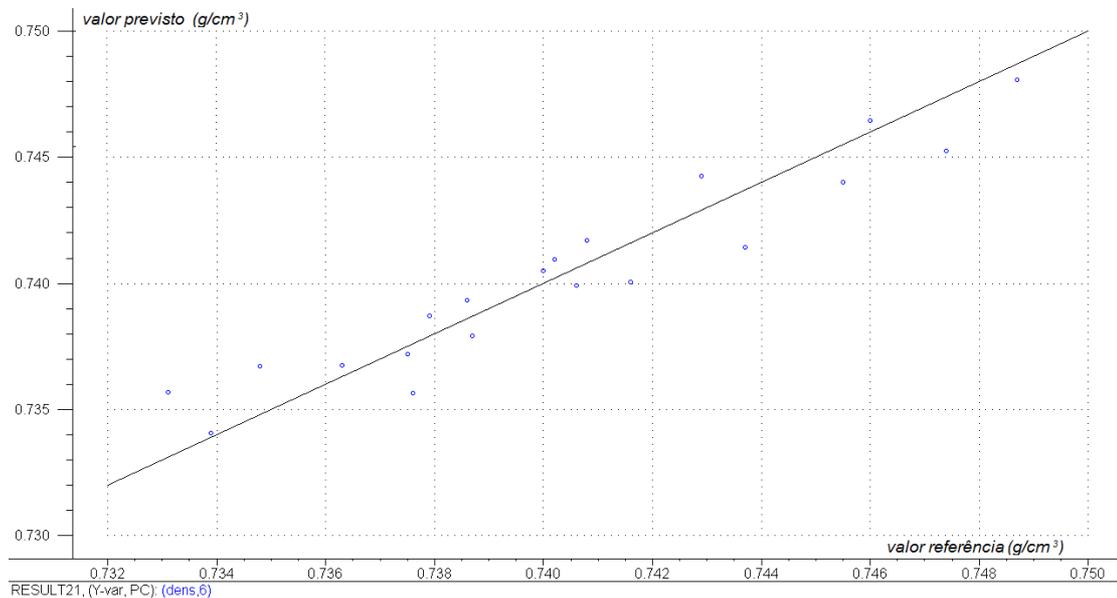


Figura 151. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para massa específica a 20°C.

As Figuras 152, 153 e 154 apresentam, respectivamente, o gráfico de *scores* das duas primeiras variáveis latentes, o gráfico de valores determinados versus previstos com o modelo desenvolvido e a comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para pressão de vapor Reid.

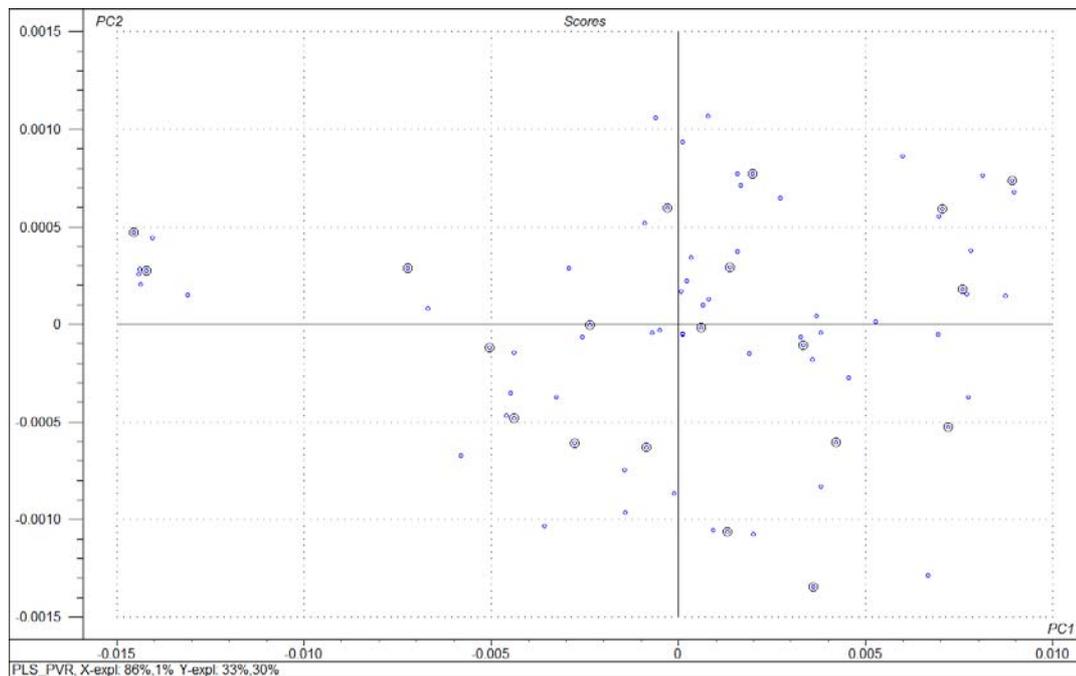


Figura 152. Gráfico de scores das duas primeiras variáveis latentes para pressão de vapor Reid.

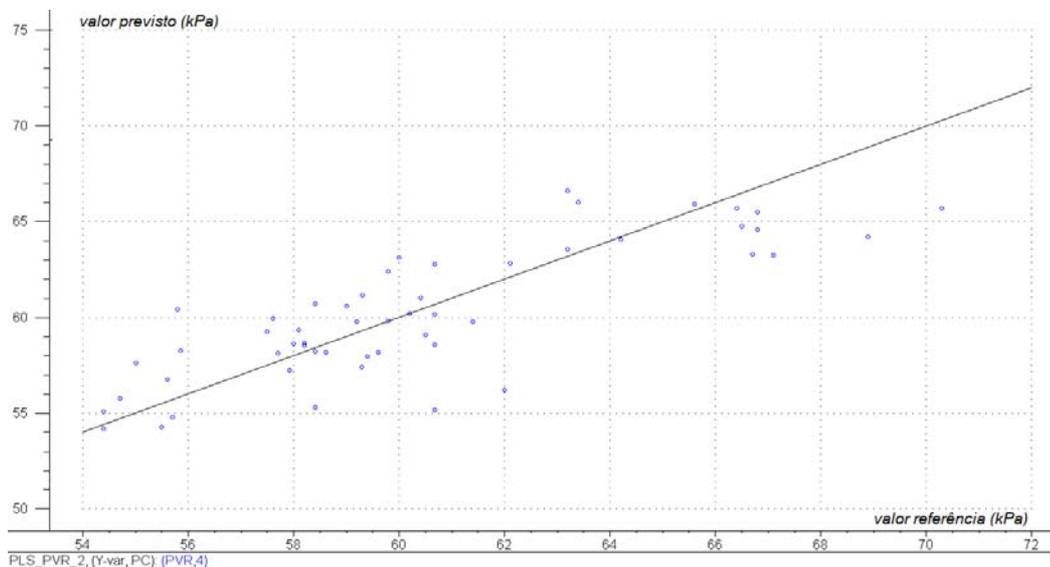


Figura 153. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório das amostras de calibração para pressão de vapor Reid.

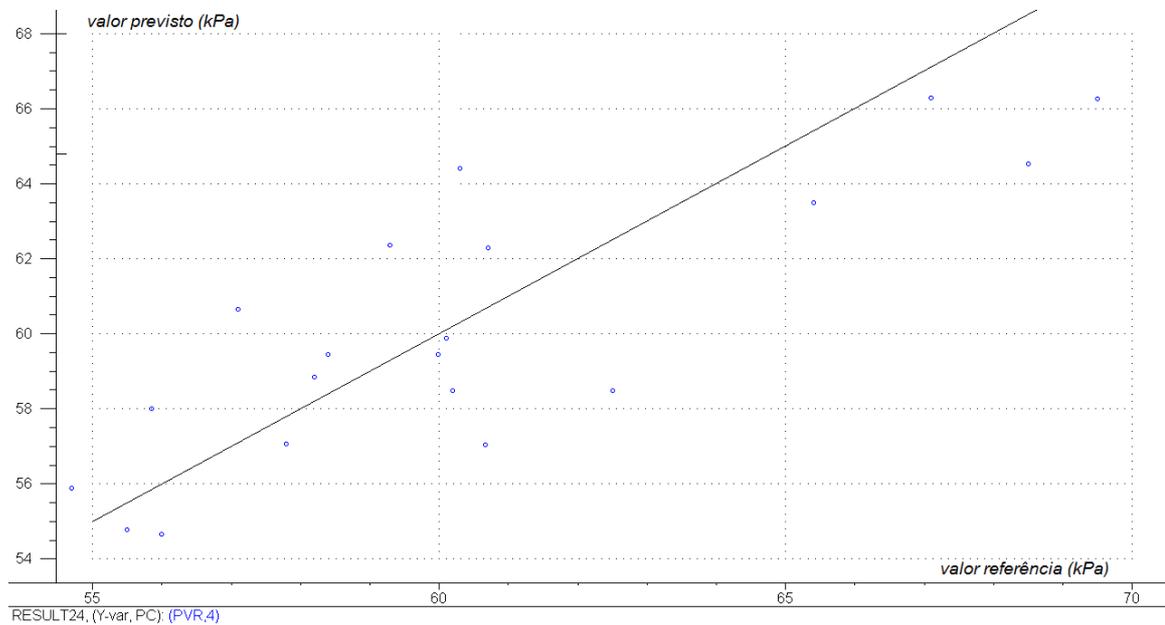


Figura 154. Comparação dos resultados previstos pelo modelo de regressão PLS e os resultados de referência obtidos pelo laboratório para as amostras de validação para pressão de vapor Reid.

