

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DETERMINAÇÃO DE HIDROCARBONETOS MAJORITÁRIOS
PRESENTES NO GÁS NATURAL UTILIZANDO
ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO E
CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA**

Camila Manara Franco

Orientador: Prof. Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder

Campinas – SP
2008

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

F848d	Franco, Camila Manara. Determinação de hidrocarbonetos majoritários presentes no gás natural utilizando espectroscopia no infravermelho próximo e calibração multivariada / Camila Manara Franco. – Campinas, SP: [s.n], 2008. Orientador: Jarbas José Rodrigues Rohwedder. Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química. 1. Espectroscopia NIR. 2. Gás natural. 3. Seleção de variáveis. 4. PLS. I. Rohwedder, Jarbas José Rodrigues. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.
-------	---

Título em inglês: determination of major hydrocarbons in natural gas using near infrared spectroscopy and chemometrics

Palavras-chaves em inglês: NIR spectroscopy, Natural gas, Variables selection, PLS

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Analítica

Banca examinadora: Jarbas José Rodrigues Rohwedder (orientador), Edvaldo Sabadini (IQ-UNICAMP), Roberto Kawakami Harrop Galvão (ITA)

Data de defesa: 03/10/2008

***Aos meus pais Ademir e Vanda
e aos meus irmãos Eduardo e Guilherme,
por todo amor.***

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que estiveram presentes e me apoiaram durante o desenvolvimento deste trabalho, em particular:

Ao meu orientador, Jarbas, pelo estímulo no desenvolvimento dessa pesquisa, por me incentivar na busca de minhas próprias descobertas e, sobretudo, pelo apoio em momentos decisivos da minha jornada;

Aos professores que tive, pela formação que me proporcionaram;

Aos amigos do laboratório I-141, Heitor, Mário, Greice, Rafael e Miriam, pela presença e amizade;

Aos amigos que me auxiliaram no início de minhas atividades, Eliane, Ismael, Sacorague, Alexandre, Emerson, Claudete, Fabiano, Karime e Heron;

À Sabrina pela amizade e colaboração, principalmente na finalização deste trabalho;

À Cilene, Laila e Luciana, pela amizade e ajuda sempre disponível;

A todos os funcionários do Instituto de Química em especial ao Mário (mecânica fina) pelas peças confeccionadas;

À Unicamp por disponibilizar a estrutura física para a execução do trabalho;

À FAPESP pela bolsa concedida;

Curriculum Vitae

Dados Pessoais

Nome: Camila Manara Franco

Data de Nascimento: 12/10/1983

Naturalidade: Campo Limpo Paulista – SP

Formação

× **Mestrado em Química Analítica** (2006 – 2008)

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas – SP

× **Graduação em Química** (2002 – 2005)

Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas – SP

Experiência Profissional

× **Desde Março/2007** – Petróleo Brasileiro S.A. / PETROBRAS.

Química de Petróleo, com ênfase em tratamento primário de petróleo e produção no mar.

Atividades Acadêmicas

× **Abril/2004 a Dezembro/2005** – Iniciação Científica com projeto na área de espectroscopia no infravermelho para determinação de espécies gasosas presentes em gases combustíveis naturais e derivados de petróleo.
– FAPESP Proc. Nº. 04/01592-0.

Trabalhos em Eventos Nacionais

× **Schirmer, S., Franco, C.M., Rohwedder, J.J.R.,** *Determinação de BTEX por Espectroscopia NIR na Fase Gasosa Utilizando Seleção de Variáveis e Calibração Multivariada*; 31^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Águas de Lindóia, SP, 2008.

× **Franco, C. M., Rohwedder, J.J.R.,** *Desenvolvimento de uma Célula Espectroscópica para a Determinação de Hidrocarbonetos em Misturas Gasosas Utilizando a Espectroscopia NIR e Calibração Multivariada*. 30^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Águas de Lindóia, SP, 2007.

- × **Macarovscha, G. T., Franco, C. M., Gianeti, T. M. R., Sousa, R. A., Cadore, S.** *Otimização dos fatores experimentais de um reator de fotólise oxidativa para determinação de espécies metálicas em mel por ICP OES*; 30^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Águas de Lindóia, SP, 2007.
- × **Franco, C. M., Fernandes, H. L., Rohwedder, J.J.R.,** *Determinação de Metano, Etano, Propano e Butano em Misturas Gasosas Utilizando Espectroscopia NIR e Calibração Multivariada*; 29^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Águas de Lindóia, SP, 2006.
- × **Franco, C. M., Rohwedder, J. J. R.,** *Determinação de Hidrocarbonetos Presentes no Gás Natural Empregando Espectroscopia no Infravermelho Próximo*; 28^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), Poços de Caldas, SP, 2005.

RESUMO

Através da Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR), auxiliada por quimiometria, foram desenvolvidos modelos de calibração para determinar a concentração de hidrocarbonetos majoritários em misturas gasosas cujas concentrações são semelhantes a aquelas observadas em gás natural. Os espectros foram obtidos em dois diferentes espectrofotômetros NIR construídos no próprio laboratório, os quais empregavam células de caminho óptico fixo e variável. Diferentes conjuntos de amostras foram preparados de forma a reproduzir a variabilidade de concentração de metano, etano, propano e butano encontrada nas diversas fontes de gás natural. A análise de amostras certificadas, através dos modelos de calibração, apresentou valores para a raiz do erro médio quadrático de previsão (RMSEP) iguais a 1,07, 0,21, 0,22 e 0,14 % (v/v) na determinação de metano, etano, propano e butano, respectivamente. A previsão do gás metano apresentou melhor repetibilidade quanto realizada pela espectroscopia NIR do que com a técnica padrão, cromatografia gasosa. Visando a possibilidade da construção de um espectrofotômetro NIR dedicado à análise de gás natural foi realizado um estudo de seleção de variáveis, cujo resultado indicou que, utilizando até 13% do número inicial de variáveis (280) é possível realizar a previsão dos hidrocarbonetos gasosos sem perda da qualidade analítica quando comparado à análise que utiliza a faixa espectral completa. Por meio dos comprimentos de onda selecionados, pode-se prever a concentração de metano, etano, propano e butano com valores de RMSEP iguais a 1,32, 0,41, 0,22 e 0,14 % (v/v), respectivamente.

ABSTRACT

Near Infrared (NIR) Spectroscopy and Chemometrics were used to construct calibration models to determine the concentration of major hydrocarbons in gas mixtures in concentrations similar to those observed in natural gas. The spectra were obtained by two different NIR spectrophotometers made in the laboratory, one employing a cell of fixed and other with variable optical path. Different sample sets were prepared in order to mimic the variability of methane, ethane, propane and butane concentration found in natural gas obtained from various sources. The analysis of certified samples made by using the calibration models showed Root-Mean-Square Errors of Prediction (RMSEP) equal to 1.07, 0.21, 0.22 and 0.14% (v/v) for methane, ethane, propane and butane determination, respectively. The prediction of methane gas content showed better repeatability compared to the standard technique based on gas chromatography. To investigate the possibility of constructing an NIR spectrometer dedicated to the analysis of natural gas, the selection of variables was evaluated. The results indicated that, by using up to 13% of the initial variables, the prediction of hydrocarbon gases is achieved with the same quality when compared to the results obtained using the full spectral range. Employing the selected wavelengths, it is possible to predict the concentration of methane, ethane, propane and butane with values of RMSEP equal to 1.32, 0.41, 0.22 and 0.14% (v / v), respectively.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Especificações do gás natural para as diferentes regiões brasileiras(1) - Portaria ANP n.º 104.	6
Tabela 2. Faixa espectral e transições características para as regiões do infravermelho.....	11
Tabela 3. Volumes dos gases e respectivas porcentagens* utilizadas na construção das curvas de calibração cromatográfica.....	28
Tabela 4. Parâmetros cromatográficos.	29
Tabela 5. Vazões dos fluxímetros para os gases metano, etano, propano e butano.	35
Tabela 6. Vazões utilizadas no preparo das misturas gasosas dos conjuntos de calibração e previsão, para os gases metano, etano, propano e butano, através dos fluxímetros.	36
Tabela 7. Volumes utilizados na preparação das misturas de calibração cromatográfica e correspondentes concentrações, para os gases metano, etano, propano e butano.	38
Tabela 8. Concentrações dos gases metano, etano, propano e butano nas amostras certificadas.	39
Tabela 9. Vazões utilizadas no preparo das amostras para o estudo da repetibilidade e correspondente concentração, para os gases metano, etano, propano e butano.	39
Tabela 10. Curvas analíticas para os gases metano, etano, propano e butano, determinadas por cromatográfica gasosa.	48
Tabela 11. Resultados obtidos para os modelos de calibração e previsão das misturas sintéticas de metano, etano, propano e butano. Parâmetros RMSECV e RMSEP (erros médios quadráticos para calibração e previsão), coeficiente de correlação (Correl.), coeficiente linear (Linear) e o coeficiente angular (Ang.). Espectros obtidos utilizando a célula de múltiplas reflexões.....	51
Tabela 12. Bandas de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio, na faixa espectral de 1500 a 2500 nm.	57
Tabela 13. Resultados para a calibração dos fluxímetros controladores da vazão dos gases metano, etano, propano e butano.	60
Tabela 14. Valores de limite de detecção e limite de quantificação, inclinação da reta, desvio padrão do branco e comprimento de onda para os gases etano, propano e butano.	65

Tabela 15. Resultados das curvas analíticas (regressões individuais) para os gases metano, etano, propano e butano, na determinação cromatográfica.....	72
Tabela 16. Resultados obtidos para os modelos de calibração e previsão das misturas sintéticas de metano, etano, propano e butano. Parâmetros RMSECV e RMSEP (erros médios quadráticos para calibração e previsão), coeficiente de correlação (Correl.), coeficiente linear (Linear) e o coeficiente angular (Ang.). Espectros obtidos com a célula de caminho óptico fixo.	77
Tabela 17. Resultados obtidos para os modelos na previsão externa das amostras certificadas para os gases metano, etano, propano e butano. Parâmetros RMSECV e RMSEP, coeficiente de correlação, coeficiente linear e coeficiente angular, para os diferentes modelos construídos.....	81
Tabela 18. Valores de desvio padrão relativos obtidos por cromatografia gasosa e por espectroscopia NIR para os gases metano, etano, propano e butano nas misturas do conjunto de replicatas, utilizando os valores de concentração previstos pelo Modelo 7b.....	85
Tabela 19. Variáveis selecionadas para as diferentes regiões espectrais a partir do algoritmo APS, para cada espécie gasosa contida na mistura. Espectros obtidos com célula de múltiplas reflexões (28.8 m de caminho óptico).	88
Tabela 20. Parâmetros RMSECV e RMSEP, Coeficiente de Correlação, Coeficiente Linear e de Inclinação obtidos para os modelos construídos a partir de diferentes variáveis selecionadas e também os valores para previsão, através do PLS-1. Espectros obtidos com a célula de múltiplas reflexões.	90
Tabela 21. Parâmetros RMSECV, Coeficiente de Correlação, Coeficiente Linear e de Inclinação obtidos para os modelos construídos por Regressão Linear Múltipla com as variáveis selecionadas a partir de diferentes regiões espectrais. Espectros obtidos com célula de múltiplas reflexões.	91
Tabela 22. Valores de coeficientes dependentes e coeficiente independente obtidos para as variáveis selecionadas a partir da região espectral entre 2160 e 2555 nm.	93
Tabela 23. Valores de RMSEP, coeficiente de correlação, angular e linear obtidos para 20 amostras do conjunto de previsão a partir da RLM com variáveis selecionadas na região entre 2160 e 2555 nm.....	94
Tabela 24. Comparação dos valores de RMSEP para a previsão dos gases pelos modelos PLS-1 na região entre 2160 e 2555 nm, pelo PLS-1 e RLM utilizando as variáveis selecionadas nessa região.....	94
Tabela 25. Variáveis selecionadas para as diferentes regiões espectrais a partir do algoritmo APS, para cada espécie gasosa contida na mistura. Espectros obtidos com célula de caminho óptico fixo.....	96

Tabela 26. Parâmetros RMSECV e RMSEP, Coeficiente de Correlação, Coeficiente Linear e de Inclinação obtidos para os modelos construídos a partir de variáveis selecionadas, através do PLS-1. Espectros obtidos com célula de caminho óptico fixo (540 mm).	97
Tabela 27. Parâmetros RMSECV, Coeficiente de Correlação, Coeficiente Linear e de Inclinação obtidos para os modelos construídos a partir de Regressão Linear Múltipla com as variáveis selecionadas a partir de diferentes regiões espectrais. Espectros obtidos com célula de caminho óptico fixo.	98
Tabela 28. Valores de coeficientes dependentes e coeficiente independente obtidos para as variáveis selecionadas a partir da região espectral entre 1500 e 2160 nm.	99
Tabela 29. Valores de RMSEP, coeficiente de correlação, coeficiente angular e linear obtidos para as 4 amostras certificadas (n=16) a partir da RLM com variáveis selecionadas na região entre 1500 e 2160 nm.	100
Tabela 30. Valores de RMSEP, coeficiente de correlação, coeficiente angular e linear obtidos para as 4 amostras certificadas (n=16) a partir da RLM com variáveis selecionadas na região entre 1500 e 2160 nm (espectro médio de 4 replicatas).....	101
Tabela 31. Valores de concentração dos gases previstos pelos modelos de RLM, valores indicados pelo fabricante, erros relativos para as amostras certificadas e desvio padrão para a amostra prevista (n=4).....	102
Tabela 32. Comparação dos valores de RMSEP para a previsão dos gases pelos modelos PLS-1 na região entre 1500 e 2650 nm, pelo PLS-1 e RLM utilizando as variáveis selecionadas nessa região.....	103

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação da decomposição das matrizes X em **scores** e **loadings** de acordo com o PLS..... 18
- Figura 2.** Esquema da montagem do espectrofotômetro no infravermelho próximo com célula de múltiplas reflexões para obtenção de espectros de misturas gasosas de hidrocarbonetos. (a) Microcomputador com interface paralela (PCL 711S, Advantech); (b) Fonte de alimentação chaveada para lâmpada, 12V e 5,2A (Mean Well, Modelo PS-65-12); (c) Gerador de rádio frequência, modulação em 200 Hz (Brimrose), (d) Lâmpada de tungstênio (Osram - 50 W); (e) Lentes colimadoras de CaF₂; (f) Célula de múltiplas reflexões; (g) Filtro óptico acústico sintonizável - AOTF (Brimrose, modelo TEAF% - 1.5-3.0 UH); (h) Detector de sulfeto de chumbo (Ealing Electro Optics); (i) Controlador de temperatura e amplificador (Ealing Electro Optics); (j) Pré-amplificador (EG&G); (l) Amplificador e filtro lock-in (Femto, Modelo LIA-MV-150-S). 23
- Figura 3.** **I)** Vista geral do espectrofotômetro de infravermelho próximo. **II)** Parte superior da célula de medida, mostrando o momento de injeção da amostra; **A)** Parafusos micrômetros para ajuste do caminho óptico da célula de múltiplas reflexões; **B)** Septo para introdução da amostra; **C)** Válvulas de entrada e saída para a limpeza da célula (purga). **III)** Parte óptica do instrumento (detalhada na Figura 3). 24
- Figura 4.** Esquema básico de reflexão na configuração White 1) Exemplo de 4 reflexões e 2) Exemplo de 28 reflexões. 25
- Figura 5.** Esquema básico de reflexão na configuração Hanst. 1) Exemplo de 12 reflexões e 2) Exemplo de 36 reflexões. 25
- Figura 6.** Procedimento de coleta do gás puro com auxílio de seringa a partir da bolsa de amostragem..... 26
- Figura 7.** Diagrama de porcentagens dos gases etano, propano e butano nas 63 misturas do conjunto de calibração e previsão (os pontos representam as mistura). 27
- Figura 8.** Esquema da montagem do espectrofotômetro no infravermelho próximo com célula de caminho óptico fixo para obtenção de espectros de misturas gasosas de hidrocarbonetos. **(A)** Microcomputador **(B)** Amplificador e filtro lock-in (Stanford Research Systems / SR 830), **(C)** Fonte de alimentação para lâmpada (Iso-Tech), **(D)** Lâmpada de tungstênio (Osram - 50 W), **(E)** Filtro óptico acústico sintonizável - AOTF (Brimrose, modelo TEAF% - 1.5-2.65 UH), **(F)** e **(I)** Lentes colimadoras de CaF₂ (Ealing Electro Optics), **(G)** Gerador de rádio frequência (Brimrose), **(H)** Célula de medida para gás, **(J)** Detector de InAs (EG&G), **(L)** Pré-amplificador (EG&G) e **(M)** Controlador de temperatura. 30
- Figura 9.** Imagem da parte óptica do espectrofotômetro e célula de medida, neste caso, com caminho óptico de 540 mm (para maiores detalhes ver Figura 8). 30

Figura 10. Célula de medida de 540 mm de caminho óptico. a) válvulas de entrada e saída de gás, b) manômetro, c) septo.	31
Figura 11. Conjunto de fluxímetros e misturador empregados para o preparo das misturas gasosas.	34
Figura 12. Sobreposição dos espectros de metano, etano, propano e butano, na concentração de 1,24% (v/v) e 28,8 metros de caminho óptico.	42
Figura 13. Espectros das 63 misturas contendo metano, etano, propano e butano; concentração de metano variando entre 70,5 e 96,0%, etano variando entre 2,5 e 20,0%, propano variando entre 1,0 e 6,0% e butano variando entre 0,5 e 2,75%. Célula espectrofotométrica de múltiplas reflexões com 28,8 metros de caminho óptico.	44
Figura 14. A) Gráfico de <i>scores</i> relacionando a primeira e a segunda componente principal, B) Gráfico de <i>scores</i> relacionando a primeira e a terceira componente principal, para os 63 espectros sem pré-tratamento. ■ misturas do conjunto de calibração, • misturas do conjunto de previsão.	45
Figura 15. Gráfico de variância residual versus <i>leverage</i> pra os espectros com ajuste de linha de base. Misturas do conjunto de calibração ■. Misturas do conjunto de previsão •.	46
Figura 16. Cromatograma da mistura gasosa n°. 3 (Tabela 3, pg 28) utilizada para a construção da curva de calibração cromatográfica. Concentração de metano de 87,5% (v/v), etano 5,0% (v/v), propano 4,7% (v/v) e butano 2,8% (v/v).	47
Figura 17. Espectros com correção de linha de base das 63 misturas contendo metano, etano, propano e butano (A). Espectro com tratamento de primeira derivada (B).	49
Figura 18. Regiões usadas para construção de modelos de calibração.	54
Figura 19. Espectros de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio obtidos em diferentes valores de resolução do AOTF: (A) 0,05; (B) 0,10; (C) 0,15; (D) 0,20; (E) 0,25 e (F) 0,30 MHz, empregando o espectrofotômetro construído no laboratório.	56
Figura 20. Relação de calibração entre a radiofrequência (MHz) e o comprimento de onda (nm) para os valores médios de resolução.	57
Figura 21. A) Espectros das misturas de metano 75% (v/v) em nitrogênio em diferentes tempos de lavagem da célula de medida, B) Gráfico apresentando o máximo de absorção do gás metano (2350 nm) em função do tempo de lavagem da célula de medida. Vazão de 2346 mL min ⁻¹	61
Figura 22. Espectros dos gases em diferentes concentrações (540 mm de caminho óptico) e as correspondentes curvas analíticas, mostrando as regressões.	

Abs valor de absorvância, C concentração em % (v/v) e R coeficiente de correlação. A) metano, B) etano, C) propano e D) butano. 63

Figura 23. Dez espectros do branco (célula de medida de 540 mm de caminho óptico contendo somente nitrogênio a pressão ambiente), obtidos entre 1500 e 2650 nm. 64

Figura 24. Espectros das misturas gasosas dos conjuntos de calibração e previsão sem pré-tratamento. Concentração de metano variando entre 69,22 e 99,76% (v/v), etano entre 1,82 e 21,32% (v/v), propano entre 0,87 e 7,00% (v/v) e butano entre 0,59 e 4,59% (v/v). Caminho óptico de 540 mm. 66

Figura 25. Espectros das misturas gasosas do conjunto de previsão externa (amostras certificadas) sem pré-tratamento. Concentrações dos gases são apresentadas na Tabela 8 (pg 39). Caminho óptico de 540 mm. 67

Figura 26. A) Gráfico de *scores* relacionando a primeira e a segunda componente principal, **B)** Gráfico de *scores* relacionando a primeira e a terceira componente principal, para os espectros sem pré-tratamento. ■ misturas do conjunto de calibração, • misturas do conjunto de previsão, ▲ misturas do conjunto de previsão externa. 67

Figura 27. Gráfico relacionando *leverage* e resíduos para os espectros sem pré-tratamento, ■ misturas do conjunto de calibração, • misturas do conjunto de previsão, ▲ misturas do conjunto de previsão externa. 68

Figura 28. Espectros das misturas gasosas dos conjuntos de calibração e previsão com ajuste de linha de base. Concentração de metano variando entre 69,22 e 99,76% (v/v), etano entre 1,82 e 21,32% (v/v), propano entre 0,87 e 7,00% (v/v) e butano entre 0,59 e 4,59% (v/v). Caminho óptico de 540 mm. 69

Figura 29. Espectros das misturas gasosas dos conjuntos de previsão externa (amostras certificadas) com ajuste de linha de base. Concentrações dos gases apresentadas na Tabela 6 (pg 36). Caminho óptico de 540 mm. 69

Figura 30. A) Gráfico de *scores* relacionando a primeira e a segunda componente principal, **B)** Gráfico de *scores* relacionando a primeira e a terceira componente principal, para os espectros com ajuste de linha de base. ■ misturas do conjunto de calibração, • misturas do conjunto de previsão, ▲ misturas do conjunto de previsão externa. 70

Figura 31. Gráfico relacionando *leverage* e resíduos para os espectros com ajuste de linha de base, ■ misturas do conjunto de calibração, • misturas do conjunto de previsão, ▲ misturas do conjunto de previsão externa. 71

Figura 32. Cromatograma da mistura gasosa n°. 3 utilizada para a construção da curva de calibração cromatográfica. Concentração de metano de 82,4% (v/v), etano 12,5% (v/v), propano 3,4% (v/v) e butano 1,7% (v/v). 73

Figura 33. Regiões usadas para construção de modelos de calibração. 74

Figura 34. A) Espectro de uma mistura do conjunto de calibração após tratamento por correção de linha de base, suavização Savitsky-Golay (janela de 5 pontos) e cálculo de 1^a. derivada, B) Espectro após tratamento por correção de linha de base, suavização Savitsky-Golay (janela de 5 pontos) e cálculo de 2^a. derivada. . 75

Figura 35. Erros relativos individuais para as replicatas das amostras certificadas do conjunto de previsão externa, para os gases metano, etano, propano e butano..... 83

Figura 36. Espectros das misturas gasosas sintéticas do conjunto de replicatas..... 84

Figura 37. Espectros dos gases puros na região entre 2160 e 2555 nm. Os pontos em cada espectro indicam as variáveis selecionadas por APS para cada hidrocarboneto gasoso. 91

Figura 38. Espectros dos gases puros na região entre 1500 e 2650 nm. Os pontos indicam as variáveis selecionadas para cada gás..... 99

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. GÁS NATURAL.....	1
1.1.1. Composição.....	1
1.1.2. Histórico.....	2
1.1.3. Usos do Gás Natural	3
1.1.4. Vantagens e desvantagens em relação aos demais combustíveis	4
1.2. Normas de qualidade	5
1.3. Metodologias de Análise	7
1.3.1. Cromatografia Gasosa na Análise de Gás Natural.....	7
1.3.2. Espectroscopia no Infravermelho Próximo na Análise do Gás Natural	8
1.3.2.1. Instrumentação	12
1.3.2.2. Aplicações.....	14
1.3.2.3. Vantagens e Desvantagens.....	16
1.4. Tratamento de Dados de Espectros NIR.....	17
2. OBJETIVO	21
3. EXPERIMENTAL	22
3.1. PARTE 1 - CÉLULA ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CAMINHO ÓPTICO VARIÁVEL.....	22
3.1.1. Instrumentação.....	22
3.1.2. Aquisição dos dados espectrais	25
3.1.3. Procedimento de Amostragem do Gás Puro	26
3.1.4. Obtenção dos conjuntos de calibração e previsão para construção dos modelos de calibração multivariada	26
3.1.4.1. Determinação das concentrações dos gases por cromatografia gasosa. 28	
3.1.4.2. Parâmetros cromatográficos.....	28
3.2. PARTE 2 – CÉLULA ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CAMINHO ÓPTICO FIXO.....	29

3.2.1. Instrumentação	29
3.2.2. Células de medida	31
3.2.3. Aquisição dos dados espectrais	31
3.2.4. Espectros dos gases puros	32
3.2.5. Regressões lineares individuais e limite de detecção	32
3.2.6. Estudo do tempo de preenchimento da célula de medida	33
3.2.7. Obtenção dos conjuntos de calibração e previsão para construção dos modelos de calibração multivariada	33
3.2.8. Modo de preparo das misturas gasosas	34
3.2.9. Calibração por Cromatografia Gasosa	37
3.2.10. Parâmetros cromatográficos	38
3.2.11. Conjunto de previsão externa	38
3.2.12. Avaliação da repetibilidade	39
3.3. Tratamento dos dados e Seleção de Variáveis	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1. PARTE 1 – CÉLULA DE MEDIDA DE MÚLTIPLAS REFLEXÕES	41
4.1.1. Análise das bandas de absorção dos espectros	41
4.1.2. Análise Multivariada das Misturas Gasosas	43
4.1.2.1. Análise Exploratória	44
4.1.2.2. Análise Multivariada	47
4.1.2.2.1. Determinação das concentrações dos gases nas misturas por cromatografia gasosa	47
4.1.2.2.2. Modelos Quimiométricos	48
4.2. PARTE 2 – CÉLULA DE MEDIDA DE CAMINHO ÓPTICO FIXO	54
4.2.1. Calibração do Espectrofotômetro	54
4.2.2. Células de Medida	58
4.2.3. Introdução de Gases e Preparo de Misturas Gasosas	59

4.2.5. Regressões Lineares Univariadas e Limite de Detecção	61
4.2.6. Análises Multivariadas das Misturas Gasosas.....	66
4.2.6.1. Análise Exploratória	66
4.2.6.2. Análise Multivariada.....	72
4.2.6.3. Modelos Quimiométricos	73
4.3. PARTE 3 – SELEÇÃO DE VARIÁVEIS.....	86
4.3.1. Seleção de variáveis a partir do conjunto de misturas gasosas com espectros obtidos na célula de múltiplas reflexões.....	86
4.3.2. Seleção de variáveis a partir do conjunto de misturas com espectros obtidos na célula de caminho óptico fixo.....	95
5. CONCLUSÃO	103
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	106

1. INTRODUÇÃO

O gás natural vem conquistando uma participação cada vez maior na matriz energética brasileira. Em todo o mundo, as atenções têm se voltado para esse combustível, não somente pelo fato de ser um combustível alternativo na matriz energética, mas também pelos benefícios ambientais que o mesmo apresenta frente a outros combustíveis fósseis, como a redução na emissão de dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x), material particulado, monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO_2), quando comparados em base energética.

1.1. GÁS NATURAL

1.1.1. Composição

O gás natural é um combustível fóssil, resultado da decomposição da matéria orgânica, encontrado em reservatórios de rochas porosas no subsolo. É composto por gases inorgânicos e hidrocarbonetos saturados, predominando o metano e, em menores quantidades o etano, o propano, o butano e outros hidrocarbonetos de maior peso molecular [1,2].

Pode ser encontrado em reservatórios que contenham petróleo, nestes casos, recebe a designação de gás natural associado. Quando o reservatório contém pouca ou nenhuma quantidade de petróleo o gás natural é dito não associado. Como componente preponderante tem-se sempre o gás metano. O gás natural não associado apresenta os maiores teores de metano, enquanto o gás natural associado apresenta proporções mais significativas de etano, propano, butano e hidrocarbonetos mais pesados.

Além dos hidrocarbonetos fazem parte da composição do gás natural bruto outros componentes, tais como o dióxido de carbono, gás nitrogênio, ácido sulfídrico, água, ácido clorídrico, metanol e material particulado. A presença e proporção destes elementos dependem fundamentalmente da localização do

reservatório, se em continente ou no mar, do tipo de rocha que o constitui, sua condição ou não de associado, do tipo de matéria orgânica ou mistura do qual se originou e da geologia do solo [3,4].

1.1.2. Histórico

O gás natural é conhecido há pelo menos dois mil anos, mas sua utilização era bastante pontual até pouco tempo. Marco Polo teria visto uma chama sendo alimentada por gás natural em 1273, num templo em Baku, e existem registros de sua utilização em Roma, 50 a.c., e na China, 150 d.c.. Contudo, o primeiro aproveitamento comercial somente ocorreu no século XIX, em 1876, no Oeste da Pensilvânia (EUA), quando J. N. Pew construiu alguns dutos para recolher e vender, no próprio local, o gás natural antes queimado. Ainda antes da eclosão da Segunda Guerra Mundial, foram descobertas as reservas que posteriormente abasteceram os primeiros mercados consumidores fora do continente norte-americano. Na Europa Ocidental, as jazidas do Vale do Pó e o campo de St. Marcel, localizados na Itália e no Sul da França, foram descobertas em 1931 e em 1939, respectivamente. Na Europa Oriental, foram encontradas diversas reservas na Hungria, na Romênia e na extinta URSS. No sul da América Latina, as reservas de Comodoro Rivadavia, descobertas antes da II Guerra Mundial, também só foram aproveitadas em maior escala a partir de 1949 quando foi construído o gasoduto ligando a reserva à região de Buenos Aires. Com 1965 quilômetros de extensão, ele passa a abastecer o maior centro residencial e industrial do país [5-7].

Atualmente, o gás natural é a terceira maior fonte de energia primária do mundo, sendo responsável por quase 30% da energia consumida, é superado apenas pelo petróleo e pelo carvão. Em alguns países, como a Holanda, ele chega a representar 50% do suprimento energético [8].

No Brasil, a descoberta do gás natural ocorreu a partir de 1940, com a exploração das reservas de Aratu e Itaparica na Bahia. Inicialmente, este

combustível foi utilizado na região industrial do Recôncavo Baiano, mas rapidamente teve seu domínio ampliado para o eixo Rio-São Paulo, graças a sua produção na Bacia de Campos (RJ) e, depois, através do gasoduto chamado Nordesteão, conectando o Rio Grande do Norte e o Ceará. Como resultado, a participação do gás natural na matriz energética do país cresceu de 0,9% em 1981 para 3,1% em 1990. Mais tarde, em 2000, esse número alcançou 5,4%, um reflexo da operação do gasoduto Bolívia-Brasil (Gasbol). [9,10]. Para 2015 é estimado que essa porcentagem alcance 12% [11].

Entre os anos de 1997 e 2006, as reservas comprovadas de gás natural aumentaram em 52%, segundo o Anuário Estatístico – 2007 da Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis - ANP, equivalendo a 0,35 trilhões de metros cúbicos, atualmente [12].

Visando o aumento na produção de gás natural, está em andamento o PLANGÁS, Plano de Antecipação da Produção de Gás, o qual pretende aumentar em mais de 250 % a produção de gás entre os anos 2006 e 2010, nas regiões sul e sudeste do país [13,14].

1.1.3. Usos do Gás Natural

As principais utilizações do gás natural ocorrem como combustível industrial, comercial e residencial. É empregado em substituição ao gás liquefeito de petróleo – GLP, e em cogeração, alimentando sistemas de refrigeração e iluminação e substituindo o uso de energia elétrica [15,16]. Além disso, é usado na extração de petróleo em campos petrolíferos, através de sua reinjeção nos poços produtores; como matéria-prima nas indústrias petroquímica (plásticos, tintas, fibras sintéticas e borracha) e de fertilizantes (uréia, amônia e seus derivados); e para redução do minério de ferro na indústria siderúrgica [17,18]. Nos últimos anos, o setor industrial se destaca como o principal consumidor do gás natural, com 20,7 milhões de metros cúbicos ao dia. Em seguida, está a geração pública de energia elétrica, com 9,4 milhões m³/d. O crescimento do uso na cogeração de energia

elétrica foi também significativo, representando um terço do consumo na geração pública em 2005 [16].

É dado destaque a aplicação do gás natural em veículos automotivos, recebendo o nome particular de gás natural veicular (GNV) [19]. O consumo automotivo do gás natural apresenta-se, de modo geral, como complementar aos outros combustíveis, tais como gasolina, diesel e álcool. Cabe destacar que a utilização do gás natural veicular se dá sob a forma de gás natural comprimido (GNC) [12,19]. Em 2007, os cinco países com maior número de automóveis movidos a gás natural foram: Argentina, Paquistão, Brasil, Itália e Índia [20]. O gás natural veicular deve seguir as mesmas especificações indicadas para o gás natural.