A Tabela 9 apresenta um resumo dos principais parâmetros dos modelos desenvolvidos para gasolina.

Tabela 9. Resumo dos parâmetros dos modelos para gasolina

Propriedade	No. Amostras	Variáveis latentes	RMSECV	RMSEP	Bias	Correlação	Faixa
Destilação (10% evap., °C)	41	5	1,08	1,31	0,41	0,7408	50,0-58,2
Destilação (50% evap., °C)	44	7	1,16	1,15	0,33	0,7989	94,8-105,2
Destilação (90% evap., °C)	50	6	1,46	1,94	-0,03	0,9239	156,3-178,9
Destilação (ponto final de ebulição °C)	48	6	2,17	2,43	-0,81	0,9418	187,3-213,7
Aromáticos (% vol)	31	3	0,58	0,59	0,04	0,9567	20,4-30,6
Olefinas (% vol)	30	3	0,68	0,69	0,13	0,9348	27,9-48,7
Saturados (% vol)	29	2	0,65	0,69	0,01	0,9902	24,2-49,0
Enxofre (mg/kg)	46	3	0,0031	0,0035	0,00017	0,8663	0,0046-0,0746
Benzeno (% vol)	40	5	0,037	0,039	-0,014	0,8115	0,50-0,75
IAD (adm)	25	2	0,22	0,22	0,07	0,9549	88,2-90,7
MON (adm)	23	3	0,19	0,22	-0,05	0,9542	81,2-83,9
RON (adm)	26	2	0,22	0,23	0,02	0,9576	95,2-98,3
Massa específica a 20°C (g.cm ⁻³)	55	6	0,00098	0,00132	-0,00006	0,9538	0,7313-0,7492
Pressão de vapor (kPa)	55	4	2,2	2,4	-0,28	0,8207	54,4-70,3

5.4. Avaliação da qualidade dos resultados obtidos pelos modelos construídos empregando-se o analisador desenvolvido

A qualidade do resultado de qualquer instrumento analítico, medida, por exemplo, por meio da sua precisão ou exatidão, deve, ser avaliada também considerando-se a sua finalidade. O analisador desenvolvido destina-se a fornecer informações a respeito da qualidade da gasolina produzida, visando à otimização do processo de mistura (*blending*). À medida que as técnicas de otimização evoluem e as margens de lucro das refinarias são reduzidas, os parâmetros de qualidade dos produtos ficam cada vez mais próximos dos limites, minimizando as chamadas “folgas de especificação” (SULLIVAN, 1990). Assim, para minimizar a possibilidade de fornecer produto fora de especificação, são necessários analisadores cada vez mais precisos e exatos.

Nesse sentido, a espectroscopia NIR é caracterizada por sua precisão superior à da maioria dos métodos ASTM utilizados como referência na indústria do petróleo. Existe evidência que demonstra que o resultado produzido por um analisador NIR, utilizando um modelo de calibração multivariada, pode ser mais exato do que o resultado de laboratório, utilizando o método de referência (COATES, 2002).

Entretanto, por melhor que seja o resultado fornecido pelo analisador NIR, num sistema de mistura de gasolina, por exemplo, ao final do processo de produção, a batelada (tanque) precisa ser analisada e certificada em laboratório por meio dos métodos de referência ASTM. Assim, é preciso que tais resultados sejam concordantes dentro de certos limites, para evitar divergências que possam acarretar num produto fora de especificação.

A ASTM publica em seus métodos valores de precisão chamados de repetitividade e reprodutibilidade, que são usados para comparar resultados de uma mesma amostra obtidos de forma diferente (ASTM D6300, 2008). A repetitividade caracteriza a diferença máxima aceitável entre resultados sucessivos obtidos por um mesmo técnico, num mesmo instrumento e para a mesma amostra, enquanto a reprodutibilidade caracteriza a diferença máxima aceitável entre dois resultados obtidos em laboratórios diferentes ou instrumentos diferentes e para uma mesma amostra (ASTM D3244, 2007). É razoável, então, utilizar os

valores de reprodutibilidade para avaliar os resultados obtidos pelos modelos de calibração NIR em comparação com os obtidos pelo método de referência para um mesmo conjunto de amostras. Esse procedimento é uma prática comum e pode ser encontrado em vários trabalhos da literatura (por exemplo: LIRA et al., 2010; GOMEZ-CARRACEDO et al., 2010; PEINDER et al., 2009; HIDAJAD;CHONG, 2000; PEINDER et al., 2008; KIM;LEE;KIM, 2009; BREITKREITZ, 2003).

Desta maneira, são comparados a seguir os valores de RMSEP com os dados publicados de repetitividade e reprodutibilidade dos métodos ASTM utilizados como referência (Tabela 10). Visto que os valores de precisão publicados pela ASTM são calculados com base em dois desvios padrão, os valores de reprodutibilidade foram divididos por 2 para a comparação com o RMSEP (“Reprod. 1σ ”).

Os valores previstos pelos modelos foram comparados aos obtidos em laboratório pelos métodos de referência para as amostras do conjunto de validação através de um teste *t* pareado (MILLER; MILLER, 1993). A Tabela 10 também apresenta os valores de *t* calculados no nível de 95% de confiança. O valor de *t* crítico para todos os casos é de 2,024.

Os valores de RMSEP foram também comparados com os valores de erro de previsão publicados em trabalhos similares na literatura (Tabela 11).

Tabela 10. Quadro comparativo do desempenho dos modelos desenvolvidos para gasolina com dados de precisão dos métodos de referência e teste *t*.

Parâmetro	Método referência	RMSEP	Repet. ASTM	Reprod. ASTM	Reprod. (1s)	<i>t</i> calc.
Destilação (10% evap., °C)	ASTM D86	1,31	1,33	3,20	1,60	0,737
Destilação (50% evap., °C)	ASTM D86	1,15	1,33	3,20	1,60	0,602
Destilação (90% evap., °C)	ASTM D86	1,94	1,33	3,20	1,60	0,019
Destilação (ponto final de ebulição, °C)	ASTM D86	2,43	3,33	6,78	3,39	0,390
Aromáticos (% vol)	PETROBRAS N2377	0,59	1,4	não disponível	-	0,065
Olefinas (% vol)	PETROBRAS N2377	0,69	2,1	não disponível	-	0,217
Saturados (% vol)	PETROBRAS N2377	0,69	2,0	não disponível	-	0,009
Enxofre (mg/kg)	ASTM D4294	0,0035	0,0024	0,0105	0,00525	0,083
Benzeno (% vol)	ASTM D3606	0,039	0,02	não disponível	-	0,757
IAD (adm)	Cálculo	0,22	não disp.	não disponível	-	0,333
MON (adm)	ASTM D2700	0,22	0,2	0,9	0,45	0,220
RON (adm)	ASTM D2699	0,23	0,2	0,7	0,35	0,070
Massa específica a 20°C (g.cm ⁻³)	ASTM D4052	0,00132	0,00045	0,00240	0,0012	0,194
Pressão de vapor (kPa)	ASTM D5191	2,4	1,32	2,23	1,11	0,221

Obs.: valor de *t* crítico no nível de 95% de confiança= 2,024

Tabela 11. Quadro comparativo do desempenho dos modelos desenvolvidos para gasolina com artigos da literatura.

Referência Parâmetro	Este trabalho		1	2	3	4	5	6	7	8
	RMSECV	RMSEP	RMSECV	RMSEP	RMSECV	RMSEP	RMSEP	RMSEP	RMSEP	RMSEP
Destilação (10% evap., °C)	1,08	1,31	2,2				0,99	1,6	0,7	0,88
Destilação (50% evap., °C)	1,16	1,15	2,4		2,6		0,91	2,6	0,4	0,23
Destilação (90% evap., °C)	1,46	1,94	2,8		2,3		4,47	0,8	1,6	1,72
Destilação (ponto final de ebulição °C)	2,17	2,43	2,8		4,0			1,5		3,67
Aromáticos (% vol)	0,58	0,59			1,8			1,21		0,67
Olefinas (% vol)	0,68	0,69			1,0					1,07
Saturados (% vol)	0,65	0,69			1,7			0,56		0,66
Benzeno (% vol)	0,037	0,039		0,08	0,07			0,07		
IAD (adm)	0,22	0,22			0,32					
MON (adm)	0,19	0,22			0,33			0,45		0,31
RON (adm)	0,22	0,23		0,4	0,42	0,28	0,23	0,53		0,28
Massa específica a 20°C (g.cm⁻³)	0,00098	0,00132	0,0028					0,016	0,019	0,0009
Pressão de vapor (kPa)	2,2	2,4					1,33	2,30		

Referências usadas nesta Tabela:

1. BALABIN et al., 2007
2. FELICIO et. al., 2005
3. FODOR; KOHL; MASON, 1996
4. PEREIRA, C. et al., 2008
5. LEE; CHUNG; KIM, 2006
6. SACORAGUE, 2004
7. SANTOS; GALVÃO, 2007
8. HONORATO et al., 2008

A comparação dos parâmetros obtidos mostra que, de maneira geral, os modelos desenvolvidos apresentam desempenhos satisfatórios, coerentes com os valores de reprodutibilidade publicados pela ASTM para os métodos de referência. Apenas os modelos para destilação 90% evap., massa específica e pressão de vapor forneceram valores de RMSEP superiores aos valores de reprodutibilidade dos métodos ASTM.