1.1.4. Vantagens e desvantagens em relação aos demais combustíveis

Diferentemente de combustíveis como o carvão e o petróleo, o gás natural pode ser utilizado quase *in natura*; apenas sendo necessário desidratá-lo e dessulfurizá-lo, o que é feito normalmente de imediato, nas próprias instalações de produção, em razão das exigências técnicas requeridas para o transporte. Do campo de produção, o gás natural é levado a uma unidade de tratamento (ou processamento) onde são extraídos principalmente os condensados, gás liquefeito e gasolina 'natural', que constituem os hidrocarbonetos de maior valor agregado. Normalmente, o teor de 3 e 6% de condensados no gás, já viabilizam a instalação de uma Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN) [18,21].

Em relação à combustão do gás natural, pode-se dizer que causa menos poluição que os demais combustíveis de mesma classe. Este é um combustível praticamente isento de enxofre, não contribuindo para a formação de chuva ácida e seu estado gasoso facilita a combustão completa, dificultando a formação de monóxido de carbono. Registra-se em indústrias e unidades de geração de energia elétrica uma emissão de NO_x de 1,5 a 2 vezes menor em relação ao óleo combustível e 2,5 vezes menor em relação ao carvão mineral. O gás natural, pelas

suas características físico-químicas, não produz particulados (minúsculas partículas que ficam suspensas no ar ocasionadas pela queima de combustíveis), e não contém metais pesados ou outros elementos nocivos [22,23].

Em contrapartida, o gás natural é um combustível fóssil, formado a milhões de anos e, portanto, trata-se de uma fonte energia não renovável. Outras grandes desvantagens, ou barreiras à difusão do gás natural, são as dificuldades de transporte tanto marítimo/fluvial quanto terrestre, que obrigam a sua liquefação (para tancagem em navios metaneiros) ou a construção de gasodutos em alta pressão. É importante também o transporte de grandes quantidades visando a economia de escala, reduzindo o custo unitário [22].

1.2. Normas de qualidade

A determinação das características do gás natural deve ser feita mediante o emprego de normas da American Society for Testing and Materials (ASTM) e da International Organization for Standardization (ISO). Para a determinação dos hidrocarbonetos, é utilizada a ASTM D 1945 (Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography) [24].

As especificações do gás natural, de origem nacional ou importada, a ser comercializado em todo o território nacional, são definidas pelo Regulamento Técnico da ANP nº. 104/2002, de 8 de julho de 2002. A classificação por região geográfica é apresentada na Tabela 1 [25].

Para o gás natural veicular (GNV), além dos parâmetros citados na Tabela 1, também é importante a determinação do Número de Metano (NM), que indica a capacidade antidetonante do gás natural quando utilizado como combustível veicular. O valor de NM é o equivalente ao número de octanagem da gasolina e para seu cálculo é empregada composição química do gás como disposto na norma ISO 15403 [32].

Tabela 1. Especificações do gás natural para as diferentes regiões brasileiras⁽¹⁾ - Portaria ANP n.º 104.

Característica	Unidade	Limites por Região Brasileira ^{(2) (3)}			Método	
		Norte	Nordeste	Sul, Sudeste, Centro-Oeste	ASTM	ISO
Poder calorífico superior ⁽⁴⁾	kJ m ⁻³ kWh m ⁻³	34.000 a 38.400 9,47 a 10,67	35.000 a 42.000 9,72 a 11,67		D 3588 [26]	6976 [27]
Índice de Wobbe ⁽⁵⁾	kJ m ⁻³	40.500 a 45.000	46.500 a 52.500		-	6976
Metano, mín.	% vol.	68,0	86,0		D 1945 [24]	6974 [28]
Etano, máx.	% vol.	12,0	10,0			
Propano, máx.	% vol.	3,0				
Butano e mais pesados, máx.	% vol.	1,5				
Oxigênio, máx.	% vol.	0,8	0,5			
Inertes (N ₂ + O ₂), máx.	% vol.	18,0	5,0	4,0		
Nitrogênio	% vol.	Anotar	2,0			
Enxofre total, máx. ⁽⁶⁾	mg m ⁻³	70			D 5504 [29]	6326-2 6326-5 [30]
Gás Sulfídrico (H ₂ S) máx.	mg m ⁻³	10,0	15,0	10,0	D 5504 [29]	6326-2 6326-5 [30]
Ponto de orvalho de água a 1 atm, máx.	°C	-39	-39	-45	D 5454 [31]	-

(1) O gás natural deve estar tecnicamente isento, ou seja, não deve haver traços visíveis de partículas sólidas e partículas líquidas.

(2) Limites especificados são valores referidos a 293,15 K (20°C) e 101,325 kPa (1 atm) em base seca, exceto ponto de orvalho.

(3) Os limites para a região Norte se destinam às diversas aplicações exceto veicular e para esse uso específico devem ser atendidos os limites equivalentes à região Nordeste.

(4) O poder calorífico de referência de substância pura empregado neste Regulamento Técnico encontra-se sob condições de temperatura e pressão equivalentes a 293,15 K e 101,325 kPa, respectivamente em base seca. (O poder calorífico de um combustível é a quantidade de energia que é liberada durante a combustão completa da unidade de massa [1 kg] ou unidade de volume [1 Nm^3]).

(5) O índice de Wobbe é calculado empregando o Poder Calorífico Superior em base seca. Quando o método ASTM D 3588 for aplicado para a obtenção do Poder Calorífico Superior, o índice de Wobbe deverá ser determinado pela fórmula constante do Regulamento Técnico.

(6) O gás odorizado não deve apresentar teor de enxofre total superior a 70 mg m^{-3} .

1.3. Metodologias de Análise

A qualidade do gás está diretamente ligada ao seu poder calorífico, que pode ser determinado tanto por métodos calorimétricos ou através de cálculos indiretos baseados na composição do mesmo.

A análise dos gases combustíveis é realizada com o objetivo de avaliar diferentes parâmetros, como a determinação de um componente minoritário, identificação da fonte produtora, cálculo de propriedades físicas e determinação da qualidade segundo especificações. Antes da criação da técnica de cromatografia, em 1952, essas análises eram feitas exclusivamente por análise de absorção atômica ou combustão. Na década de 1960, quando o gás natural foi introduzido como combustível na matriz energética mundial, a cromatografia tornou-se o principal método de análise.

1.3.1. Cromatografia Gasosa na Análise de Gás Natural

Diferentes técnicas podem ser utilizadas para analisar a composição química de gás natural, dentre elas, destaca-se a cromatografia gasosa [24,27,28,30,33-39]. Através da análise cromatográfica é possível se obter a concentração de cada componente do gás natural e, através de medida indireta, o poder calorífico superior e inferior, além de outros parâmetros termodinâmicos como densidade e fator de compressibilidade [27], importantes para transações comerciais.

A cromatografia gasosa é uma técnica com um poder de resolução excelente, tornando possível, muitas vezes, a análise de dezenas de substâncias em uma mesma amostra. Também podem ser alcançados baixos limites de detecção, dependendo do tipo de composto analisado e do detector empregado [40].

A análise cromatográfica, isoladamente, é rápida, podendo ser efetuada em minutos, ou até mesmo segundos, dependendo da amostra. No entanto, na maioria das vezes, a necessidade de etapas de preparo da amostra é longa e complexa, aumentando muito o tempo e o custo da análise. Além disso, a

cromatografia gasosa não é uma técnica qualitativa eficiente, necessitando, muitas vezes, de técnicas auxiliares para a confirmação da identidade dos compostos presentes na amostra [41].

Atualmente, existe uma grande necessidade de monitoramento analítico direto na linha de produção, para reduzir o tempo e o custo das análises. No monitoramento on-line o instrumento de análise está conectado a um ponto da linha do processo industrial sem que seja necessária a coleta de amostras. Estudos demonstraram ser possível a aplicação da cromatografia gasosa para controle de processos na indústria petroquímica, através de monitoramento contínuo dos hidrocarbonetos em fluxo [42].

Os componentes mais importantes num cromatógrafo a gás em processos incluem um sistema de amostragem em fluxo, um analisador CG e um programador. O CG deve ser projetado de forma a operar a prova de explosões na planta do processo. Porém, há dificuldades no acoplamento desse instrumento em linhas de produção e em gasodutos, uma vez que a amostragem é complexa e perigosa, uma vez que as linhas de transmissão são mantidas sob altas pressões [43]. Em adição, normalmente são necessárias múltiplas colunas e mais de um tipo de detector para uma eficiente separação dos constituintes da amostra. Além disso, é necessário a presença de operadores treinados e manutenção constante do equipamento, uma vez que o acúmulo de resíduos não voláteis e impurezas pode causar o deterioramento da coluna e com o tempo, o detector pode perder linearidade [44,45].

1.3.2. Espectroscopia no Infravermelho Próximo na Análise do Gás Natural

Devido à nova política energética brasileira de incentivo ao uso do gás natural, torna-se necessário o desenvolvimento de novas metodologias analíticas que atestem a qualidade do gás com maior rapidez, a um menor custo e proporcionando a possibilidade de poder aplicá-las diretamente na linha de produção, em postos de vendas e nos locais onde este combustível será

utilizado. Vários estudos têm demonstrado a possibilidade da previsão do valor calorífico do gás natural através do uso da espectroscopia molecular no infravermelho próximo [43,46-48].

A espectroscopia molecular baseia-se na interação entre a radiação eletromagnética e as moléculas. Dependendo da região de trabalho e, portanto, da energia da radiação utilizada (caracterizada por seu comprimento de onda), esta interação poderá ser de diferentes naturezas: excitação dos elétrons, vibrações moleculares, rotações moleculares entre outras [49].

Em se tratando de espectroscopia no infravermelho, observa-se apenas variações no estado de energia vibracional e rotacional das moléculas.

Utilizando a mecânica quântica e o modelo do oscilador anarmônico, pode ser demonstrado que as bandas observadas no infravermelho são decorrência de transições entre níveis de energia, para as quais o número quântico vibracional relacionados a determinados níveis (ν) varia em uma unidade ($\Delta\nu = \pm 1$), denominadas níveis fundamentais, e aqueles no qual essa variação é superior a uma unidade ($\Delta\nu = \pm 2, 3...$) denominadas sobretons [50]. Mesmo sendo possíveis transições $\Delta\nu$ superiores, apenas transições para os quatro números quânticos são observadas experimentalmente. As bandas de absorção aparecem aproximadamente nas frequências de: ν (banda fundamental), 2ν , 3ν e 4ν ou $1s$, $2s$ e $3s$ (sobretons). Estes últimos têm uma menor intensidade em relação à banda fundamental, o primeiro sobretom é entre 10 e 100 vezes menos intenso em relação à banda fundamental, dependendo das particularidades da ligação. Essas bandas aparecem entre 780 e 2000 nm, variando com a ordem do sobretom e a natureza e força da ligação. Também podem ser observadas bandas em consequência da interação entre diferentes modos de vibração, como mostrado na equação I.

$$\nu_{\text{comb}} = n_1 \nu_1 \pm n_2 \nu_2 \pm \dots \quad (I)$$

Uma molécula poliatômica (n átomos) possui $3n - 6$ modos diferentes de vibração ($3n - 5$ caso a molécula seja linear). Cada um destes modos de vibração é representado por uma curva de energia potencial diferente e origina uma banda fundamental e seus correspondentes sobretons no infravermelho. Os possíveis modos de vibração podem ocorrer devido à variação na distância das ligações ou estiramento (simétricas ou assimétricas) ou a variação no ângulo das ligações ou deformação (simétricas ou assimétricas no plano da molécula e simétricas ou assimétricas fora do plano da molécula) [49]. São vários os modos de vibração para essas moléculas, pois todos os comprimentos de ligação e todos os ângulos podem se alterar, por isso, os espectros correspondentes são muito complexos [51]. Quando dois ou mais modos de vibração interagem de maneira que a energia de transição seja a mesma para ambos surgem as chamadas bandas de combinação, cuja frequência é a soma de múltiplas frequências de cada modo. As bandas de combinação no NIR aparecem entre 1900 e 2500 nm.

Associado a cada nível de energia vibracional há níveis de energia rotacionais, correspondentes a um grande número de linhas espectrais aproximadamente eqüidistantes. Em geral, no infravermelho, as transições ocorrem de um nível particular de energia rotacional (número quântico J''), em um dado nível vibracional, para um nível rotacional diferente (número quântico J') em um estado vibracional excitado. Esse tipo de transição pode ocorrer para variações do número quântico J iguais a $\Delta J = 0, \pm 1$. A observação dessa fina banda de absorção dependerá da resolução do espectrofotômetro utilizado e do estado físico da amostra [52]. Nas amostras líquidas ou sólidas, as moléculas não podem girar livremente. Em um líquido, por exemplo, uma molécula pode girar poucos graus antes de ser obstada por outra molécula e por isso seu estado rotacional muda freqüentemente. Os tempos de vida dos estados de rotação nos líquidos são muito curtos e, na maioria dos casos, as energias de rotação são pouco definidas. Deste modo, a estrutura rotacional dos espectros fica então esmaecida por este efeito, e os espectros das moléculas em fase condensada, no infravermelho, são usualmente constituídos por linhas largas que cobrem toda a faixa do espectro em estudo correspondente em fase gasosa [51]. Já para

moléculas em fase gasosa, a estrutura rotacional é mais freqüentemente observada [53].

O espectro no infravermelho se estende na faixa entre 700 a 10^6 nm. Por questão de funcionalidade foi dividido em três regiões: infravermelho distante (FAR – *far infrared*), no qual se encontram as absorções ocasionadas pelas variações rotacionais, o infravermelho médio (MIR – *mid infrared*), no qual são observadas principalmente as vibrações fundamentais, e o infravermelho próximo (NIR – *near infrared*), no qual encontra-se preferencialmente as absorções ocasionadas pelos sobretons e pelas combinações das bandas fundamentais [54]. A Tabela 2 apresenta a faixa espectral em comprimento de onda e o correspondente número de onda a cada uma das 3 regiões [55].

Tabela 2. Faixa espectral e transições características para as regiões do infravermelho.

Região	Transição Característica	Comprimento de onda (nm)	Número de onda (cm^{-1})
NIR	Sobretons e combinações	700 – 2500	14300 – 4000
MIR	Vibrações fundamentais	2500 – 5×10^4	4000 – 200
FAR	Rotações	5×10^4 - 10^6	200 – 10

Quando a radiação incide na amostra, ela pode sofrer diferentes fenômenos: absorção, transmissão, reflexão e espalhamento. A intensidade da luz transmitida através da amostra é menor em relação à intensidade incidente. Uma parte da radiação incidente é refletida e outra absorvida pelos compostos. A medida analítica mais comum no infravermelho se baseia na absorção de radiação (ou da intensidade de radiação transmitida), mas também são comuns análises baseadas nos fenômenos de reflexão como a reflectância total atenuada e a reflectância difusa.

A absorção da radiação por parte da amostra é proporcional ao caminho óptico da célula de medida, a concentração da amostra e a uma constante específica denominada absortividade molar [$\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]. Essa proporcionalidade é resumida na conhecida lei de Lambert-Beer [56].

Na região do infravermelho próximo, cada composto absorve energia em comprimentos de onda distintos, dependendo de sua estrutura química, gerando diferentes espectros. A espectroscopia NIR é aplicável se a amostra contém ligações C-H, N-H ou O-H e se a concentração do analito excede 0,1% da concentração total [54]. Assim, como o espectro MID, a complexidade do espectro na região NIR faz com que cada molécula tenha uma 'impressão digital', pois a possibilidade de dois compostos diferentes terem o mesmo espectro é extremamente pequena e isso é usado como base para a análise química [54,57].

Embora as bandas de absorção observadas na região do NIR sejam de difícil interpretação, isto é, suas correlações com as vibrações de grupos de átomos ou átomos constituintes da molécula não possam ser elaboradas com facilidade [58], a utilização dos espectros de absorbância e refletância difusa tem se mostrado muito eficiente para diferentes aplicações em diferentes tipos de amostras.

É importante observar que, devido a não especificidade das ocorrências espectrais na região NIR, é praticamente impossível se fazer uso quantitativo ou qualitativo desta técnica sem se valer do espectro total ou pelo menos de medidas tomadas em um número de comprimentos de onda distintos. Neste caso, é necessária a construção de regressões lineares múltiplas, fazendo o uso de metodologias quimiométricas que envolvem o uso de Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS) e Análise de Componentes Principais (PCA) [59].

1.3.2.1. Instrumentação

O espectrofotômetro utilizado para obter um espectro no infravermelho próximo é essencialmente idêntico aos empregados para as outras regiões do espectro eletromagnético. Esses tipos de equipamentos podem incorporar uma variedade de dispositivos. Dependendo das características da amostra e de cada condição analítica necessária (como velocidade, complexidade de amostragem, condições ambientais), os instrumentos podem possuir características bastante distintas [60-62].

Com respeito à aquisição dos dados os espectrofotômetros NIR podem ser basicamente de dois tipos, aqueles capazes de obter um espectro completo e os que adquirem sinais em alguns comprimentos de onda discretos.

Instrumentos do primeiro tipo geralmente possuem uma rede de difração ou filtro óptico-acústico sintonizável (AOTF) [60,63], embora também possam fazer uso de transformada de Fourier (FT-NIR). Estes tipos de equipamentos são bastante flexíveis podendo ser empregados em uma ampla variedade de aplicações.

Instrumentos do segundo tipo, que selecionam determinados comprimentos de onda, são mais simples que os anteriores, mas só podem ser usados em aplicações específicas onde a amostra absorve em zonas espectrais previamente determinadas. Assim a construção deste tipo de instrumento necessita de um prévio conhecimento das características da amostra e dos parâmetros que se deseja monitorar. Este tipo de espectrofotômetro faz uso de elementos monocromadores como os filtros de interferência que permitem a passagem de um único comprimento de onda com largura de banda entre 5 a 20 nm. Outra forma de selecionar o comprimento de onda é utilizar fontes de radiação discreta como os diodos de emissão de luz (LED) que por emitirem faixas estreitas de comprimento de onda, tornam desnecessário o uso de elementos monocromadores na construção de fotômetros [64]. Quando comparados aos instrumentos capazes de obter espectros completos, estes são menos flexíveis, entretanto são mais robustos por apresentar ausência de partes móveis e, deste modo, são mais apropriados para a construção de instrumentos que precisam operar em condições hostis.

Os detectores empregados em espectroscopia NIR são semicondutores construídos a partir de materiais como sulfeto de chumbo ou arseneto de índio gálio. Dependendo da configuração, eles podem conter um único dispositivo sensível à radiação ou vários desses elementos como nos arranjos de diodos ou nos dispositivos de carga acoplados (CCD). O uso de detectores do segundo tipo

promove uma significativa diminuição do tempo necessário para a aquisição do espectro, mas possuem custo elevado.

Assim, a aquisição ou construção de um espectrofotômetro NIR para aplicações industriais necessita de um prévio conhecimento das características físicas da amostra, da complexidade de matriz e das regiões espectrais onde estão localizadas as informações espectrais a respeito do parâmetro que se quer monitorar. Em se tratando de instrumentos dedicados, é necessário também conhecer as regiões espectrais de absorção mais importantes para a amostra, visando diminuir o número de dados espectrais e conseqüentemente o número de elementos monocromadores (filtros e LEDs) que serão empregados na construção do fotômetro.

1.3.2.2. Aplicações

O espectro no infravermelho próximo é rico em informações, assim, através deste é possível determinar propriedades químicas e físicas de uma amostra. A espectroscopia no infravermelho próximo vem dominando os trabalhos em análise em tempo real, pois oferece análises rápidas e não destrutivas para uma ampla diversidade de produtos industriais, não oferece perigo para o processo, pode ser realizada em poucos segundos dependendo da magnitude do sinal analítico, da absorção da amostra e do erro absoluto da medida [57]. Além disso, há robustez da instrumentação, sendo permitido o seu uso na linha de produção e há possibilidade de construção de instrumentos simples capazes de serem empregados em medidas de campo. Todos estes fatores, juntos com o advento da calibração quimiométrica multivariada, permitem que sejam obtidas diversas informações simultâneas sobre uma amostra [65].

Em análises de combustíveis, a quimiometria junto com a espectroscopia NIR obteve resultados com exatidão equivalentes aos métodos padrão na análise da gasolina, para estimar o número de octanagem e seu conteúdo aromático [59,66], na determinação de enxofre total no combustível diesel [67], entre outras.

O que tem retardado a aceitação da análise por espectroscopia no infravermelho em processos industriais são os altos custos dos instrumentos que utilizam regiões espectrais inteiras. No intuito de reduzir estes custos, existem estudos sendo realizados para averiguar a possibilidade da construção de equipamentos NIR on-line fazendo uso de determinados comprimentos de onda selecionados através de filtros de interferência [68]. Além do benefício do custo final, também se ganha tempo na análise, uma vez que a obtenção dos dados espectrais torna-se mais rápida. Callis et al. [54] determinaram o número de octano da gasolina usando espectroscopia NIR com 3 comprimentos de onda na região entre 660 e 1215 nm. O método desenvolvido permite a previsão do número de octano com erros inferiores a 0,4 unidade de octanagem e com coeficiente de correlação superior a 0,95. Este procedimento também permite a construção de modelos de calibração multivariada empregando Regressão Linear Múltipla (RLM), cujo processamento necessita pouca capacidade computacional como aquela encontrada em microprocessadores. Assim, instrumentos simples podem ser desenvolvidos sem a necessidade do uso de computadores permitindo o desenvolvimento de instrumento para medida em campo.

Entretanto antes do desenvolvimento do instrumento é necessário fazer uma avaliação prévia da capacidade de previsão e robustez dos modelos de RLM com base nas variáveis selecionadas e nas características da matriz da amostra para então definir quais dispositivos serão mais apropriados para a construção do fotômetro.

Recentemente, Makhoukhi et al. [70] avaliaram o emprego de espectroscopia NIR e MID e de diferentes métodos de calibração multivariada na determinação de metano, etano e propano em misturas sintéticas de composição semelhante ao gás natural. Os autores concluíram que a técnica NIR e calibração baseada em PLS fornecem os melhores resultados quando comparado à técnica MID.

Outro estudo de misturas gasosas de hidrocarbonetos empregando a espectroscopia NIR foi realizado visando avaliar os resultados em situações de

alta pressão e alta temperatura semelhante às condições encontradas nas diferentes fases de produção e transporte do gás natural. Mesmo nestas condições, os resultados espectroscópicos foram compatíveis com aqueles encontrados pela cromatografia gasosa [71].

Para o uso de instrumentos on-line em processos, um dos pontos relevantes é o sistema de amostragem que tem exigido esforços no desenvolvimento e construção de células de fluxo apropriadas para as condições encontradas na linha de produção, para o monitoramento por espectroscopia NIR de diversas espécies presente em misturas gasosas combustíveis [58,72,73].

A espectroscopia NIR também pode ser empregada para a determinação do conteúdo energético do gás natural [46,47].

1.3.2.3. Vantagens e Desvantagens

Usualmente, a técnica espectroscopia NIR se apresenta como uma técnica rápida, não destrutiva, não utiliza reagentes ou gera resíduos, pode determinar inúmeros constituintes ou parâmetros simultaneamente, pode ser facilmente adaptada para análise de campo. A instrumentação NIR é relativamente simples para ser operada.

Por outro lado, para realizar a análise dos dados espectroscópicos no infravermelho próximo é necessário o uso de ferramentas quimiométricas e, além disso, os parâmetros a serem determinados devem ser previamente obtidos por uma técnica padrão. Deste modo, a exatidão desse método é dependente da exatidão obtida com a técnica padrão utilizada, contudo, os dados obtidos a partir do método NIR, normalmente, possuem alta reprodutibilidade [57]. Por causa dessa desvantagem, são necessárias calibrações individuais para cada constituinte ou parâmetro periodicamente, e é necessário que um conjunto de amostras seja analisado pelo método de referência para assegurar a calibração do espectrofotômetro NIR.

1.4. Tratamento de Dados de Espectros NIR

A utilização cada vez maior de uma instrumentação sofisticada que, para cada amostra analisada, tem como solução mais de uma resposta, faz com que seja necessário o uso da análise multivariada, pois, a tradicional análise univariada não é mais suficiente para tratar a grande quantidade de dados analíticos. Sofisticando a análise multivariada, tem-se a quimiometria, que utiliza matemática, estatística e outros métodos lógicos para determinar as propriedades de substâncias que de outra maneira seriam de difícil interpretação. Este método foi introduzido no final da década de 1960 e foi estudado e aplicado durante toda a década de 1970 por vários grupos de pesquisa em química [55].

A calibração multivariada aplicada a química analítica se refere ao processo de relacionar a concentração de um analito ou outro parâmetro com uma propriedade física ou química de resposta. Como exemplo, pode-se citar a determinação da octanagem de gasolina através de um espectro no infravermelho próximo [66]. A utilização de diversas variáveis possibilita a análise simultânea de múltiplos componentes, melhora a exatidão de previsão dos parâmetros de interesse nas amostras, e também facilita a detecção de dados errôneos [74].

O sinal analítico para cada amostra pode ser expresso de várias formas: áreas de picos, integrais, absorbâncias, etc. O nome geral empregado em estudos quimiométricos para essas grandezas é variável. Quando se obtêm k variáveis para i amostras, o resultado pode assumir a forma de uma matriz com tamanho $i \times k$. A maior parte do trabalho na quimiometria é buscar um modelo que represente ou que correlacione as variáveis das amostras com parâmetro de interesse a partir da matriz de dados. A idéia principal consiste inicialmente em reduzir a matriz de dados eliminando informações redundantes ou não relacionados ao parâmetro de interesse. Os dados reduzidos (fatores) são melhores compreendidos, pois, contêm menos ruídos e/ou informações desnecessárias. A álgebra linear é uma ferramenta muito útil para este tratamento [75].

Para se obter o modelo de calibração, primeiramente os dados químicos são dispostos na forma de uma matriz, onde nas colunas estão dispostas as propriedades das amostras ou do sistema em estudo e nas linhas os valores das variáveis para uma amostra. A partir da matriz, é realizada a análise de componentes principais, uma manipulação matemática com a finalidade de representar a variação existente entre os dados usando o menor número possível de fatores, reduzindo assim as dimensões do conjunto de dados. Posteriormente, é construído um gráfico onde os novos eixos são definidos pelos fatores, também denominadas componentes principais (PC – *principals components*) ou variáveis latentes [76].

O método de regressão por mínimos quadrados (PLS – *partial least squares*) é um dos métodos mais utilizados para fazer a calibração multivariada, que teve origem por volta de 1975 com o professor Herman Wold [77]. No PLS, os dados são ordenados em uma matriz $\mathbf{X}$. No caso de espectros de infravermelho próximo, as variáveis são valores de absorbância (quando são empregadas medidas de absorção) em função do comprimento de onda. Utilizando o algoritmo NIPALS (Non-Iterative Partial Least Squares), essa matriz de dados pode ser decomposta em vários componentes constituídos por dois vetores denominados *loadings* e *scores*, representados na Figura 1 por $\mathbf{t}$ e $\mathbf{p}$ respectivamente, vindo daí a designação de decomposição bilinear. A decomposição da matriz $\mathbf{X}$ é feita de forma a obter-se o menor resíduo possível.

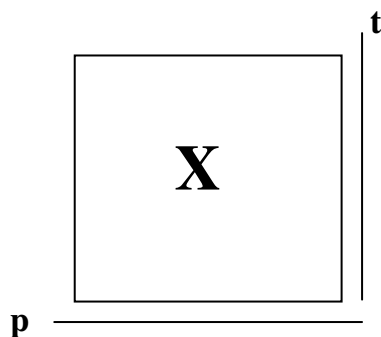


Figura 1. Representação da decomposição das matrizes $\mathbf{X}$ em *scores* e *loadings* de acordo com o PLS.

Em qualquer modelo de calibração a ser construído empregando métodos quimiométricos, é importante determinar qual o número de componentes que devem ser empregados para a sua construção. O número de componentes define o grau de complexidade do modelo, cujo ajuste deve permitir a melhor previsão possível dos parâmetros de interesse das amostras. À medida que se aumenta o número de componentes, corre-se o risco de transferir para o modelo ruído proveniente do conjunto de calibração, o que poderia levar a um aumento na variância de predição. Por outro lado, um modelo com poucos componentes, poderia deixar de incluir informações relevantes, o que poderia levar a erros de previsão, com um aumento no viés da predição. Portanto, é necessário determinar o número ideal de componentes principais, que resulte na melhor previsão possível [76].

Deste modo, sempre que a análise convencional for particularmente complexa, de alto custo, ou consumir muito tempo, é altamente atrativo o uso de métodos de correlação rápidos como a quimiometria aplicada a dados de espectroscopias NIR [60].

1.5. Escopo do Trabalho

Para avaliar a aplicação da espectroscopia no infravermelho próximo na previsão da concentração de hidrocarbonetos em misturas gasosas, o trabalho experimental foi dividido em três partes principais.

No início dos estudos, optou-se por trabalhar com os principais hidrocarbonetos presentes no gás natural, metano, etano, propano e butano. Para verificar a resposta analítica desses hidrocarbonetos gasosos frente a espectroscopia no infravermelho próximo, optou-se por se trabalhar utilizando como célula de medida uma célula de múltiplas reflexões cuja principal característica era a alta flexibilidade de caminho óptico e permitir o uso de uma ampla faixa de concentração dos gases em seu interior.

Com o intuito de prever o uso dessa metodologia em equipamentos dedicados a análises de campo ou linhas de produção, foi necessário o uso de células de medida de maior robustez. Deste modo, a segunda etapa do trabalho, utilizou células de medida de caminho óptico fixo.

Por último, optou-se por realizar uma seleção de variáveis espectrais, de modo a diminuir a complexidade na aquisição dos dados analíticos, tornando as análises por espectroscopia NIR mais rápidas possibilitando no futuro a construção de equipamentos mais simplificados e de menor custo.

2. OBJETIVOS

Aplicar a espectroscopia no infravermelho próximo e métodos quimiométricos na determinação de misturas sintéticas de metano, etano, propano e butano cujas concentrações sejam semelhantes às encontradas em amostras de gás natural e gás natural veicular.

Avaliar através de métodos de seleção de variáveis as principais regiões espectrais que devem ser empregadas na construção de modelos de calibração visando o desenvolvimento de um fotômetro NIR dedicado à análise gás natural e gás natural veicular.

3. EXPERIMENTAL

3.1. PARTE 1 - CÉLULA ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CAMINHO ÓPTICO VARIÁVEL

Para estudos iniciais da aplicação da espectrofotometria no infravermelho próximo em análises de hidrocarbonetos majoritários presentes no gás natural, foi desenvolvido um espectrofotômetro cuja célula de medida para acondicionamento de misturas gasosas possuía caminho óptico variável, entre 3,2 e 107 metros.

3.1.1. Instrumentação

Os espectros das amostras gasosas foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho próximo construído no próprio laboratório. Este instrumento foi desenvolvido empregando um filtro óptico acústico sintonizável como dispositivo de seleção do comprimento de onda, um detector de sulfeto de chumbo e uma lâmpada de tungstênio como fonte de radiação. Todo controle do sistema e a aquisição dos dados foram realizados através de um programa escrito em Visual Basic 3.0. Como célula de medida foi empregada uma célula de múltiplas-reflexões modelo 107-V (Infrared Analysis, Inc.). A Figura 2 apresenta um esquema do espectrofotômetro e a Figura 3 apresenta uma foto do mesmo.