Os valores de t calculados para o teste t pareado foram inferiores ao valor de t crítico (2,024) para todos os parâmetros. Assim, a hipótese nula de que não há diferença significativa entre os valores previstos e os valores medidos pelos métodos de referência não pode ser rejeitada, o que indica a boa resposta de todos os modelos desenvolvidos.

Na comparação dos valores de RMSEP com os valores de erro de previsão publicados em literatura (citados na Tabela 10), observa-se que todos os valores obtidos estão coerentes com os publicados para os mesmos parâmetros.

O valor relativamente alto de RMSEP para o modelo para pressão de vapor deve ter ocorrido devido à perda de frações leves durante a manipulação da amostra. Uma maneira de melhorar o desempenho do modelo é manter a amostra sob refrigeração até sua introdução na célula analítica e então aguardar a estabilização da temperatura na célula fechada. A amostra pode também ser coletada e mantida em cilindro pressurizado e introduzida na célula sob pressão para garantir a permanência das frações leves.

O modelo para enxofre deve ser utilizado com cautela. O método de referência utilizado determina a concentração de enxofre total da amostra (ASTM D4294, 2010). Deve-se considerar que a gasolina contém vários compostos sulfurados, como gás sulfídrico, sulfeto de carbonila, dissulfeto de carbono, além de mercaptanas, tiofenos e outros sulfetos, com concentrações individuais da ordem de poucos mg/kg (STUMPF, 1998). Compostos organo-sulfurados não produzem bandas de absorção muito significativas no NIR. A banda mais característica é a correspondente à vibração de estiramento S-H, que aparece em 1925-1960 nm (primeiro sobretom), 1283-1307 nm (segundo sobretom) e 980-1000 nm (terceiro sobretom), exibindo baixas intensidades de absorção. Vibrações

relativas às ligações C-S, C-S-H e S-S não são percebidas no espectro NIR. Desta forma, o bom desempenho obtido para essa calibração, deve-se a uma correlação secundária (COATES, 1996).

Sabe-se que a gasolina é um produto perecível, que sofre um processo de oxidação, levando à formação de moléculas não voláteis, de alta massa molar, conhecidas como goma (PEREIRA; PASA, 2006). A oxidação da gasolina acarreta numa alteração de sua coloração, passando de incolor ou levemente amarelada para amarela ou avermelhada. Embora não tenham sido encontrados trabalhos na literatura relacionando alterações espectrais no intervalo NIR com o envelhecimento da gasolina, trata-se este de um ponto crítico no desenvolvimento de modelos de calibração robustos. Muitas das amostras utilizadas apresentavam coloração típica de produto oxidado quando tiveram seus espectros obtidos. Isso pode ter impactado negativamente o desempenho dos modelos de calibração. Recomenda-se obter espectros de amostras recém produzidas, visto que assim estarão as amostras de previsão quando os modelos serão utilizados no analisador de processo. Um estudo futuro sobre o impacto do envelhecimento da gasolina no espectro NIR seria interessante para orientar sobre a validade das amostras para o desenvolvimento de modelos de calibração.

A Tabela 12 apresenta a comparação dos valores de RMSEP obtidos para os modelos de QAV-1 com os valores de precisão publicados pela ASTM para os métodos de referência utilizados. Também são apresentados os valores de t calculado para o teste t pareado (95% confiabilidade), comparando os resultados previstos com os obtidos pelos métodos de referência para o conjunto de validação.

Tabela 12. Quadro comparativo do desempenho dos modelos desenvolvidos para QAV-1 com dados de precisão dos métodos de referência e teste t .

Parâmetro	Método referência	RMSEP	Repet. ASTM	Reprod. ASTM	Reprod. (1s)	t calc.
Ponto de congelamento (°C)	ASTM	0,40	0,6	0,9	0,45	0,151
	D7153					
Massa específica a 20°C (g/cm ³)	ASTM D4052	0,0005	0,00045	0,00240	0,00120	0,0014

Os dois parâmetros modelados apresentaram valores de RMSEP dentro dos limites estabelecidos para a reprodutibilidade dos métodos de referência e valores de t calculado inferiores ao valor de t crítico (2,024), indicando o bom desempenho dos modelos desenvolvidos.

5.5. Avaliação de substituição da lâmpada

O espectrofotômetro como montado não exige grande demanda de manutenção. Um dos componentes que apresenta desgaste natural com o tempo e necessita substituição é a fonte (lâmpada de tungstênio). Segundo dados do fabricante, a meia vida da lâmpada utilizada é de 2000 horas, o que significa uma troca a cada três meses aproximadamente. Esse período pode ser prolongado por meio de alguns cuidados, como, por exemplo, manter a fonte energizada o maior tempo possível, evitando ao máximo as operações de ligar e desligar sucessivamente a fonte. Assim, evita-se o desgaste do filamento de tungstênio causado pela corrente excessiva que por ele flui nos instantes iniciais após a lâmpada fria ser ligada.

A substituição da fonte não pode impactar no desempenho do instrumento a ponto de causar alterações espectrais que prejudiquem os modelos desenvolvidos. Desta forma, considerando a importância dessa rotina de

manutenção inevitável, foi realizado um teste para simular a substituição da fonte e avaliar o impacto dessa operação nos espectros obtidos.

Uma lâmpada nova foi instalada e mantida ligada por um período de 24 horas para estabilização. Foi obtido um espectro de emissão da lâmpada, um espectro de transmissão de tolueno, um espectro de absorção de tolueno e calculada a derivada do espectro de transmissão do tolueno. Todos esses espectros foram obtidos e armazenados como históricos através do Programa de Laboratório (Rotina de Manutenção).

A seguir, a lâmpada foi removida e instalada uma nova lâmpada de mesmo modelo. Novamente, foi aguardado um tempo para estabilização da nova lâmpada. Usando o Programa de Laboratório, a posição da lâmpada foi ajustada para aproximar, o máximo possível, o espectro de emissão atual (lâmpada nova) e o espectro de emissão histórico (lâmpada anterior). A Figura 156 apresenta uma imagem da tela do Programa de Laboratório, onde são apresentados os espectros histórico (em vermelho) e atual (em branco) com o melhor ajuste obtido.

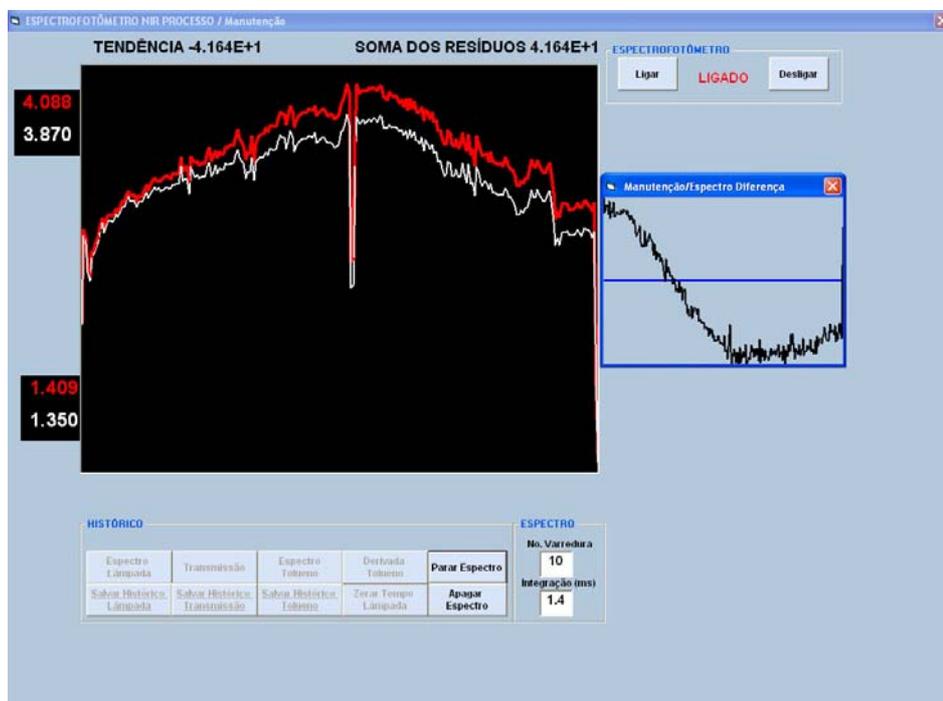


Figura 155. Espectros de emissão da lâmpada anterior (vermelho) e lâmpada nova (branco), com o melhor ajuste obtido.

Em seguida, foram tomados os espectros de transmitância e absorbância de tolueno, conforme mostrados nas Figuras 156 e 157, comparados aos mesmos espectros obtidos com a lâmpada anterior.



Figura 156. Espectros de transmitância de tolueno da lâmpada anterior (vermelho) e lâmpada nova (branco), com o melhor ajuste obtido.