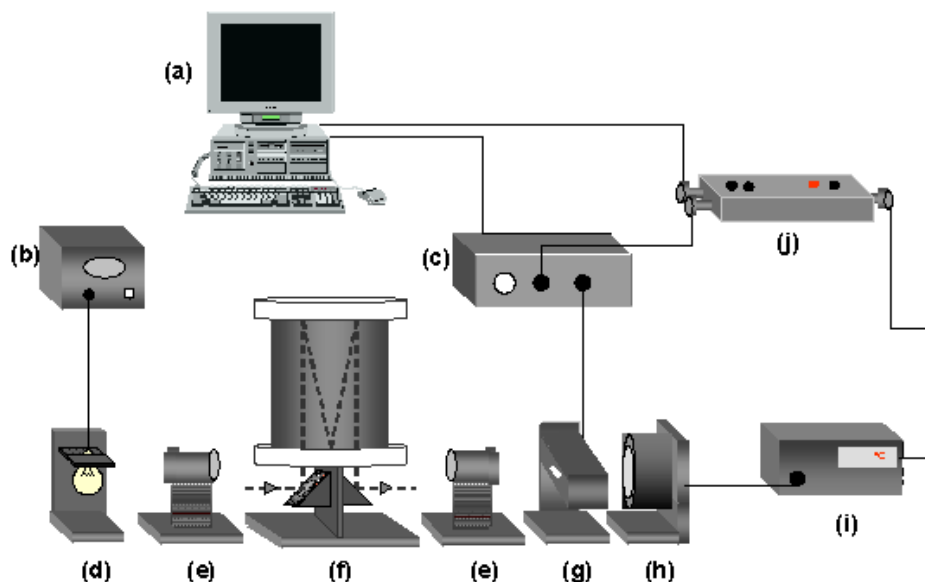


Figura 2. Esquema da montagem do espectrofotômetro no infravermelho próximo com célula de múltiplas reflexões para obtenção de espectros de misturas gasosas de hidrocarbonetos. (a) Microcomputador com placa de interfaceamento (PCL 711S, Advantech); (b) Fonte de alimentação chaveada para lâmpada, 12V e 5,2A (Mean Well, Modelo PS-65-12); (c) Gerador de rádio frequência, modulação em 200 Hz (Brimrose); (d) Lâmpada de tungstênio (Osrama - 50 W); (e) Lentes colimadoras de CaF_2 ; (f) Célula de múltiplas reflexões; (g) Filtro óptico acústico sintonizável - AOTF (Brimrose, modelo TEAF% - 1.5-3.0 UH); (h) Detector de sulfeto de chumbo (Ealing Electro Optics); (i) Controlador de temperatura e amplificador (Ealing Electro Optics); (j) Amplificador e filtro lock-in (Femto, Modelo LIA-MV-150-S).

A célula espectrofotométrica consiste de um cilindro de borossilicato de 90 cm de comprimento e 15 cm de diâmetro onde se encontra, internamente, um arranjo de três espelhos côncavos. Para se alterar o caminho óptico utilizam-se dois micrômetros da célula que movimentam os espelhos internos (Figura 3 II A). Um septo de borracha (Figura 3 II B), semelhante aos utilizados nos cromatógrafos a gás, foi adaptado à célula permitindo a inserção das amostras gasosas. Para a realização da limpeza da célula existem as válvulas de entrada e saída de gás (Figura 3 II C). O volume total da célula é de 16 litros.



Figura 3. I) Vista geral do espectrofotômetro de infravermelho próximo. II) Parte superior da célula de medida, mostrando o momento de injeção da amostra; **A)** Parafusos micrômetros para ajuste do caminho óptico da célula de múltiplas reflexões; **B)** Septo para introdução da amostra; **C)** Válvulas de entrada e saída para a limpeza da célula (purga). III) Parte óptica do instrumento (detalhada na Figura 2).

O arranjo de espelhos permite dois tipos de configuração de reflexão de radiação (Figuras 4 e 5). Com a primeira configuração, chamada White, a fonte de radiação gera duas linhas de imagens que são dispostas diagonalmente no espelho de campo localizado na parte inferior da célula. É possível, nesta configuração, variar o caminho óptico, aumentando o número de reflexões de 3,2 a 52 m, em incrementos de 3,2 m através da mudança de ângulo de um dos espelhos localizados na parte superior da célula, realizado através dos parafusos micrométricos (A, Figura 3). Na segunda configuração, denominada Hanst, dois

pares de espelhos planos auxiliares localizados na lateral do espelho de campo causam a formação de seis linhas de imagens, triplicando o arranjo de imagens observados na configuração White. Assim, o caminho óptico varia entre 9,7 e 107 m, em incrementos de 9,7 m.

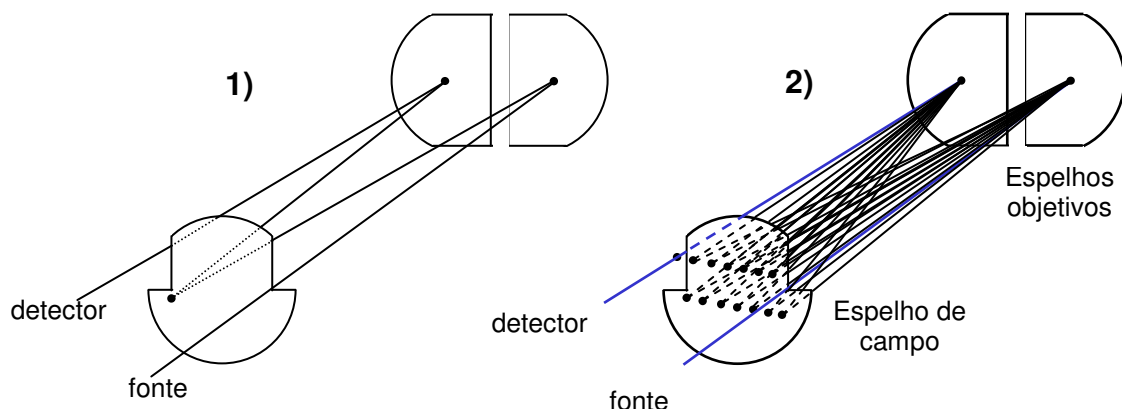


Figura 4. Esquema básico de reflexão na configuração White 1) Exemplo de 4 reflexões e 2) Exemplo de 28 reflexões.

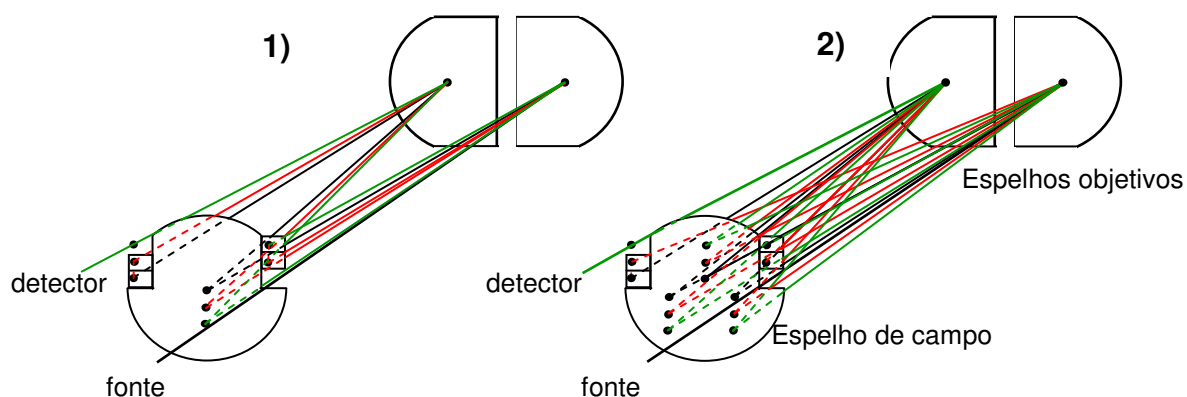


Figura 5. Esquema básico de reflexão na configuração Hanst. 1) Exemplo de 12 reflexões e 2) Exemplo de 36 reflexões.

3.1.2. Aquisição dos dados espectrais

Todos os espectros obtidos nesse estudo compreendem a faixa espectral entre 1500 e 3000 nm, correspondendo a aplicação de 68 a 23 MHz na AOTF, com resolução variável entre 14 e 5 nm, respectivamente (0,15 MHz). Cada espectro é composto por 300 variáveis e representa a média de cinco replicatas.

Além disso, para minimizar o ruído foi empregado um filtro analógico através de *lock-in* com constante de tempo de 100 ms. Deste modo, cada espectro foi obtido em tempo total de 150 segundos.

3.1.3. Procedimento de Amostragem do Gás Puro

Todos os dados experimentais discutidos nesta primeira etapa de trabalho envolveram a preparação de diferentes misturas de gases. Os volumes necessários de cada gás foram coletados com auxílio de seringas graduadas de 10,0 (Hamilton), 50,0 e 100 mL tipo *gastight* (Cosge), e de bolsas de amostragens (Tedlar®, Cole-Parmer) com capacidade de 20 litros (Figura 6). O gás puro, originalmente acondicionado em cilindro, foi transferido para a bolsa de amostragem através de válvulas. Cada bolsa foi previamente limpa com gás nitrogênio e com o próprio gás e, posteriormente, preenchida, tomando o cuidado para não se deixar o gás sobre pressão no interior da mesma. Após este procedimento, com auxílio da seringa, foi coletado o volume apropriado de cada gás através do septo e injetado na célula de medida.



Figura 6. Procedimento de coleta do gás puro com auxílio de seringa a partir da bolsa de amostragem.

3.1.4. Obtenção dos conjuntos de calibração e previsão para construção dos modelos de calibração multivariada

Foi construído um conjunto de calibração e previsão contendo 63 misturas gasosas para determinação de metano, etano, propano e butano para os quais as concentrações dos gases foram obtidas por cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (FID).

O diagrama mostrado na Figura 7 indica a distribuição das concentrações dos gases etano (99,0%, White Martins), propano (99,5%, White Martins) e butano (99,0%, White Martins) nas misturas. Para todas as misturas, o volume total de gás injetado na célula de medida de múltiplas reflexões foi de 400 mL.

Deste modo, foram injetados volumes de etano variando entre 10 e 80 mL, volume de propano variando entre 4 e 24 mL e de 0,5 a 2,75 mL de butano. Finalmente, para cada mistura foi injetado um volume de gás metano, suficiente para completar o volume de 400 mL (fechamento em 100%). Deste modo, a concentração de metano (99,5%, White Martins) nas misturas variou entre 70,5 e 96,0%.

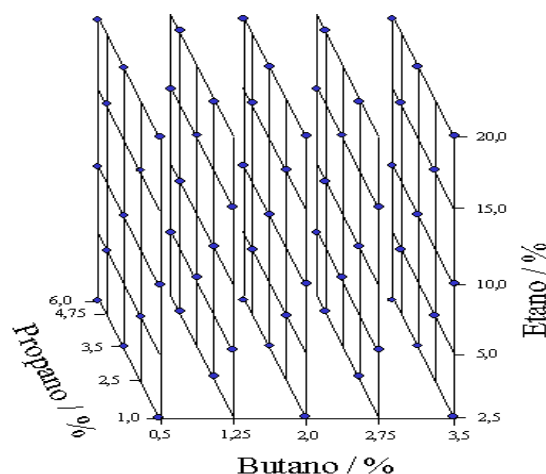


Figura 7. Diagrama de porcentagens dos gases etano, propano e butano nas 63 misturas do conjunto de calibração e previsão (os pontos representam as mistura).

Uma bomba de vácuo (Gast, vazão 35 L min^{-1}) foi adaptada à célula de múltiplas reflexões para homogeneizar o gás no interior da mesma, por um período de três minutos. Após este tempo, uma alíquota de $50 \mu\text{L}$ foi retirada usando uma seringa *gastight* de $100 \mu\text{L}$ (Hamilton) e injetada no cromatógrafo para a obtenção do cromatograma enquanto o espectro NIR da mistura gasosa era obtido.

3.1.4.1. Determinação das concentrações dos gases por cromatografia gasosa

Para determinar as concentrações dos hidrocarbonetos presentes nas misturas gasosas, foi necessária a construção de curvas de calibração individual de cada componente através da cromatografia gasosa. Um volume fixo de um único gás (Tabela 3) foi injetado na célula de medida. Após um período de três minutos de homogeneização com auxílio da bomba foi retirada uma alíquota de 50 μL da célula e injetada no cromatógrafo.

Tabela 3. Volumes dos gases e respectivas porcentagens* utilizadas na construção das curvas de calibração cromatográfica.

	METANO		ETANO		PROPANO		BUTANO	
	Volume (mL)	% (v/v)	Volume (mL)	% (v/v)	Volume (mL)	% (v/v)	Volume (mL)	% (v/v)
1	270	67,5	8	2,0	2	0,5	1	0,2
2	294	73,5	18	4,5	5	1,2	2	0,5
3	318	79,5	30	7,5	10	2,5	4	1,0
4	342	85,5	48	12,0	15	3,8	8	2,0
5	366	91,5	68	17,0	20	5,0	12	3,0
6	390	97,5	85	21,2	26	6,5	16	4,0

*As concentrações referem-se ao valor calculado baseado no volume total de 400 mL.

3.1.4.2. Parâmetros cromatográficos

Foi utilizada uma coluna cromatográfica capilar de sílica fundida (PetrocolTM, Supelco) de 100 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e filme de recobrimento com espessura de 0,50 μm .

A injeção foi realizada no modo *Split*, onde para cada 80 μL de amostra 1 μL é direcionado para a coluna. A temperatura utilizada no injetor foi de 120°C. Um detector por ionização por chama a uma temperatura de 250°C foi empregado nas medidas. Todas as análises foram feitas no modo isotérmico, mantida a temperatura da coluna em 35°C. O tempo de análise total por corrida foi de 11 minutos. Outros parâmetros são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros cromatográficos.

Parâmetro	Valor
Pressão (kPa)	291,4
Fluxo Total (mL min⁻¹)	155,1
Fluxo da coluna (mL min⁻¹)	1,89
Velocidade Linear (cm s⁻¹)	25,0
Fluxo de Purga (mL min⁻¹)	2,0
Fluxo Make up - He (mL min⁻¹)	30,0
Fluxo de H₂ (mL min⁻¹)	40,0
Fluxo de ar (mL min⁻¹)	400,0

3.2. PARTE 2 – CÉLULA ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CAMINHO ÓPTICO FIXO

Após os estudos iniciais utilizando o espectrofotômetro com a célula de medida de múltiplas reflexões, um novo espectrofotômetro foi construído utilizando, neste caso, células de caminho óptico fixo. Foram utilizadas duas células de medida de diferentes caminhos ópticos.

3.2.1. Instrumentação

O esquema do espectrofotômetro NIR utilizado neste caso é semelhante ao anterior e também foi construído no próprio laboratório. As principais diferenças apresentadas pelos dois equipamentos estão nos diferentes tipos de célula de medida, nos detectores utilizados e na faixa de trabalho do AOTF.

A Figura 8 apresenta o esquema de montagem desse equipamento. A radiação proveniente da fonte (D) é selecionada a partir do filtro óptico acústico sintonizável - AOTF (E) que recebe a radiofrequência a partir do gerador de RF (G). O amplificador *lock-in* (B) amostra o sinal proveniente do detector (J), com a mesma frequência utilizada para modular o sinal do AOTF (1 kHz). O sinal amplificado é então transferido para um microcomputador (A) através de uma interface comercial paralela PCL 711S (Advantech). O controle do espectrofotômetro e a aquisição dos dados foram realizados através de um programa computacional desenvolvido no próprio laboratório empregando linguagem Visual Basic 3.0. O programa é composto por várias sub-rotinas que

permitem ao usuário definir parâmetros como, número de varredura, faixa espectral, número de leituras para cada comprimento de onda, entre outros. Todo o sistema foi montado sobre um trilho de alumínio permitindo um ajuste mais simples da parte óptica (Figura 9).

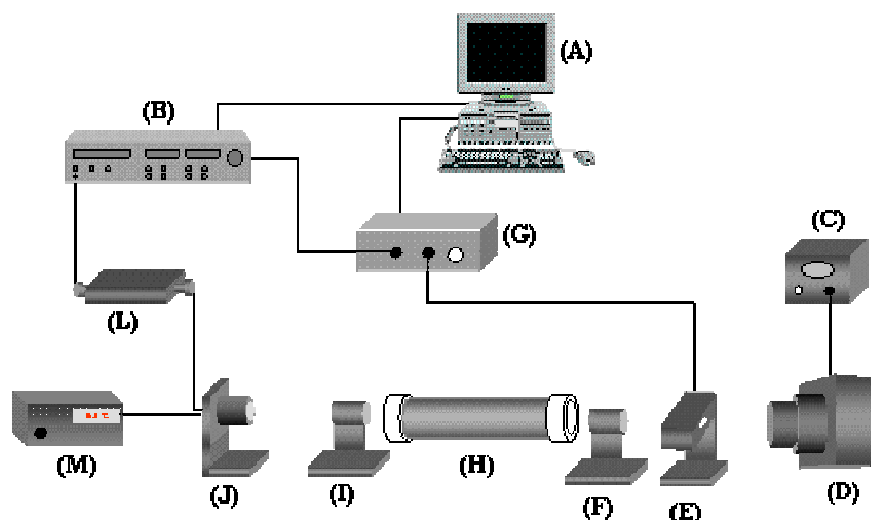


Figura 8. Esquema da montagem do espectrofotômetro no infravermelho próximo com célula de caminho óptico fixo para obtenção de espectros de misturas gasosas de hidrocarbonetos. **(A)** Microcomputador **(B)** Amplificador e filtro lock-in (Stanford Research Systems / SR 830), **(C)** Fonte de alimentação para lâmpada (Iso-Tech), **(D)** Lâmpada de tungstênio (Osram - 50 W), **(E)** Filtro óptico acústico sintonizável - AOTF (Brimrose, modelo TEAF% - 1.5-2.65 UH), **(F)** e **(I)** Lentes colimadoras de CaF_2 (Ealing Electro Optics), **(G)** Gerador de rádio frequência (Brimrose), **(H)** Célula de medida para gás, **(J)** Detector de InAs (EG&G), **(L)** Pré-amplificador (EG&G) e **(M)** Controlador de temperatura.