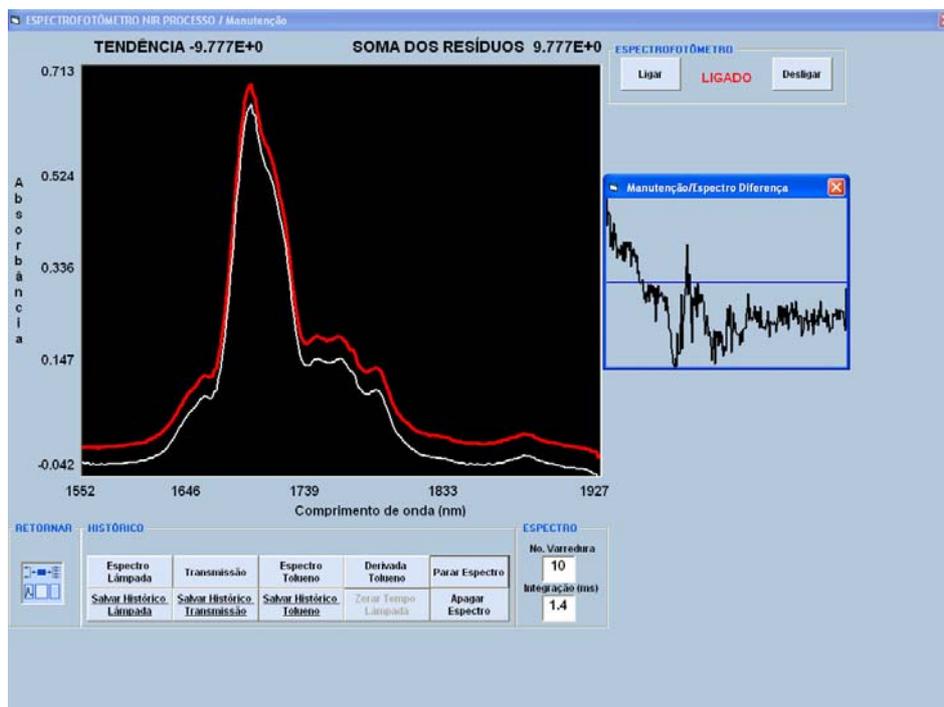


Figura 157. Espectros de absorvância de tolueno da lâmpada anterior (vermelho) e lâmpada nova (branco), com o melhor ajuste obtido.

Os espectros de absorvância de tolueno foram submetidos a um tratamento de alisamento por Savitzky-Golay com janela de 7 pontos. Estes são mostrados na Figura 158, comparados aos espectros da lâmpada anterior, após o mesmo tratamento.

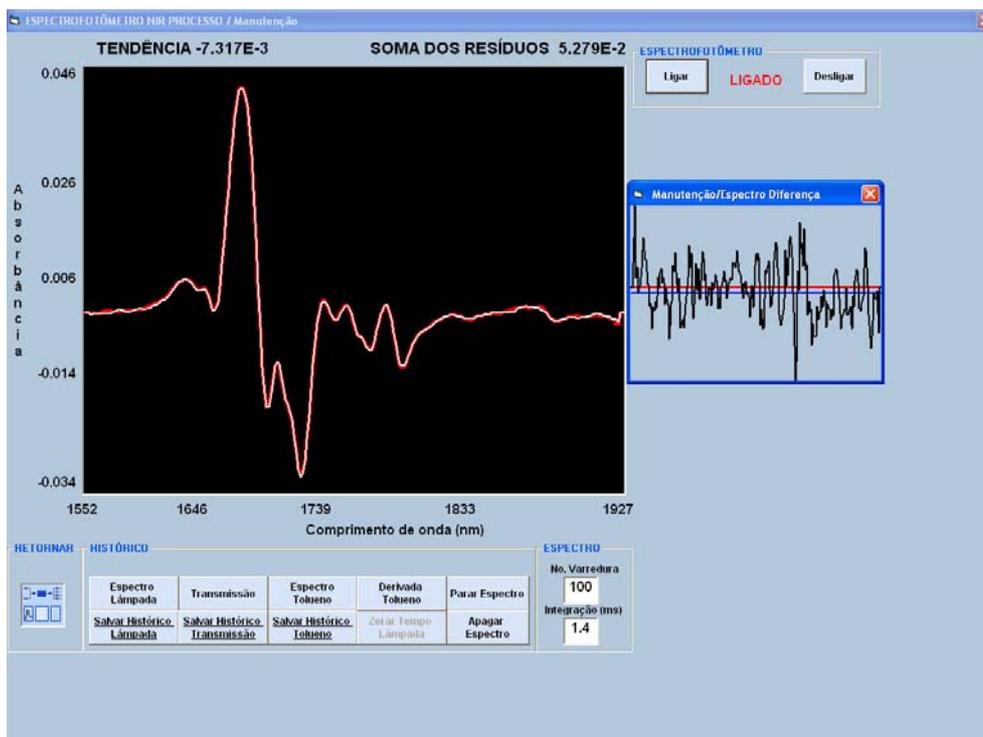


Figura 158. Espectros de absorvância de tolueno após pré-processamento da lâmpada anterior (vermelho) e lâmpada nova (branco), com o melhor ajuste obtido.

Os espectros de tolueno apresentam diferenças significativas o que indica que os espectros de produto (gasolina) sofreriam alterações com a substituição da lâmpada, que poderiam prejudicar o desempenho dos modelos desenvolvidos. Entretanto, os espectros pré-processados apresentaram uma coincidência muito boa, como pode ser observado na Figura 158, o que demonstra a eficiência desse tratamento espectral para a correção de desvios de linha de base causados pela troca da lâmpada.

Esse procedimento foi repetido com outras três lâmpadas diferentes, utilizando sempre os espectros históricos obtidos com a primeira fonte, com resultados semelhantes.

Embora este seja apenas um teste preliminar, o mesmo mostra que a substituição da lâmpada com ajuste de posição através do uso do Programa de Laboratório, seguido de um pré-processamento adequado pode evitar alterações espectrais indesejadas, mantendo-se a validade dos modelos após a substituição da fonte de radiação.

5.6. Avaliação da eficiência da renovação da amostra na célula

Para assegurar que a amostra analisada pelo analisador seja representativa do produto presente na linha do processo, é preciso garantir que, a cada nova análise, a alíquota presente na célula seja de uma amostra atualizada. A renovação do fluido no interior da célula de medida deve ser eficiente, eliminando, por completo, qualquer resíduo proveniente da amostra anterior, que possa contaminar a amostra a ser analisada. Essa renovação eficiente é importante também durante as operações de limpeza da célula e diagnóstico espectral com tolueno.

Para avaliar a eficiência da renovação da amostra na célula foi realizado um teste. Com o espectrofotômetro na bancada do laboratório, a célula de medição foi preenchida com tolueno, grau P.A.. Foram obtidos, então, continuamente, espectros de absorbância.

Uma bomba peristáltica ligada a um recipiente contendo uma mistura de tolueno (80% v) e hexano (20% v.) foi acoplada à entrada da célula. A mistura foi introduzida na célula, por meio da bomba, numa vazão de 10 mL/min, à medida que os espectros continuavam a ser obtidos. Para que os espectros fossem obtidos num intervalo de tempo muito curto (3s entre cada espectro), os sinais de escuro e referência foram obtidos apenas uma vez (no início do teste) e não foram atualizados no decorrer do teste.

A Figura 159 apresenta os espectros obtidos na célula de transmitância de caminho óptico de 1,5 mm, como a média de 100 varreduras medidas num tempo de integração de 1,4 ms.

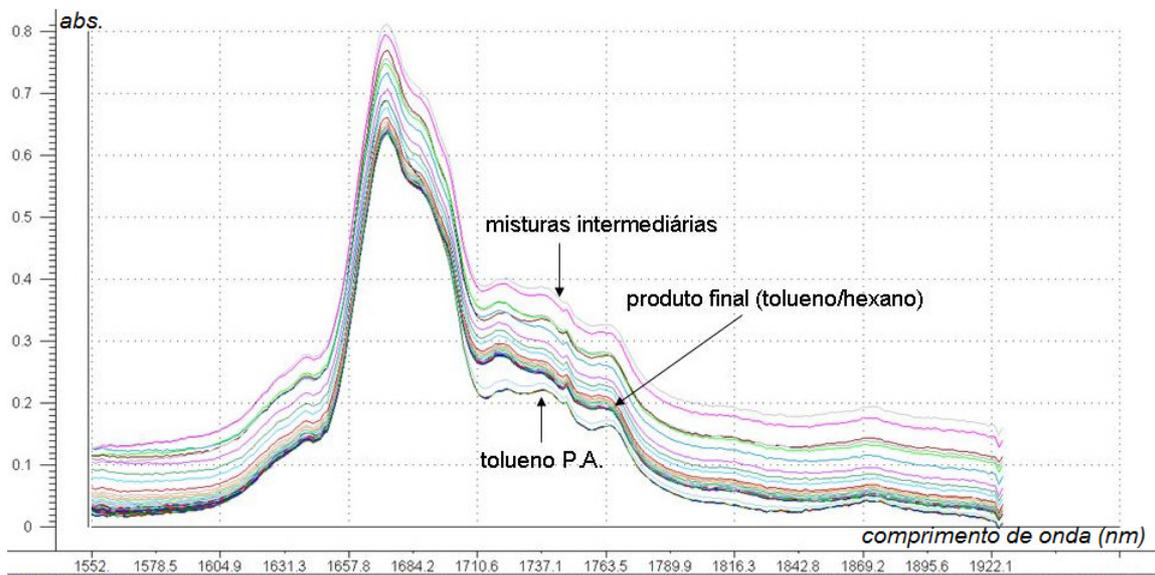


Figura 159. Espectros de absorvância obtidos durante o teste de renovação da amostra na célula.

Os espectros foram submetidos ao processamento de alisamento utilizando derivada por *Savitzky Golay* (janela com 7 pontos e polinômio de segundo grau), como mostrados na Figura 160.

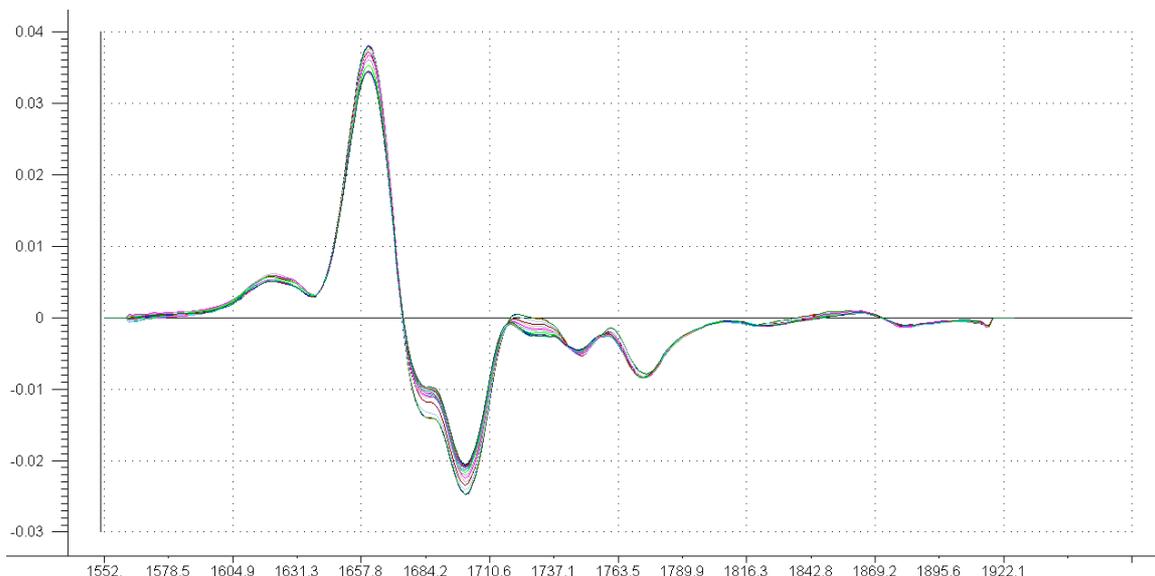


Figura 160. Derivadas (*Savitzky-Golay*) dos espectros da Figura 159.

Utilizando os espectros processados, foi realizada uma PCA (após centralização na média e empregando validação cruzada completa) para avaliar a renovação da célula da amostra. A Figura 161 apresenta os valores dos scores das duas primeiras componentes principais da PCA. Podem ser observados, claramente, dois conjuntos distintos de amostras, representando o tolueno P.A. (círculo vermelho) e a mistura tolueno/hexano (círculo azul). As amostras entre os dois conjuntos representam misturas intermediárias que ocorreram durante o processo de introdução da mistura tolueno/hexano por meio da bomba peristáltica. A variabilidade espectral restante provém do fato de que um único sinal de referência tomado no início do estudo é empregado no cálculo do espectro de absorção, que sofre, assim, o efeito da variação do sinal de escuro e de calibração do arranjo de sensores.

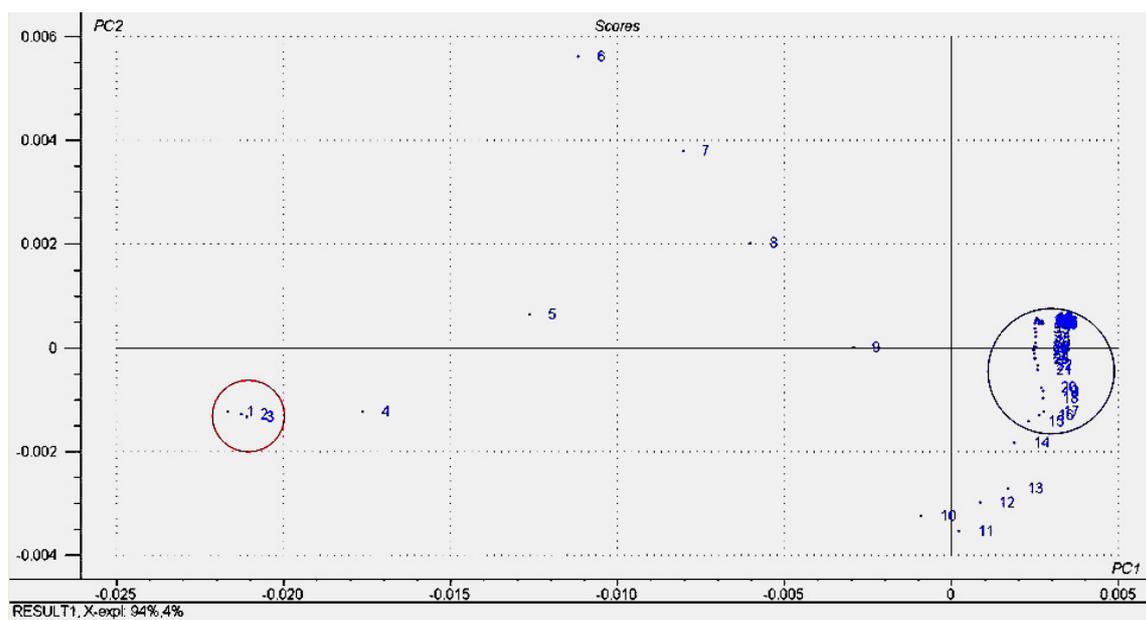


Figura 161. Gráfico de scores das duas primeiras componentes principais obtidos pela PCA utilizando as derivadas dos espectros de absorção apresentadas na Figura 160.

Observa-se uma pequena variabilidade dos valores dos scores a partir da amostra número 15, que representam os espectros da mistura final

tolueno/hexano. Assim, nesse experimento, na condição de vazão de 10 mL/min, um volume de 7,5 mL (volume bombeado para a célula no instante de obtenção da amostra número 15) mostrou ser suficiente para a renovação do fluido no interior da célula de medida.

O teste foi repetido com o espectrofotômetro no gabinete do analisador instalado na linha de processo, utilizando gasolina (amostra inicial) e tolueno (amostra final). Devido à alta vazão de tolueno nas condições de processo (cerca de 60 mL/min), a transição entre os dois fluidos foi muito rápida (menor que 3 s) e não foi possível observar amostras intermediárias representando a mistura gasolina/tolueno por meio da PCA. A vazão de gasolina no processo é de cerca de 40 mL/min, suficiente para uma renovação eficaz do volume na célula em poucos segundos.

Assim, os testes realizados mostram que a célula foi dimensionada de tal maneira a permitir uma rápida renovação do fluido em seu interior, sem permitir a retenção de resíduos da amostra anterior que possam contaminar a amostra em análise.

Outro aspecto importante para a garantia da representatividade da amostra na célula de medida nas instalações de processo é a renovação do trecho estagnado entre a saída do fast-loop e a entrada no analisador. O volume desse trecho foi estimado em 20 mL. Para garantir a completa renovação desse trecho e assegurar uma amostra atualizada na célula, o analisador foi configurado com um tempo de limpeza da amostra em 1,5 min, que fornece um volume de 60 mL (numa vazão de gasolina de 40 mL/min), três vezes o volume do trecho estagnado.

6. Conclusões

Um espectrofotômetro NIR, que utiliza um arranjo seletor de comprimento de onda de *Czerny-Turner* e um detector de rede de sensores de sulfeto de chumbo, foi construído e avaliado para ser utilizado como analisador de processo numa refinaria de petróleo. O analisador conta com dispositivos para introdução da amostra e fluidos de limpeza numa célula de transmitância, controle de temperatura interna com sistemas de aquecimento e refrigeração, sistema de segurança com detecção de presença de gases inflamáveis com intertravamento e pressurização do gabinete. O analisador foi submetido a testes e certificado por um organismo credenciado pelo INMETRO para ser utilizado numa área industrial com atmosfera potencialmente explosiva.

Programas computacionais foram elaborados para controlar o analisador (ou o espectrofotômetro isoladamente) permitindo sua operação de forma automática e segura, bem como procedimentos periódicos de limpeza da célula e diagnósticos espectrais.

O instrumento foi instalado em uma refinaria de petróleo para analisar gasolina num sistema de mistura (*blending*). Foi avaliado para a previsão de propriedades de querosene de aviação e gasolina, apresentando resultados compatíveis com os valores de precisão dos métodos de referência utilizados e os publicados em literatura utilizando instrumentos comercialmente disponíveis.

O analisador foi totalmente projetado e construído no Brasil, com significativa utilização de material nacional, incluindo componentes como o gabinete do espectrofotômetro, espelhos, lentes, células de transmitância, gabinete do analisador, pressostato, válvulas solenóides, sensores de temperatura, controlador de temperatura.

O analisador apresenta características inovadoras, como a portabilidade do espectrofotômetro (que evita a necessidade de transferência de calibração entre instrumentos de laboratório e processo) ou de duplicação de equipamentos entre o processo e o laboratório, o programa de manutenção (que permite visualizar, em tempo real, o espectro da fonte e o espectro de tolueno e compará-los a espectros

históricos, no momento do ajuste de uma fonte nova) e a execução, de forma periódica e automatizada, de testes para diagnóstico espectral conforme protocolo estabelecido pela norma ASTM D6122, visando garantir o desempenho do analisador em longo prazo. Além disso, a região espectral de operação do analisador foi selecionada de forma a atender de forma particularizada as aplicações da indústria do petróleo, aumentando-se a robustez do sistema e mantendo a qualidade dos resultados analíticos.

Um dos maiores benefícios desse projeto relaciona-se à aquisição de conhecimento e ao domínio da tecnologia para a construção de um analisador NIR de processo totalmente funcional, incipientes até então no Brasil, país onde um número ainda insignificante de empresas atua na fabricação de instrumentos analíticos para laboratório ou processo.