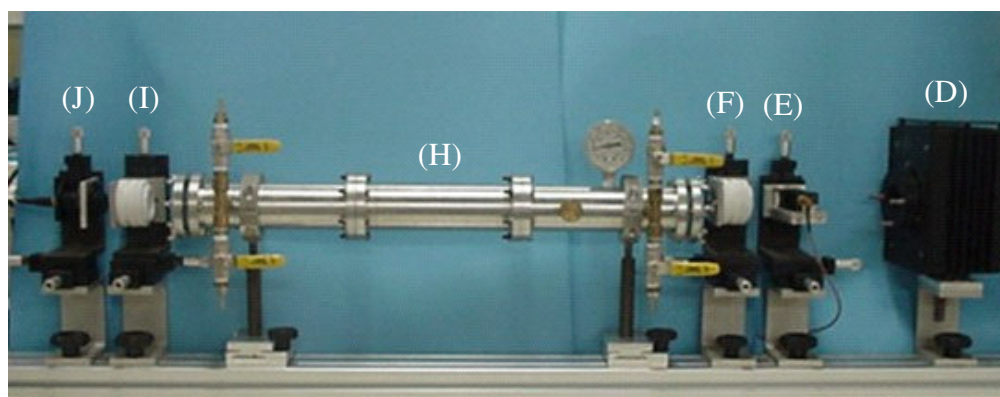


Figura 9. Imagem da parte óptica do espectrofotômetro e célula de medida, neste caso, com caminho óptico de 540 mm (para maiores detalhes ver Figura 8).

3.2.2. Células de medida

Foram construídas no próprio laboratório células de medida de caminho óptico fixo (Figura 10), a partir de segmentos cilíndricos feitos em alumínio unidos por flanges contendo *o-rings* de Viton. Cada segmento possui 180 mm de comprimento, diâmetro interno de 34 mm e 10 mm de espessura da parede. Nas extremidades foram utilizadas janelas de vidro de borossilicato de 5,5 mm de espessura e 55 mm de diâmetro. Nos estudos desenvolvidos foram utilizados dois caminhos ópticos, o primeiro de 360 mm (volume interno equivalente a 327 mL) e o segundo equivalente a 540 mm (volume interno equivalente a 490 mL). A estes segmentos foram adaptadas válvulas tipo esfera de entrada e saída (Comap) para introdução dos gases e para a limpeza da célula (purga) e um manômetro (Turotest) com escala entre -100 e 700 kPa. Para introdução e remoção de alíquotas de gás através de seringas foi adaptado um septo de Teflon® (Shimadzu).

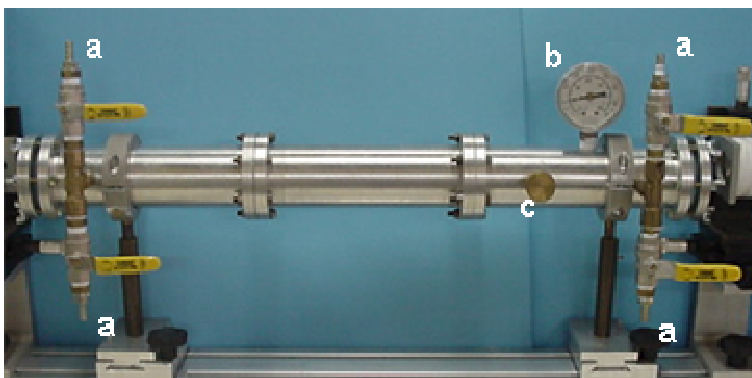


Figura 10. Célula de medida de 540 mm de caminho óptico. **a)** válvulas de entrada e saída de gás, **b)** manômetro, **c)** septo.

3.2.3. Aquisição dos dados espectrais

Todos os espectros obtidos nesse estudo compreendem a faixa espectral entre 1500 e 2650 nm (91 a 49 MHz), com resolução variável entre 14 e 5 nm, respectivamente (0,15 MHz). Cada espectro é composto por 280 variáveis e representa a média de cinco replicatas. Além disso, foi empregado um filtro

analógico através do *lock-in* com constante de tempo de 30 ms para minimizar o ruído. Deste modo, cada espectro foi obtido em um tempo total de 42 segundos. Os espectros foram obtidos em temperatura controlada entre 21 e 23° C.

3.2.4. Espectros dos gases puros

Utilizando a célula de medida de caminho óptico de 360 mm, foram obtidos os espectros para os gases puros: metano, etano, propano e butano, todos na mesma concentração igual a 46% (v/v) em nitrogênio (99,99%, White Martins). Para isso, a célula de medida foi inicialmente purgada com fluxo de N₂ por um período de 1 minuto e o espectro do branco foi obtido. Utilizando seringa *gastight* foram retirados 150 mL de nitrogênio da célula de medida através do septo, então foram amostrados 150 mL do gás puro, acondicionado em bolsas de amostragem, e injetado na célula espectrofotométrica.

3.2.5. Regressões lineares individuais e limite de detecção

Utilizando as células de caminhos ópticos de 360 e 540 mm, foram obtidos espectros dos gases metano, etano, propano e butano em nitrogênio, em diferentes concentrações. Foi utilizada uma bomba de vácuo, de modo que, a pressão no interior da célula de medida fosse equivalente a uma variação de pressão de 50 kPa (máxima pressão negativa permitida pela bomba). Então foram injetados diferentes volumes dos gases puros com o auxílio de seringas de volumes de 1,0, 10,0, 50,0 e 100,0 mL.

As faixas de concentrações dos gases etano, propano e butano empregados na construção das curvas analíticas univariadas foram selecionadas conforme a composição observada de cada componente no gás natural. Assim, a concentração de etano variou entre 2,0 e 22,0% (v/v), para propano a concentração variou entre 0,5 e 5,9% (v/v) e para o butano a faixa utilizada variou entre 0,3 e 4,0% (v/v). Como o metano é o principal componente presente no gás natural, nos estudos iniciais, sua concentração variou entre 10,0 e 100% (v/v).

As curvas analíticas univariadas, relacionando concentração do gás e absorvância, foram construídas tomando-se como valor de resposta o valor de máxima absorvância observado no espectro. Assim, para a construção da curva analítica de metano, os valores de absorvância utilizados foram tomados em 2350 nm. Para o etano, propano e butano, os valores foram tomados em 2306, 2333 e 2306 nm, respectivamente.

Também foram obtidas 10 replicatas de espectro do branco nas duas células de medida, para as quais as células continham somente N₂ em pressão atmosférica.

3.2.6. Estudo do tempo de preenchimento da célula de medida

Utilizando a célula de medida de 540 mm de caminho óptico, foi preparada uma mistura de metano na concentração de 75% (v/v) em nitrogênio com auxílio de fluxímetros. Para isso, foi utilizada uma vazão de 1753 mL min⁻¹ para o gás metano e uma vazão de 593 mL min⁻¹ para o gás nitrogênio. Foram obtidos espectros para diferentes tempos de preenchimento da célula de medida pela mistura, em intervalos de 25 segundos.

3.2.7. Obtenção dos conjuntos de calibração e previsão para construção dos modelos de calibração multivariada

Para construção e validação dos modelos de calibração multivariada, foi preparado um conjunto de calibração contendo 39 misturas gasosas sintéticas, um conjunto de previsão contendo 13 misturas sintéticas e um conjunto de previsão externa (amostras certificadas - White Martins) contendo 4 misturas. As misturas foram preparadas respeitando a faixa de concentração de cada hidrocarboneto gasoso encontrado no gás natural.

3.2.8. Modo de preparo das misturas gasosas

Todas as misturas sintéticas do conjunto de calibração e do conjunto de previsão foram preparadas através da combinação da vazão dos quatro gases puros medidas através de fluxímetros (AALBORG Instruments & Controls, inc.), passando por um misturador e, posteriormente, enviadas para a célula de medida. Foram utilizados quatro fluxímetros especificamente calibrados para um determinado gás (Figura 11). Os fluxímetros utilizados possuem tubos de vidro graduados de 150 mm de comprimento. As medidas foram realizadas na célula de caminho óptico correspondente a 540 mm.

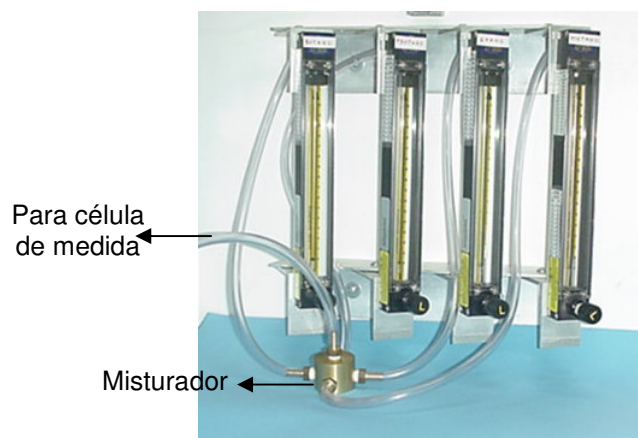


Figura 11. Conjunto de fluxímetros e misturador empregados para o preparo das misturas gasosas.

As saídas dos quatro fluxímetros foram conectadas a um misturador de latão através de mangueiras de polietileno (6 mm de espessura), a saída foi então acoplada a válvula de entrada da célula de medida empregando o mesmo tipo de mangueira de polietileno.

A Tabela 5 apresenta as vazões de cada fluxímetro em relação à sua escala para cada gás puro. As vazões foram calibradas com o auxílio de bolômetros de 50, 100 e 150 mL (Pyrex®).

Tabela 5. Vazões dos fluxímetros para os gases metano, etano, propano e butano.

Vazões (mL min ⁻¹)				
Escala do fluxímetro	METANO	ETANO	PROPANO	BUTANO
10	287	42	13	1,7
20	473	64	21	6
30	643	93	32	9
40	801	131	42	15
50	963	167	56	19
60	1170	211	71	23
70	1342	257	86	30
80	1542	297	102	38
90	1559	343	120	43
100	1753	388	138	50
110	1906	450	156	57
120	2042	468	172	63
130	--	512	191	67
140	--	543	205	73
150	--	593	222	76

Para obter as diferentes misturas sintéticas dos conjuntos de calibração e previsão, foram utilizados cinco níveis diferentes de vazões dos gases etano, propano e butano (Tabela 6), sendo a vazão do gás metano fixada em 1753 mL min⁻¹.

Tabela 6. Vazões e concentrações utilizadas no preparo das misturas gasosas dos conjuntos de calibração e previsão, para os gases metano, etano, propano e butano, através dos fluxímetros.

	Metano (mL min ⁻¹)	Etano (mL min ⁻¹)	Propano (mL min ⁻¹)	Butano (mL min ⁻¹)	Metano % (v/v)	Etano % (v/v)	Propano % (v/v)	Butano % (v/v)
CONJUNTO DE CALIBRAÇÃO								
1	1753	93	21	15	93,1	4,9	1,1	0,8
2	1753	93	21	38	92,0	4,9	1,1	2,0
3	1753	93	21	50	91,4	4,9	1,1	2,6
4	1753	93	71	15	90,7	4,8	3,7	0,8
5	1753	93	71	38	89,7	4,8	3,6	1,9
6	1753	93	71	50	89,1	4,7	3,6	2,5
7	1753	93	102	15	89,3	4,7	5,2	0,8
8	1753	93	102	38	88,3	4,7	5,1	1,9
9	1753	93	102	50	87,7	4,7	5,1	2,5
10	1753	257	21	15	85,7	12,6	1,0	0,7
11	1753	257	21	38	84,7	12,4	1,0	1,8
12	1753	257	21	50	84,2	12,3	1,0	2,4
13	1753	257	71	15	83,6	12,3	3,4	0,7
14	1753	257	71	38	82,7	12,1	3,4	1,8
15	1753	257	71	50	82,3	12,1	3,3	2,3
16	1753	257	102	15	82,4	12,1	4,8	0,7
17	1753	257	102	38	81,5	12,0	4,7	1,8
18	1753	257	102	50	81,1	11,9	4,7	2,3
19	1753	450	21	15	78,3	20,1	0,9	0,7
20	1753	450	21	38	77,5	19,9	0,9	1,7
21	1753	450	21	50	77,1	19,8	0,9	2,2
22	1753	450	71	15	76,6	19,7	3,1	0,7
23	1753	450	71	38	75,8	19,5	3,1	1,6
24	1753	450	71	50	75,4	19,4	3,1	2,2
25	1753	450	102	15	75,6	19,4	4,4	0,6
26	1753	450	102	38	74,8	19,2	4,4	1,6
27	1753	450	102	50	74,4	19,1	4,3	2,1
28	1753	42	138	9	90,3	2,2	7,1	0,5
29	1753	42	42	23	94,2	2,3	2,3	1,2
30	1753	42	138	23	89,6	2,1	7,1	1,2
31	1753	42	42	73	91,8	2,2	2,2	3,8
32	1753	42	138	73	87,4	2,1	6,9	3,6
33	1753	512	42	9	75,7	22,1	1,8	0,4
34	1753	512	138	9	72,7	21,2	5,7	0,4
35	1753	512	138	23	72,3	21,1	5,7	0,9
36	1753	512	42	23	75,2	22,0	1,8	1,0
37	1753	512	138	73	70,8	20,7	5,6	2,9
38	1753	93	21	15	93,1	4,9	1,1	0,8
39	1753	93	21	38	92,0	4,9	1,1	2,0
CONJUNTO DE PREVISÃO								
1	1753	64	32	30	93,3	3,4	1,7	1,6
2	1753	343	86	63	78,1	15,3	3,8	2,8
3	1753	468	56	19	76,4	20,4	2,4	0,8
4	1753	167	102	43	84,9	8,1	4,9	2,1
5	1753	167	86	43	85,6	8,2	4,2	2,1
6	1753	64	56	30	92,1	3,4	2,9	1,6
7	1753	468	102	63	73,5	19,6	4,3	2,6
8	1753	343	32	19	81,6	16,0	1,5	0,9
9	1753	343	32	30	81,2	15,9	1,5	1,4
10	1753	167	86	63	84,7	8,1	4,2	3,0
11	1753	64	102	43	89,3	3,3	5,2	2,2
12	1753	468	56	43	75,6	20,2	2,4	1,9
13	1753	468	86	30	75,0	20,0	3,7	1,3

Para a obtenção dos espectros, a célula espectrofotométrica foi purgada com a mistura gasosa por um período de 1 minuto. Posteriormente foram fechadas as válvulas de entrada e saída de gás. Este tempo equivale, em média, a passagem de um volume quatro vezes maior em relação ao volume total da célula espectrofotométrica.

Considerando que a mistura sintética preencheu totalmente a célula de medida, a pressão atmosférica, foi possível o cálculo individual da concentração dos gases. Deste modo, no conjunto de calibração a concentração de metano variou entre 70,8 e 96,5% (v/v), a concentração de etano variou entre 2,2 e 22,1% (v/v), a concentração de propano variou entre 0,7 e 6,9% (v/v) e a concentração de butano variou entre 0,4 e 3,8% (v/v). Para o conjunto de previsão, a concentração do metano variou entre 75,0 e 93,3% (v/v), etano variou entre 3,3 e 20,4% (v/v), propano variou entre 1,5 e 5,2% (v/v) e butano variou entre 0,8 e 3,0% (v/v). Todos esses valores foram encontrados com base nas vazões dos fluxímetros.

3.2.9. Calibração por Cromatografia Gasosa

Os valores das concentrações dos hidrocarbonetos presentes nas misturas foram também determinados por cromatografia gasosa-FID. Para isso, foi construída uma curva analítica prévia para cada gás (Tabela 7).