O instrumento pode ser utilizado num grande leque de aplicações, nas indústrias petroquímica, farmacêutica, alimentícia e outras. Por exemplo, na indústria do petróleo, pode ser aplicado nas atividades de exploração e produção (análise de petróleo: curva de destilação, grau API etc e gás natural: composição, concentração de umidade, poder calorífico etc), refino (análise petróleo e derivados, como óleo diesel, gasolina, querosene de aviação, nafta petroquímica e outros: curva de destilação, densidade, octanagem, número de cetano, ponto de congelamento, composição química etc), petroquímica (análise de matéria prima e produtos petroquímicos, como eteno e propeno: composição química e propriedades principais), distribuição (análise de derivados, visando garantir a qualidade dos produtos ao consumidor final), transporte (análise de derivados, visando garantir a qualidade dos produtos durante o transporte, incluindo detecção de interfaces na transferência de produtos por dutos), e biocombustíveis (análise de matérias-primas e produtos como biodiesel e etanol). Isso demonstra o grande potencial existente para a produção de analisadores NIR, como o desenvolvido neste projeto, no Brasil.

Embora este trabalho tenha atingido plenamente seus objetivos, uma série de ações é ainda necessária, porém, para que se alcance o estágio de maturidade necessário para transformar o analisador desenvolvido num instrumento

comercial. Devem ser avaliadas as melhores configurações para variáveis como aquelas relativas à análise (tempo de amostragem, tempo para equilíbrio térmico), limpeza da célula (tempos de limpeza de cada fluido e intervalo entre as operações de limpeza da célula) e diagnósticos (intervalo entre diagnósticos). A rotina de diagnóstico espectral deve ser executada periodicamente, a fim de levantar dados resultantes dos testes de estabilidade do comprimento de onda, ruído fotométrico, estabilidade de linha de base, resolução espectral e linearidade fotométrica para estabelecer o comportamento do espectrofotômetro ao longo do tempo e definir limites de controle para o uso de ferramentas de Controle Estatístico de Processo. Um estudo deve ser realizado para avaliar a real influência da substituição da fonte de infravermelho nos espectros de gasolina e seu impacto na qualidade da previsão das propriedades pelos modelos desenvolvidos. O analisador deve ser colocado em funcionamento em condições reais de processo e observado por um período de tempo significativo para avaliar o seu desempenho para a previsão das propriedades da gasolina, bem como sua disponibilidade e tempo médio entre falhas. O sistema de controle de temperatura do gabinete deve ser avaliado com o gabinete instalado fora da casa de analisadores, para garantir o controle da temperatura interna em condições ambientais severas.

Outras ações que não são pertinentes ao instrumento desenvolvido, mas são relevantes para a aplicação proposta, incluem o estudo do impacto do envelhecimento das amostras de gasolina utilizadas na calibração e a determinação dos limites de validade do modelo para a previsão do teor de enxofre total, conforme previamente apontado neste trabalho.

Foram identificados alguns pontos relacionados à construção do espectrofotômetro que podem ser melhorados, como o suporte da fonte, para permitir um ajuste da posição da lâmpada com maior facilidade, no momento de substituição da mesma, e as células de transmitância, pelo uso de um material com maior resistência química ao tolueno, a fim de aumentar sua vida útil.

Enfim, entende-se que este trabalho deu um passo significativo para o desenvolvimento do primeiro analisador de processo brasileiro baseado em

espectroscopia no infravermelho próximo. A contribuição deste projeto foi reconhecida com o Prêmio da Associação Brasileira da Indústria Química, ABIQUIM, de Tecnologia 2010 (categoria pesquisador), que visa promover a pesquisa e a inovação na indústria química brasileira, premiando projetos e casos de inovação tecnológica na área química que demonstrem inventividade e criatividade.

7. Referências Bibliográficas

AGILTRON. **Lead Sulfide Infrared (PbS) Detector Array**. Disponível em: <http://www.agiltron.com/pdfs/pbs_array.pdf>. Acesso em: 24 jan. 2011.

ALCOR CRYSTAL OPTICS. **Silicon windows, Silicon lenses**. Disponível em <<http://www.alkor.net/Silicon.html>>. Acesso em: 24 jan. 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D86**: Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure . West Conshohoken, PA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D2699**: Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel . West Conshohoken, PA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D2700**: Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel . West Conshohoken, PA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D3244**: Standard Practice for Utilization of Test Data to Determine Conformance with Specifications . West Conshohoken, PA, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D3606**: Standard Test Method for Determination of Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography . West Conshohoken, PA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D4052**: Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter . West Conshohoken, PA, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D4294**: Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry . West Conshohoken, PA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D5191**: Standard Test Method for Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method) . West Conshohoken, PA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D6122**: Standard Practice for Validation of the Performance of Multivariate Online, At-Line, and Laboratory Infrared Spectrophotometer Based Analyzer Systems . West Conshohoken, PA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D6300**: Standard Practice for Determination of Precision and Bias Data for Use in Test Methods for Petroleum Products and Lubricants. West Conshohoken, PA, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D7153**: Standard Test Method for Freezing Point of Aviation Fuels (Automatic Laser Method) . West Conshohoken, PA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E1655**: Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis. West Conshohoken, PA, 2005.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E932**: Standard Practice for Describing and Measuring Performance of Dispersive Infrared Spectrometers. West Conshohoken, PA, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E1944**: Standard Practice for Describing and Measuring Performance of Laboratory Fourier Transform Near-Infrared (FT-NIR) Spectrometers: Level Zero and Level One Tests. West Conshohoken, PA, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. Manual on Presentation of Data and Control Chart Analysis (7th edition). West Conshohoken, PA, 2002.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Determination of saturate, aromatic, resin and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy. **Energy & Fuels**, S.I. v. 15, n. 5, p.1304-1312, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR IEC 60079-0**: Atmosferas explosivas - Parte 0: Equipamentos - Requisitos gerais. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR IEC 60079-1**: Equipamentos elétricos para atmosferas explosivas - Parte 1: Invólucros à prova de explosão "d". Rio de Janeiro, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR IEC 60079-2**: Atmosferas explosivas - Parte 2: Proteção de equipamento por invólucro pressurizado "p". Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR IEC 60079-10**: Atmosferas explosivas - Parte 10: Classificação de áreas - Atmosferas explosivas de gás. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR IEC 60079-11**: Atmosferas explosivas - Parte 11: Proteção de equipamento por segurança intrínseca "i". Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR IEC 60529**: Graus de proteção para invólucros de equipamentos elétricos (código IP). Rio de Janeiro, 2005.

BAKEEV, K. A. **Process analytical technology**. Oxford: Blackwell Publishing, 2010. 576 p.

BALABIN, R. M.; SAFIEVA, R. Z.; LOMAKINA, E.I. Comparison of linear and nonlinear calibration models based on near infrared (NIR) spectroscopy data for gasoline properties prediction. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.88, n.2, p. 183-188, Sept. 2007.

BALABIN, R.; SAFIEVA, R. LOMAKINA, E. Wavelet neural network (WNN) approach for calibration model building based on gasoline near infrared (NIR) spectra. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 93, n.1, p.58-6, Aug. 2008.

BALABIN, R.; SAFIEVA, R. Gasoline classification by source and type based on near infrared (NIR) spectroscopy data. **Fuel**, v. 87, n.7, p. 1096-1101, June 2008.

BAO, X.; DAI, L. Partial least squares with outlier detection in spectral analysis: A tool to predict gasoline properties. **Fuel**, v.88, n.7, p. 1216-122, July 2009.

BLANCO, M.; MASPOCH, S.; VILLARROYA, I. PERALTA, X.; GONZÁLEZ, J.; TORRES, J. Determination of the penetration value of bitumens by near infrared spectroscopy. **Computers and Chemical Engineering**, New York, v. 24, p. 513-517, 2000.

BP CHEMICALS, London, KELLY, J.; LAMBERT, D.; MARTENS, A. **Determination of Properties of Oil**. EP 859.236(CI G01N33/28) Appl. 97/430.007, 14 Feb. 1997, 12p.

BRASE, C.; BRASE, C. **Understandable Statistics: Concepts and Methods**. Boston, EUA: Cengage Learning, 2007. 705 p.

BREITKREITZ, M.; RAIMUNDO, I.; ROHWEDDER, J.; PASQUINI, C.; DANTAS FILHO, H; JOSÉ, G.; ARAÚJO, M. Determination of total sulfur in diesel fuel employing NIR spectroscopy and multivariate calibration. **Analyst**, v. 128, n.9, p. 1204-7, Sep. 2003.

BRERETON, R. **Chemometrics for Pattern Recognition**. Sussex. UK: John Wiley & Sons, 2009.504 p.

BURNS, Donald A.; Ciurczak, Emil W. **Handbook of Near-Infrared Analysis**. 3a.ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 808 p.

CAMO, **Unscrambler® 9.1 Manual**. Oslo: Camo, 2004.

CEN, H.; HE, Y. Theory and application of near infrared reflectance spectroscopy in determination of food quality. **Trends in Food Science & Technology**, v. 18, n. 2, p. 72-83, 2007.

CHAKRABARTI, S. **Data Mining: Know It All**. Burlington. MA: Morgan Kaufmann, 2008. 460 p.

CHO, I.; CHOI, J. K.; CHUNG, H.. **Automatic analysis method of crude petroleum oils using spectroscopy**. PCT Int. Appl. WO 00 39,561 (CL GO1N21/25), 6 Jul. 2000.

CHUNG, H.; CHOI, H.; KU, M. Rapid identification of petroleum products by near-infrared spectroscopy. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, Seoul, v. 20, n. 9, p.1021-1025, 1999.

CHUNG, H. Applications of Near-Infrared Spectroscopy in Refineries and Important Issues to Address. **Applied Spectroscopy Reviews**, v.42, n.3, p. 251-285, 2007.

COATES, J. Chasing ghosts? the relevance of certain secondary or coincidental NIR correlation. **NIR News**, n. 7, p. 8, 1996.

COATES, D. Is near infrared spectroscopy only as good as the laboratory reference values? An empirical approach. **Spectroscopy Europe**, v. 14, n.4, p. 24-26, 2002.

COOPER, J.; LARKIN, C.; SCHMITIGAL, J.; MORRIS, R.; ABDELKADER, M. Rapid Analysis of Jet Fuel Using a Handheld Near-Infrared (NIR) Analyzer. **Applied Spectroscopy**, v. 65, n. 2, p.187-192, 2010.

CRAMER, J.; MORRIS, R.; HAMMOND, M.; ROSE-PEHRSSON, S. Ultra-low Sulfur Diesel Classification with Near-Infrared Spectroscopy and Partial Least Squares. **Energy&Fuels**, v. 23, n. 2, p. 1132–1133, 2009.

DAVIES, T.; FERN, T. Back to Basics: Calibration Statistics. **Spectroscopy Europe**, v. 18, n. 2, p.31-32, 2006.

DUNTEMAN, G. **Principal Component Analysis**. (Sage University Paper series on Quantitative Applications in the Social Sciences no. 69). Newbury Park. CA: Sage, 1989.

EARLY JR., P. L. In-line blending: using a PLC-based process controller. **ISA Transactions**, v. 29, n. 2, p. 57-62, 1990.

ESPINOSA, A., LAMBERT, D.; VALLEUR, M. Use NIR technology to optimize plant operations. **Hydrocarbon Processing**, Houston, v. 2, n. 1, p. 86-92, Feb.1995.

FELICIO, C.; BRÁS, L.; LOPES, J.; CABRITA, L.; MENEZES, J. Comparison of PLS algorithms in gasoline and gas oil parameter monitoring with MIR and NIR. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v.78, issues 1-2, p. 74-80, July 2005.

FODOR, G.; KOHL, K.; MASON, R. Analysis of gasoline by FT-IR spectroscopy. **Analytical Chemistry**, Washington, D.C. v. 68, n.1, p.23-30, Jan. 1996.

FOULK, S.; DESIMAS, B. Near-infrared (NIR) determination of key parameters for diesel fuels. **Process Control and Quality**, Amsterdam, v. 2, p. 69-72, 1992.

GIACHERO, E. Construção e avaliação de um espectrofotômetro infravermelho próximo (NIR) baseado em arranjo de sensores de PbS. Campinas, 2009. **Dissertação (Mestrado em Ciências)** – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

GOMEZ-CARRACEDO, M.; ANDRADE, J.; RUTLEDGE, D.; FABER, N. Selecting the optimum number of partial least squares components for the calibration of attenuated total reflectance-mid-infrared spectra of undesigned kerosene samples. **Analytica Chimica Acta**, v.585, n. 2, p. 253-265, Mar 2007.

GONZAGA, F. PASQUINI, C. A low cost short wave near infrared spectrophotometer: Application for determination of quality parameters of diesel fuel. **Analytica Chimica Acta**, v. 670, n.1-2, p. 92-97, June 2010.

GRIFFITHS, P. R. **Chemical Infrared Fourier Transform Spectroscopy**. New York: Wiley, 1975. 240 p.

GRIFFITHS, P.; DE HASETH, J. **Fourier Transform Infrared Spectrometry**, 2nd Edition. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007. 704 p.

GUCHARDI, R.; COSTA FILHO, P.A.; POPPI, R. J.; PASQUINI, C. Determination of ethanol and MTBE in gasoline by NIR-AOTF-based spectroscopy and multiple linear regression with variables selected by genetic algorithm. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 6, n. 1, p. 333-339, 1998.

HAMAMATSU. Technical Information SD-12. **Characteristics and Use of Infrared Detectors**. (2004) Disponível em: <http://sales.hamamatsu.com/assets/applications/SSD/infrared_kird9001e03.pdf>. Acesso em: 24 jan. 2011.

HARIHARAN, P. **Basics of Interferometry**. Burlington, EUA: Academic Press, 2007. 226 p.

HIDAJAD, K.; CHONG, S. Quality characterization of crude oils by partial least square calibration of NIR spectral profiles. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v. 8, p. 53-59, 2000.

HONORATO, F.; BARROS NETO, B.; PIMENTEL, M. F.; STRAGEVITCH, L.; GALVÃO, R. K. Using principal component analysis to find the best calibration settings for simultaneous spectroscopic determination of several gasoline properties. **Fuel**, v. 87, n. 17-18, p. 3706-3709, Dec. 2008.

HUANG, H.; YU, H.; XU, H.; YING, Y. Near infrared spectroscopy for on/in-line monitoring of quality in foods and beverages: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 87, n. 3, p. 303-313, 2008.

INTERNATIONAL LIGHT TECHNOLOGIES. **Tungsten Filament Lamps**. Disponível em: < <http://www.intl-lighttech.com/applications/light-source-apps/tungsten-filament-lamps/tungsten-filament-lamps.pdf/view?searchterm=tungsten+filament+lamps>>. Acesso em 24 jan. 2011.

JACKSON, E. **A User's Guide to Principal Components**. New York: Wiley-Interscience, 2003. 569 p.

JORDÃO, D. **Manual de Instalações Elétricas em Indústrias Químicas, Petroquímicas e de Petróleo**. 3ª ed. Rio de Janeiro: Qualimark Ed., 2002. 776 p.

KALLEVIK, H.; HANSEN, S.B.; SAETHER, O.; KVALHEIM, O. M.; SJOBLOM, J. Crude oil model emulsion characterized by means of near infrared spectroscopy and multivariate techniques. **Journal Dispersion Science and Technology**, New York, v. 21, n. 3, p. 245-262, 2000.

KIM, K.; CHO, I.; PARK, J. Use of real-time NIR (near-infrared) spectroscopy for the on-line optimization of a crude distillation unit. In: NPRA COMPUTER CONFERENCE, Nov. 13-15, 2000, Chicago. **Anais...** Washington, D.C.: NPRA, 2000, Paper CC-00-159.

KIM, D.; LEE, J.; KIM, J. Application of near infrared diffuse reflectance spectroscopy for on-line measurement of coal properties. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 26, n. 2, p. 489-495, 2009.

LAMBERT, D.; DESCALES, B.; LLINAS, R.; ESPINOSA, A.; OSTA, S.; SANCHEZ, M.; MARTES, A. On-line NIR monitoring and optimization for refining and petrochemical processes. **Analysis Magazine**, v. 23, p. 9-13, 1995.

LEE, Y.; CHUNG, H.; KIM, N. Spectral Range Optimization for the Near-Infrared Quantitative Analysis of Petrochemical and Petroleum Products: Naphtha and Gasoline. **Applied Spectroscopy**, v. 60, n. 8, 2006.

LIRA, L. F. B.; VASCONCELOS, F. V. C.; PEREIRA, C. F.; PAIM, A. P. S.; STRAGEVITCH, L.; PIMENTEL, M. F. Prediction of properties of diesel/biodiesel blends by infrared spectroscopy and multivariate calibration. **Fuel**, v. 89, n. 2, p. 405-409, Feb. 2010.

LIU, Z.; MA, X.; WEN, Y.; WANG, Y.; CAI, W.; SHAO, X. A practical approach for near infrared spectral quantitative analysis of complex samples using partial least squares modeling. **Science in China Series B: Chemistry**, v. 52, n. 7, p. 1021-1027, 2009.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2007. 1055 p.

LUYPAERT, J.; HEUERDING, S.; VANDER HEYDEN, Y.; MASSART, D. L. The effect of preprocessing methods in reducing interfering variability from near-infrared measurements of creams. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 36, p. 495-503, 2004.

LUYPAERT, J.; MASSART, D. L.; VANDER HEYDEN, Y. Near-infrared spectroscopy applications in pharmaceutical analysis, *Talanta*, vol. 72, Issue 3, pag. 865-883, 2007.

LYSAGHT, M.; KELLY, J.; CALLIS, J. Rapid spectroscopic determination of per cent aromatics, per cent saturates and freezing point of JP-4 aviation fuel. **Fuel**, London, v. 72, p. 623-631, 1993.

LYSAGHT, M.; VAN ZEE, J.; CALLIS, J.; Laptop chemistry: A fiber optic, field portable, near infrared spectrometer. **Review of Scientific Instruments**, v.62, n.2, p.507-515, Feb 1991.

MAGGARD, S.; CAMPBELL, D. The advantage of blending reformulated fuels using near infrared octane and combustion analysis with closed loop feedback . **Proc. Annu. Symp. Instr. Process Industries**, v. 48, p. 61-67, 1993.

MARTINEZ, E.; HUERTA, S.; MÉNEZ, H.; PEÑA, J.; ALCADE, A. Comparison of chemometric techniques applied to near infrared spectra for a gasoline blending control. **Journal of Near Infrared Spectroscopy**, v.16, n. 3, p. 297-303, 2008.

McLENAN, F. KOWALSKI, B. **Process Analytical Chemistry**. London: Blackie Academic & Professional, 1995. 378 p.

MILLER, J; MILLER, J. **Statistics for Analytical Chemistry** (third ed.). London: Ellis Horwood PTR Prentice Hall, 1993. 233 p.