Visando evitar a saturação do detector, foi necessário realizar uma diluição prévia das misturas gasosas antes de injetá-las no cromatógrafo. As misturas utilizadas para a construção da curva analítica foram preparadas em um erlenmeyer calibrado contendo 1127 mL. Este foi vedado com septo de borracha e com auxílio de uma seringa foram adicionados os volumes de cada gás conforme mostrado na Tabela 7. A somatória desses volumes foi fixada em 20 mL, o qual foi considerado como o volume de 100% da mistura gasosa. Na preparação destas misturas, inicialmente o erlenmeyer foi lavado com fluxo de nitrogênio e vedado com septo de borracha próprio para amostragem. Os gases puros foram injetados

no mesmo com o auxílio de seringas de 500 μL , 1000 μL , 10 mL e 50 mL. Após a homogeneização, foi amostrada uma alíquota de 100 μL e injetada em duplicata no cromatógrafo, sendo a área média dos picos utilizada para a construção das curvas analíticas de calibração. As análises cromatográficas foram realizadas em duplicata para cada mistura.

Tabela 7. Volumes utilizados na preparação das misturas de calibração cromatográfica e correspondentes concentrações, para os gases metano, etano, propano e butano.

	Volumes (mL)				Concentrações (%)			
	Metano	Etano	Propano	Butano	Metano	Etano	Propano	Butano
1	19,24	0,50	0,16	0,10	96,2	2,5	0,8	0,5
2	17,86	1,50	0,42	0,22	89,3	7,5	2,1	1,1
3	16,48	2,50	0,68	0,34	82,4	12,5	3,4	1,7
4	15,10	3,50	0,94	0,46	75,5	17,5	4,7	2,3
5	13,72	4,50	1,20	0,58	68,6	22,5	6,0	2,9

3.2.10. Parâmetros cromatográficos

Foi utilizada a mesma coluna cromatográfica do estudo anterior, coluna capilar de sílica fundida de 100 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm e filme de recobrimento com espessura de 0,50 μm . A injeção também foi realizada no modo *Split*, mantendo a mesma razão. A temperatura utilizada no injetor foi de 120 °C. Para o detector FID foi de 250 °C. Todas as análises foram feitas no modo isotérmico, cuja temperatura da coluna foi mantida em 35 °C e tempo de análise total de 8 minutos. Demais parâmetros são iguais àqueles mostrados na Tabela 4.

3.2.11. Conjunto de previsão externa

Como conjunto de previsão externa, foram utilizadas quatro misturas sintéticas certificadas (White Martins) contendo metano, etano, propano e butano. As concentrações de cada gás estão apresentadas na Tabela 8.

Tabela 8. Concentrações dos gases metano, etano, propano e butano nas amostras certificadas.

Amostra Certificada	Metano (% (v/v))	Etano (% (v/v))	Propano (% (v/v))	Butano (% (v/v))
A	95,79	2,503	1,204	0,503
B	92,67	4,012	2,512	0,806
C	86,06	9,01	3,504	1,406
D	78,42	15,01	4,52	2,05

Foram obtidos quatro espectros de cada amostra certificada. Para a obtenção desses dados a válvula de amostragem de cada cilindro foi conectada à célula de medida através de mangueiras de polietileno. A célula foi purgada com a mistura certificada por um período de 1 minuto, em uma vazão de 2000 mL min⁻¹. Após o fechamento das válvulas os espectros NIR foram obtidos.

3.2.12. Avaliação da repetibilidade

Para o estudo da repetibilidade na obtenção dos espectros, foram preparadas quatro misturas gasosas de diferentes composições, de maneira semelhante à utilizada para o preparo das misturas do conjunto de calibração. As vazões utilizadas para o preparo e as respectivas concentrações dos gases presentes nessas misturas são mostradas na Tabela 9. Para cada mistura foram preparadas quatro replicatas. As concentrações das misturas também foram determinadas por análise cromatográfica.

Tabela 9. Vazões utilizadas no preparo das amostras para o estudo da repetibilidade e correspondente concentração, para os gases metano, etano, propano e butano.

	Vazões (mL min ⁻¹)				Concentrações (% (v/v))			
	Metano	Etano	Propano	Butano	Metano	Etano	Propano	Butano
1	1753	42	20	9	96,1	2,3	1,0	0,5
2	1753	93	120	15	88,5	4,7	6,1	0,8
3	1753	257	71	38	82,7	12,1	3,4	1,8
4	1753	512	138	73	70,8	20,7	5,6	3,0

3.3. Tratamento dos dados e Seleção de Variáveis

Todo o tratamento quimiométrico dos dados foi realizado através do pacote computacional The Unscrambler 9.1 e The Unscrambler 9.2 (CAMO). Foram utilizadas as ferramentas Análise por Componentes Principais (PCA) e Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS-1).

O procedimento de seleção de variáveis foi realizado para os dois conjuntos de espectros, aqueles obtidos através do uso da célula de múltiplas reflexões e da célula de caminho óptico fixo.

Através dos espectros foram selecionadas as variáveis mais relevantes para a determinação do teor dos gases nas misturas, com auxílio do software Matlab 6.5 (The MathWorks Inc.) e do Algoritmo das Projeções Sucessivas (APS).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. PARTE 1 – CÉLULA DE MEDIDA DE MÚLTIPLAS REFLEXÕES

Inicialmente, foi realizado um estudo para avaliar a possibilidade da determinação da concentração de hidrocarbonetos em misturas gasosas semelhantes ao gás natural, empregando a técnica espectrofotometria no infravermelho próximo. Por se tratar de uma análise gasosa, optou-se por utilizar uma célula de medida que possibilitasse caminhos ópticos maiores que os convencionais. Deste modo, a sensibilidade da técnica pode ser aumentada além de permitir o trabalho em baixas concentrações e pressões dos gases, uma vez que, os gases em estudo são combustíveis.

A célula de múltiplas reflexões permite que sejam empregados caminhos ópticos entre 3,2 e 107 metros. Foi determinado que o caminho óptico de 28,8 metros proporcionou o maior valor de absorbância sem que ocorresse, no entanto, a saturação do detector. Assim, todos os espectros apresentados nessa primeira parte foram obtidos nessa condição.

Primeiramente, são apresentados os espectros dos gases puros e a respectiva atribuição das bandas de absorção e, em seguida, os modelos construídos para a previsão dos hidrocarbonetos nas misturas.

4.1.1. Análise das bandas de absorção dos espectros

A Figura 12 mostra os espectros dos gases puros metano, etano, propano e butano, na concentração de 1,24% (v/v) em relação ao volume total da célula de medida. Observa-se neste caso que há várias sobreposições de bandas de absorção. As regiões compreendidas entre 1600 e 1800 nm e entre 2500 e 2600 nm mostram que os espectros dos gases etano, propano e butano possuem espectros bastante semelhantes.

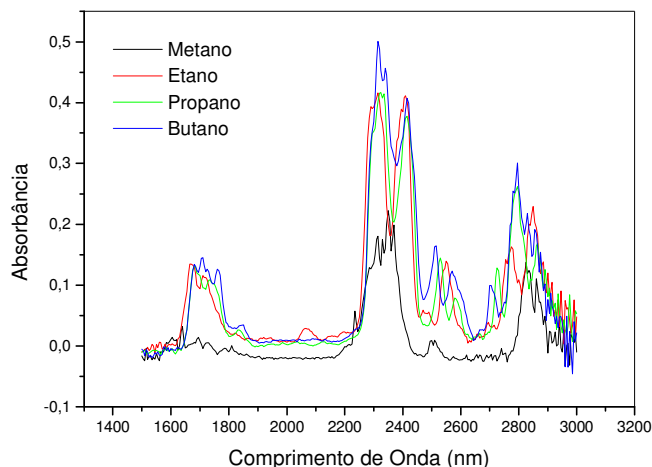


Figura 12. Sobreposição dos espectros de metano, etano, propano e butano, na concentração de 1,24% (v/v) e 28,8 metros de caminho óptico.

Quando se tem uma mistura de duas ou mais substâncias sem que seja observada interação entre elas e o espectro de absorção resultante é a soma dos espectros individuais das substâncias puras, este efeito é chamado de aditividade da Lei de Beer. Para a mistura dos gases estudados, a soma dos espectros indica que não existe nenhuma região espectral onde não ocorra sobreposição. Assim, não é possível a construção de modelos de calibração univariados capazes de prever a concentração individual dos quatro gases em uma mistura. Deste modo, se faz necessária a utilização de métodos multivariados, onde a perda da seletividade química para a análise simultânea dos gases é compensada pela medida de vários valores de absorbância em diferentes comprimentos de onda.

A interpretação dos espectros individuais indica que na região em torno de 1700 nm, é observado o primeiro sobretom dos estiramentos e deformações das ligações C-H. A região compreendida entre aproximadamente 1620 e 1710 nm corresponde às vibrações dos grupos metila ($-\text{CH}_3$), enquanto que, entre 1685 e 1750 nm são observadas as vibrações dos grupos metilenos ($-\text{CH}_2$). Nesta faixa espectral é visto que há um aumento da absorbância relativo ao aumento do número de carbonos nas moléculas de gás. Isto ocorre devido ao maior número de grupos metilenos, sendo observado, que nesta região a absorção do metano é

praticamente inexistente, pois este não apresenta grupos metilenos em sua cadeia carbônica.

Há grandes diferenças entre os espectros dos gases na região de 2250 a 2350 nm, que corresponde às bandas de combinação das vibrações das ligações C-H. Pode-se observar que o metano, apresenta a menor absorção nesta região, pois este contém o menor número de ligações C-H. Para o etano, o propano e o butano ocorre um aumento da intensidade da absorbância, respectivamente, uma vez que nestes compostos são observados aumento do número de carbono e modos vibracionais. A região compreendida entre 2400 e 2500 nm corresponde à combinação das vibrações das ligações C-C e C-H. Através da Figura 12, é observado que há um alto valor de absorbância para as espécies etano, propano e butano nesta região espectral, enquanto não se verifica absorção pelo gás metano, visto que este não apresenta em sua estrutura a ligação C-C [73,78].

4.1.2. Análise Multivariada das Misturas Gasosas

Como discutido anteriormente, devido à complexidade espectral e a grande sobreposição das bandas de absorção da mistura gasosa de hidrocarbonetos torna-se necessário o uso de ferramentas quimiométricas.

Assim, inicialmente, foi realizada a análise exploratória por componentes principais (PCA) para o conjunto de 63 misturas gasosas, 43 para calibração e 20 para previsão (Figura 13) de modo a avaliar a homogeneidade dos conjuntos e, posteriormente, foram desenvolvidos os modelos quimiométricos para previsão das concentrações das espécies nas misturas, empregando regressão linear por mínimos quadrados parciais (PLS-1). Neste caso os espectros das misturas foram obtidos na célula de múltiplas reflexões empregando caminho óptico de 28,8 metros.

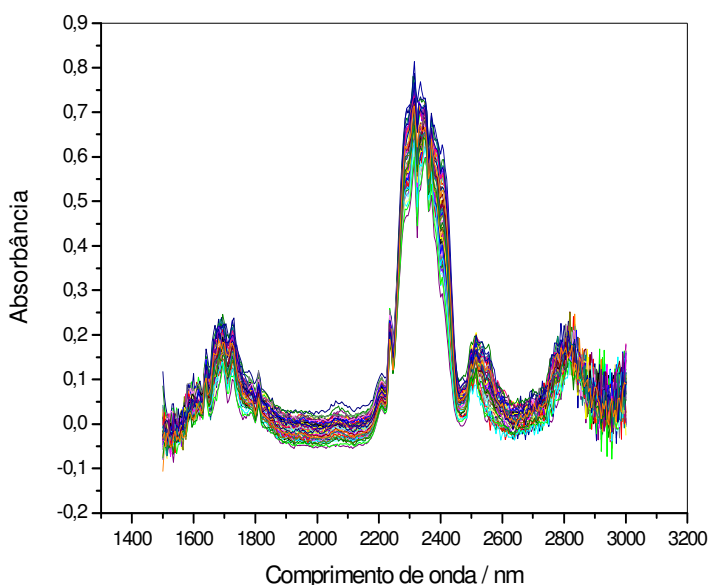


Figura 13. Espectros das 63 misturas contendo metano, etano, propano e butano; concentração de metano variando entre 70,5 e 96,0%, etano variando entre 2,5 e 20,0%, propano variando entre 1,0 e 6,0% e butano variando entre 0,5 e 2,75%. Célula espectrofotométrica de múltiplas reflexões com 28,8 metros de caminho óptico.

4.1.2.1. Análise Exploratória

Para analisar a variância espectral dessas misturas, foi aplicada a análise por PCA (Figura 14). Os dados foram centrados na média e os espectros utilizados sem pré-tratamento. Para o procedimento de centrar na média, é calculada a média das intensidades para cada comprimento de onda e, de cada intensidade original é subtraído o respectivo valor médio [79].

O objetivo da análise exploratória é identificar padrões de informação entre as amostras investigadas. Este estudo é importante para verificar a presença de amostras anômalas, ou seja, amostras que não fazem parte de um grupo homogêneo.

Pela análise por PCA foram sugeridas 5 componentes principais (PC) para explicar 82% da variância, a Figura 14 apresenta o gráfico de *scores* para as três primeiras componentes principais que explicam a maior quantidade de variância. Pela análise da distribuição das amostras nesses gráficos, não são observados

padrões comportamentais, ou seja, não se pode inferir diferença significativa entre os espectros das misturas.

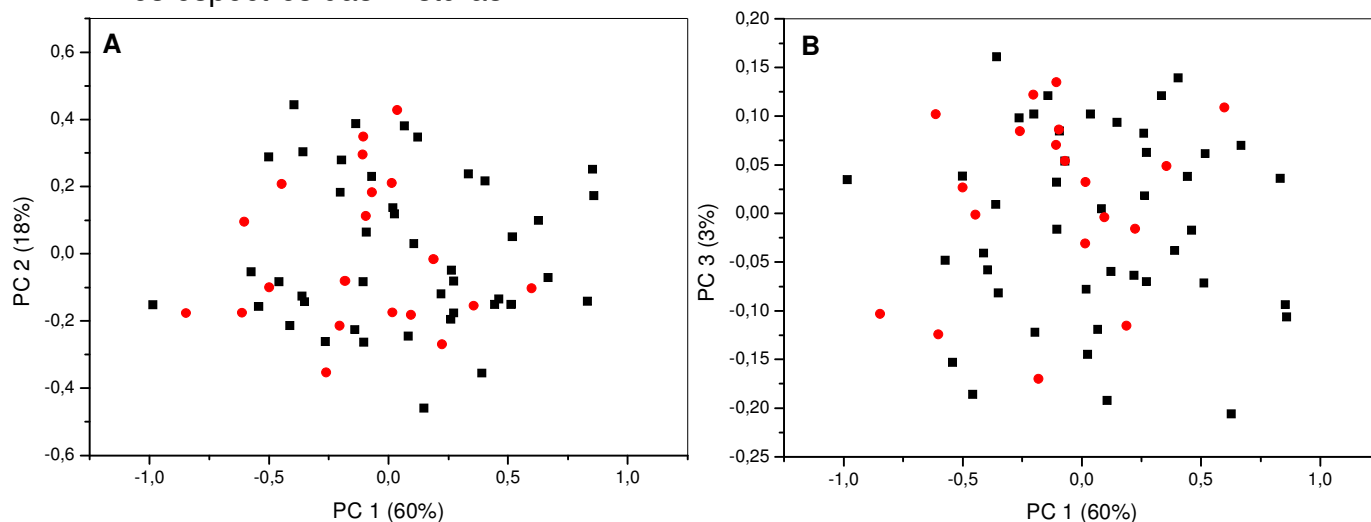


Figura 14. A) Gráfico de *scores* relacionando a primeira e a segunda componente principal, B) Gráfico de *scores* relacionando a primeira e a terceira componente principal, para os 63 espectros sem pré-tratamento. ■ misturas do conjunto de calibração, ● misturas do conjunto de previsão.

Para identificar possíveis amostras anômalas, foi também analisado o gráfico de variância residual versus *leverage*, apresentado na Figura 15. Amostras com alto valor de *leverage* e alto valor de resíduo devem ser descartadas por se tratarem de possíveis amostras discrepantes dentro do conjunto de dados. Essa análise é realizada através do cálculo da distância entre a amostra e o centróide do conjunto de dados. Além desse parâmetro, também deve ser avaliado o valor da variância residual, conhecido normalmente como resíduos de Student, para a amostra. Assim, uma amostra com alto valor de resíduo e alto valor para *leverage* que ultrapasse o limite recomendado provavelmente poderá ser uma amostra anômala [80].