MOREIRA, L.; D'AVILA, L.; AZEVEDO D. Automotive Gasoline Quality Analysis by Gas Chromatography: Study of Adulteration. **Chromatographia**, v. 58, n.7-8, p. 58, 2003.

NAES, T.; ISAKSSON, T.; FEARN, T.; DAVIES, T. **A user-friendly guide to multivariate calibration and classification**. Chichester: NIR Publications, 2002. 344 p.

NETO J.; MOITA, G. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, v. 21, n.4, p. 467-469, 1998.

OLIVEIRA, F. C. C.; BRANDÃO, C. R. R.; RAMALHO, H. F.; COSTA, L. A. F.; SUAREZ, P. A. Z.; RUBIM, J. C. Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-Raman spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 587, n. 2, p.194-19, Mar. 2007.

OMEGA ENGINEERING. **What are RTD Sensors? Why Use Them? How Do They Work?**. Disponível em: <http://www.omega.com/Temperature/pdf/RTD_Gen_Specs_Ref.pdf>. Acesso em 24 jan. 2011.

OTT, R.; LONGNECKER, M. **An Introduction to Statistical Methods and Data Analysis**. 6th d. Belmont, CA: Brooks/Cole, 2008. 1273 p.

OZAKI, Y.; McLURE, W.; CHRISTY, A. **Near-Infrared Spectroscopy in Food Science and Technology**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2007. 408 p.

PARKASH, S. **Petroleum fuels manufacturing handbook: including specialty products and sustainable manufacturing techniques**. McGraw Hill Professional, 2009. 444 p.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy - Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 14, n. 2, 198-219, 2003.

PASQUINI, C; BUENO, A. F. Characterization of petroleum using near-infrared spectroscopy: Quantitative modeling for the true boiling point curve and specific gravity, **Fuel**, v. 86, n. 12-13, p. 1927-193, Aug. 2007.

PATRICK, D.; FARDO, S. **Industrial Electronics: Devices and Systems**. 2nd Ed. Lilburn: Fermont Press, 2000. 671 p.

PEINDER, P.; PETRAUSKAS, D. D.; SINGELENBERG, F.; SALVATORI, F.; VISSER, T.; SOULIMANI, F.; WECKHUYSEN, B. M. Prediction of Long and Short Residue Properties of Crude Oils from Their Infrared and Near-Infrared Spectra. **Applied Spectroscopy**, v. 62, n. 4, p.414-422, 2008.

PEINDER, P.; VISSER, T.; PETRAUSKAS, D. D.; SALVATORI, F.; SOULIMANI, F.; WECKHUYSEN, B. M. Prediction of Long-Residue Properties of Potential Blends from Mathematically Mixed Infrared Spectra of Pure Crude Oils by Partial Least-Squares Regression Models. **Energy & Fuels**, v. 23, n.4, p. 2164-2168, 2009.

PEREIRA, C. F.; PIMENTEL, M. F.; GALVÃO, R. K.; HONORATO, F. A.; STRAGEVITCH, L.; MARTINS, M. N. A comparative study of calibration transfer methods for determination of gasoline quality parameters in three different near infrared spectrometers. **Analytica Chimica Acta**, v. 611, n. 1, p. 41–47, 2008.

PETROBRAS. **N 2377**: Nafta – Determinação da Composição pelo Método PIANIO e Cálculo do Número Octano Pesquisa (RON) , Rio de Janeiro, 2006.

RAND, S. **Significance of Tests for Petroleum Products**. West Conshohoken: ASTM International, 2003. 258 p.

RANGEL JR., E. Nova Filosofia Para Classificação de Áreas: O Uso de IEC 60079-10. **Revista Controle e Instrumentação**, nov. 2002.

RANGEL JR., E. Eletricidade Estática. **Revista Eletricidade Moderna**, maio 2005.

RINNAN, A.; BERG, F.; ENGELSEN, S. **Review of the most common pre-processing techniques for near-infrared spectra**. Trends in Analytical Chemistry, v. 28, n. 10, p. 1201-1222, 2009.

ROGGO, Y.; CHALUS, P.; MAURER, L.; LEMA-MARTINEZ, C.; EDMOND, A. JENT, N. A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical Technologies. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v.44, n. 3, Drug Analysis 2006 – Selected papers from the 8th International Symposium on Drug Analysis, Namur, Belgium, p. 683-700, 2007.

SACORAGUE, L. Avaliação de Diferentes Regiões do Espectro do Infravermelho Próximo na Determinação de Parâmetros de Qualidade de Combustíveis Empregando Ferramentas Quimiométricas. 2004. **Tese (Doutorado em Ciências)** – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.

SANTOS, R.; GALVÃO, R. Improvement of prediction ability of PLS models employing the wavelet packet transform: A case study concerning FT-IR determination of gasoline parameters. **Talanta**, v. 71, n.3, p. 1136–1143, 2007.

SAVITZKY, A.; GOLAY, M. J. E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. **Analytical Chemistry**, v. 36, n.8, p. 1627-1639, Jul. 1964.

SENSIRION INC. **CMOSens in Liquid Flow Measurement**. Disponível em: http://www.sensirion.com/en/06_cmosens_technology/02_liquid_flow.htm. Acesso em 24 jan. 2011.

SHEPPARD, N.; WILLIS, H. A.; RIGG, J. C., Names, symbols, definitions and units of quantities in optical spectroscopy (Recommendations 1984). **Pure Appl. Chem.**, n. 57, p.105-120, 1985.

SHERMAN, R. **Process analyzer sample conditioning system technology**. 1st ed. New York: Wiley-Interscience, 2001. 648 p.

SIESLER, H.; OZAKI, Y.; KAWATA, S.; HEISE, H. M. **Near-Infrared Spectroscopy: principles, instruments, application**. Weinheim: Wiley-Vch Verlag, 2002. 348 p.

SIKORA, Z.; SALACKI, W. Use of near-infrared (NIR) spectroscopy to predict several physical and operating properties of oil fractions and diesel fuels. **Petroleum and Coal**, v.38, n.1, p. 65-68, 1996.

SMILDE, A.; BRO, R.; GELADI, P. **Multi-way Analysis With Applications In the Chemical Sciences**. Sussex. UK: John Wiley & Sons, 2004. 381 p.

SMITH, B. C. **Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy (2nd ed.)**. Boca Raton: CRC Press, 2011. 207 p.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. New York: M. Dekker, 1998. 985 p.

STARK, E.; LUCHTER, K. Diversity in NIR instrumentation. *In: Near Infrared Spectroscopy: Proceedings of the 11th International Conference*, A.M.C. Davies and A. Garrido-Varo, Eds. (NIR Publications, Chichester, UK, 2003), p. 55–66.

STUMPF, A.; TOLVAJ, K.; JUHÁSZ, M. Detailed analysis of sulfur compounds in gasoline range petroleum products with high-resolution gas chromatography-atomic emission detection using group-selective chemical treatment. **Journal of Chromatography A**, v.819, n. 1-2, p. 67-74, Sept. 1998.

SULLIVAN, T. Refinery-wide blending control and optimization. **Hydrocarbon Processing**, v. 69, n.5, May 1990.

SWAGELOK. **Stream Selector System for Process Analyzer Applications**. Disponível em: < <http://www.swagelok.com/downloads/WebCatalogs/EN/MS-02-326.pdf> >. Acesso em 24 jan. 2011.

SWARIN, S.; DRUMM, C. Prediction of Gasoline Properties with Near-Infrared Spectroscopy and Chemometrics. In: SAE International Fuels and Lubricants Meeting and Exposition, Toronto, October 7-10, 1991 **Anais...** Warrendale, PA: Society of Automative Engineers, 1991. 9p. (PAPER N° 912390)

TOTTEN, G.; WESTBROOK, S.; SHAH, R. **Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing**. ASTM International, 2003. 1087 p.

WAUQUIER, J.; FAVENNEC, J. **Petroleum Refining: Refinery operation and management**. Editions TECHNIP, 2001. 591 p.

WORKMAN, J.; SPRINGSTEEN, A. W. **Applied spectroscopy: a compact reference for practitioners**. San Diego: Academic Press, 1998, 539 p.

WORKMAN, J. Review of process and non-invasive near-infrared and infrared spectroscopy: 1993-1999. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 34, p. 1-89, 1999.

WORKMAN JR, J. WEYER,L. **Practical Guide to Interpretive Near-Infrared Spectroscopy**. Boca Raton: CRC Press, 2008, 332 p.

WÜLFERT, F., KOK, W. T.; SMILDE, A. K. Influence of Temperature on Vibrational Spectra and Consequences for the Predictive Ability of Multivariate Models. **Analytical Chemistry**, v. 70, n.9, p. 1761-1767, 1998.

YE, H.; LIU, L.; XIA, A.; ZHANG, X.; WANG, J. Development of a near infrared spectroscopy analyzer for on-line process analysis. In: **International Conference on Optical Instruments and Technology: Optoelectronic Measurement Technology and Applications**, 2008, Beijing, China. Proceedings Papers, 2008.

ZANIER-SZYDLOWSKI, N.; QUIGNARD, A.; BACO, F. BIGUERD, H. CARPO, L. Control of refining processes on mid-distillates by near infrared spectroscopy. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 54, n. 4, p. 463-472, 1999.

ZHAOHUI, C.; XINLU, F. Use of NIR spectroscopy for on-line gasoline analysis. **Hydrocarbon Processing**, Houston, v.71, n. 1, p.94-96, Jan.1992.