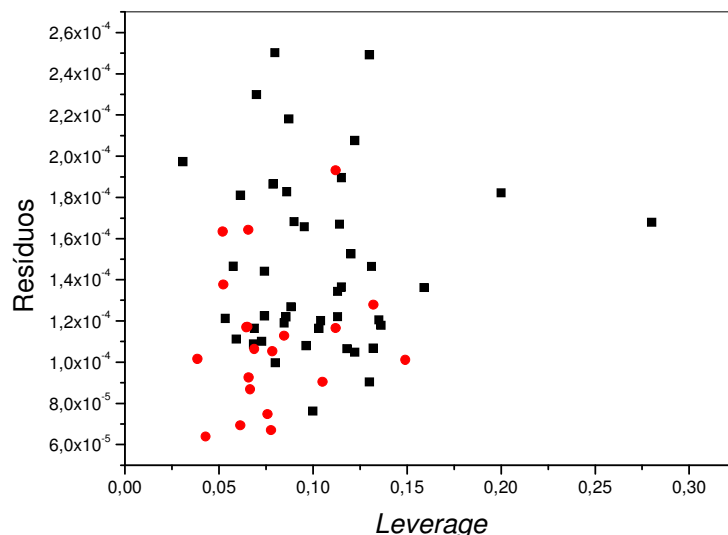


Figura 15. Gráfico de variância residual versus *leverage* pra os espectros sem pré-tratamento. Misturas do conjunto de calibração ■. Misturas do conjunto de previsão ●.

Com o auxílio da Equação II é possível calcular o valor que determina se existe alguma amostra anômala em um determinado conjunto [80].

$$h = \frac{3K}{n} \quad (\text{II})$$

onde h é o valor máximo de *leverage* aceitável para a normalidade de uma determinada amostra, K é o número de componentes principais sugerido pela análise de PCA e n é o número de amostras.

Para a análise da variância residual pode-se considerar que os resíduos de Student seguem uma distribuição normal e, assim, é aplicado um teste t como indicativo, para verificar se a amostra está ou não dentro da distribuição com um nível de confiança de 95%. Como esses resíduos são definidos em unidades de desvio padrão, os valores superiores a $\pm 2,5$ são considerados altos sob as condições usuais da estatística indicando que a amostra possa ser anômala [80].

Para 5 componentes principais e 63 amostras, o valor de h é 0,24. Através da Figura 15 é possível ver que uma das amostras se encontra acima desse valor,

indicando se tratar de um espectro de uma mistura gasosa que se diferencia das demais. Porém, os valores de resíduos apontados no gráfico são inferiores a 3×10^{-4} , assim optou-se por não remover nenhuma amostra do modelo.

4.1.2.2. Análise Multivariada

Para desenvolver os modelos de calibração multivariada foi utilizado o método PLS-1, através do qual é possível obter calibrações individuais para cada gás contidos nas misturas gasosas do conjunto de calibração. Para isso, foi necessário determinar as concentrações de cada espécie gasosa presentes nas misturas sintéticas através da cromatografia gasosa, considerada a técnica padrão para este tipo de determinação.

4.1.2.2.1. Determinação das concentrações dos gases nas misturas por cromatografia gasosa

A Figura 16 apresenta um cromatograma típico referente a uma das 63 misturas do conjunto de misturas gasosas, para a qual a concentração de metano é 87,5% (v/v), etano é 5,0% (v/v), propano 4,7% (v/v) e butano 2,8% (v/v).

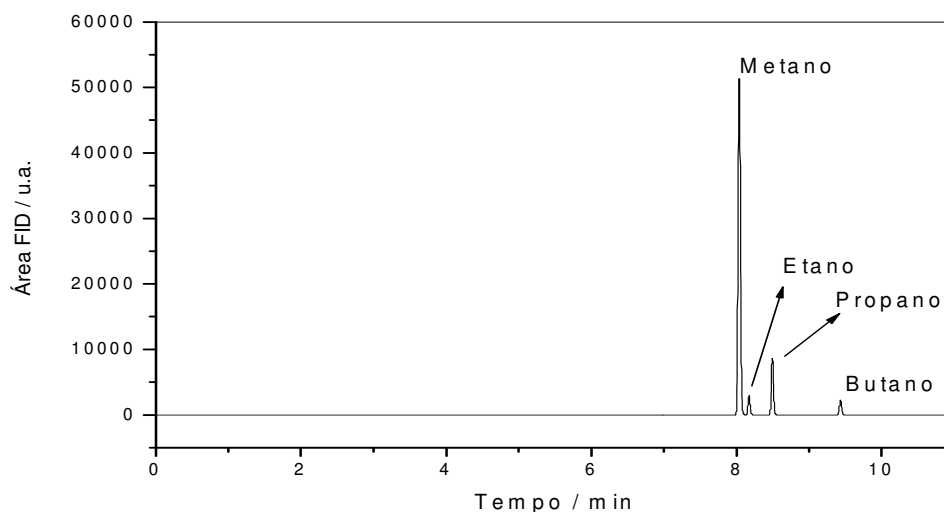


Figura 16. Cromatograma da mistura gasosa n°. 3 (Tabela 3, pg 28) utilizada para a construção da curva de calibração cromatográfica. Concentração de metano em 87,5% (v/v), etano 5,0% (v/v), propano 4,7% (v/v) e butano 2,8% (v/v).

Foram construídas curvas analíticas individuais para os quatro gases,

através das áreas dos picos apresentadas pelo detector FID, variando com a concentração do gás puro. As equações das regressões obtidas são mostradas na Tabela 10.

Tabela 10. Curvas analíticas para os gases metano, etano, propano e butano, determinadas por cromatografia gasosa (A = área cromatográfica; C = concentração).

Gás	Equação	Coeficiente de Correlação
Metano	$A = 3194 + 1203C$ (% (v/v))	0,9991
Etano	$A = 137 + 2375C$ (% (v/v))	0,9999
Propano	$A = 54 + 3521C$ (% (v/v))	0,9998
Butano	$A = 44 + 4038C$ (% (v/v))	0,9998

4.1.2.2.2. Modelos Quimiométricos

Dentre o total de 63 amostras, 43 foram empregadas para a construção dos modelos de calibração multivariados empregando PLS-1. Os valores de concentração dos gases obtidos por cromatografia gasosa foram utilizados como valores de referência.

Foram construídos modelos de calibração utilizando a faixa espectral completa e modelos empregando regiões espectrais previamente selecionadas. Estas regiões foram escolhidas com base nas bandas de absorção, removendo as regiões sem informações (linha de base) e regiões com alto nível de ruído. Assim, foram utilizadas as regiões compreendidas entre 2160 e 2450 nm e entre 2160 e 2555 nm. A região entre 2555 e 3000 nm foi excluída por não possuir informações relevantes para a previsão dos gases nas misturas, já que não é observado nenhum padrão de absorção pelos gases das misturas, além da presença de grande quantidade de ruído.

Os modelos foram construídos a partir de espectros sem tratamento e pré-tratados por correção de linha de base (Figura 17 A) e cálculos de primeira derivada (Figura 17 B).

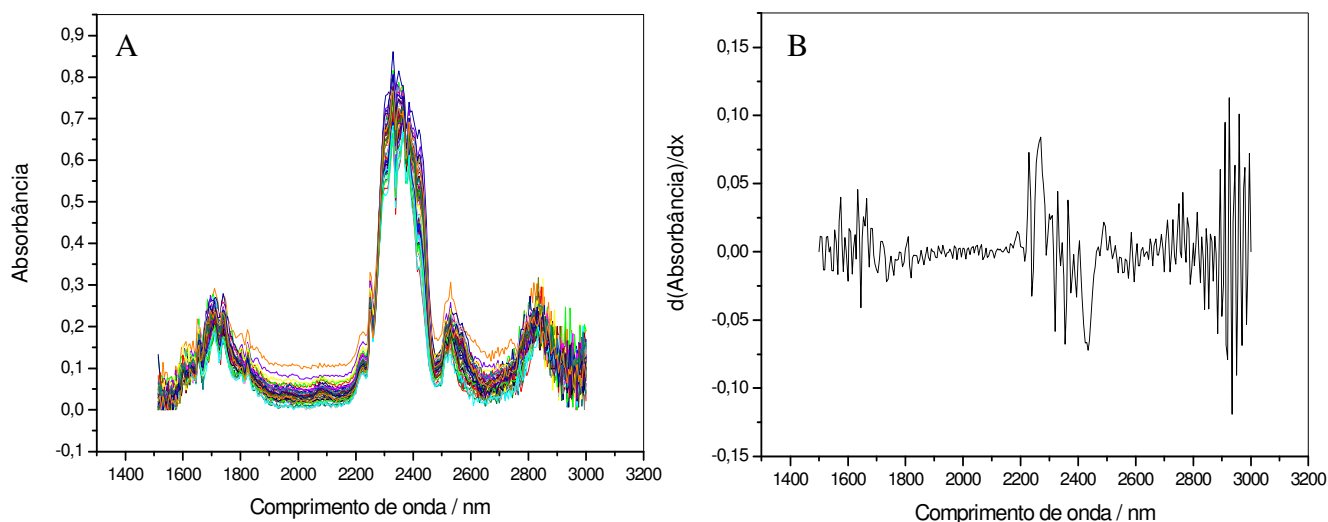


Figura 17. Espectros com correção de linha de base das 63 misturas contendo metano, etano, propano e butano (A). Espectro com tratamento de primeira derivada (B).

Como os espectros mostrados na Figura 13 (sem pré-tratamento) apresentam uma grande variação da linha de base, característica esta observada comumente em espectrofotômetros de feixe simples, foi realizado neste conjunto o pré-tratamento de ajuste da linha de base. A correção de linha de base é amplamente utilizada em dados espectroscópicos, para a qual, é subtraído de todos os dados o menor valor de intensidade dos espectros. Como resultado, o valor mínimo dos dados aproxima-se de zero para a maioria dos espectros [79].

A Figura 17 B apresenta a utilização do cálculo de primeira derivada, que além de corrigir variações na linha de base, permite uma melhor definição de cada posição de máximo da banda de absorção. Em contraposição, este processo pode amplificar o valor de ruído presente originalmente nos espectros [79].

Para a construção dos modelos de calibração, foi utilizada a validação cruzada, na qual uma amostra é retirada do conjunto e o modelo é construído com as amostras restantes. O parâmetro de interesse da amostra que foi retirada do conjunto de calibração é então previsto e por comparação com o valor esperado é calculado o erro. Todas as amostras passam por este processo até a obtenção do menor valor de erro. Posteriormente, é calculada a raiz quadrada média dos erros

médios quadráticos de previsão por validação cruzada (RMSECV). Este valor indica a exatidão do modelo construído.

Para avaliar a robustez dos modelos de calibração construídos, os mesmos foram usados para prever as concentrações dos gases nas misturas do conjunto de previsão. A capacidade de previsão do modelo pode ser avaliada com base no erro médio quadrático de previsão (RMSEP) calculado de acordo com a equação III [76].

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{c}_i - c_i)^2}{n}} \quad (III)$$

onde $\sum_{i=1}^n (\hat{c}_i - c_i)^2$ equivale a soma dos quadrados dos erros de previsão ($\hat{c}_i$ é a concentração da amostra e c_i é a concentração da amostra prevista pelo modelo quimiométrico) e n é o número de amostras. O valor de RMSECV foi calculado da mesma forma durante a construção dos modelos de calibração.

A Tabela 11 mostra os dados de RMSECV, RMSEP, coeficiente de correlação, linear e angular para os modelos construídos. O Modelo 1a utiliza toda a faixa espectral sem pré-tratamento; o Modelo 2a utiliza a mesma faixa com ajuste de linha de base; o Modelo 3a utiliza os espectros com ajuste de linha de base e cálculo de primeira derivada; o Modelo 4a utiliza a região entre 2160 e 2555 nm com ajuste de linha de base; o Modelo 5a utiliza a região entre 2160 e 2450 nm com ajuste de linha de base, o Modelo 6a utiliza a região entre 2160 e 2555 nm com ajuste de linha de base e cálculo de primeira derivada.

Tabela 11. Resultados obtidos para os modelos de calibração e previsão das misturas sintéticas de metano, etano, propano e butano. Parâmetros RMSECV e RMSEP (erros médios quadráticos para calibração e previsão), coeficiente de correlação (Correl.), coeficiente linear (Linear) e o coeficiente angular (Ang.). Espectros obtidos utilizando a célula de múltiplas reflexões.

MODELOS DE CALIBRAÇÃO E PREVISÃO								
METANO								
Modelo	CALIBRAÇÃO				PREVISÃO			
	RMSECV %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSEP %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.
1ª.Sem tratamento	2,26	0,9569	7,4150	0,9094	2,10	0,9533	7,5455	0,9133
2ª.Ajuste da linha de base	2,28	0,9562	6,6546	0,9191	2,22	0,9475	8,1221	0,9061
3ª.Linha de base/1ª der.	2,30	0,9570	10,788	0,8671	1,89	0,9622	7,2975	0,9113
4ª.2160-2555 nm/L.B.*	2,10	0,9630	5,3782	0,9344	1,83	0,9649	5,7786	0,9338
5ª.2160-2450 nm/ L. B.	1,97	0,9675	4,7035	0,9426	1,86	0,9636	3,9146	0,9543
6ª.2160-2555 nm /L.B./1ª der.**	1,88	0,9704	5,6415	0,9311	1,80	0,9659	3,7347	0,9560
ETANO								
	CALIBRAÇÃO				PREVISÃO			
	RMSECV %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSEP %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.
1ª.Sem tratamento	1,09	0,9869	0,7281	0,9395	0,75	0,9926	0,4400	0,9613
2ª.Ajuste da linha de base	1,30	0,9813	0,9177	0,9205	0,78	0,9922	0,4877	0,9507
3ª.Linha de base/1ª der.	1,74	0,9686	1,6087	0,8535	0,99	0,9874	0,7012	0,9426
4ª.2160-2555 nm/L.B.*	0,73	0,9938	0,1743	0,9839	0,72	0,9928	0,2032	0,9751
5ª.2160-2450 nm/ L. B.	0,83	0,9920	0,2100	0,9804	0,93	0,9887	0,3388	0,9470
6ª.2160-2555 nm /L.B./1ª der.**	1,09	0,9863	0,4146	0,9617	0,85	0,9905	0,4953	0,9538
PROPANO								
	CALIBRAÇÃO				PREVISÃO			
	RMSECV %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSEP %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.
1ª.Sem tratamento	1,31	0,7095	1,7290	0,5212	0,89	0,7515	1,3125	0,6228
2ª.Ajuste da linha de base	1,24	0,7430	1,5716	0,5681	0,91	0,7437	1,3395	0,6316
3ª.Linha de base/1ª der.	1,48	0,6092	2,0782	0,4147	0,94	0,7358	1,332	0,6517
4ª.2160-2555 nm/L.B.*	0,54	0,9576	0,4523	0,8791	0,50	0,9335	0,0817	0,9675
5ª.2160-2450 nm/ L. B.	1,07	0,8202	1,0493	0,7254	0,98	0,7817	0,8534	0,8398
6ª.2160-2555 nm /L.B./1ª der.**	0,72	0,9222	0,6260	0,8319	0,60	0,9072	0,4163	0,9185
BUTANO								
	CALIBRAÇÃO				PREVISÃO			
	RMSECV %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSEP %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.
1ª.Sem tratamento	0,99	0,4131	1,4911	0,2775	0,99	0,5720	1,1871	0,3150
2ª.Ajuste da linha de base	0,99	0,4310	1,4322	0,3099	0,99	0,5674	1,1857	0,3302
3ª.Linha de base/1ª der.	1,31	-0,2317	2,3604	-0,1270	1,08	0,4035	1,6343	0,2059
4ª.2160-2555 nm/L.B.*	0,44	0,9104	0,4722	0,7719	0,53	0,9121	0,6698	0,6605
5ª.2160-2450 nm/ L. B.	0,91	0,5036	1,4473	0,2971	0,96	0,6512	1,4638	0,2341
6ª.2160-2555 nm /L.B./1ª der.**	0,64	0,7921	0,7882	0,6214	0,78	0,7907	0,8848	0,4765

*L.B. – Tratamento de ajuste de linha de base,

** 1ª. der. – Cálculo de primeira derivada.

Os valores indicados em vermelho na Tabela 11 para RMSECV ou RMSEP são estatisticamente semelhantes com 95% de confiança ao menor valor deste

parâmetro dentre os modelos, de acordo com o Teste de Fischer (teste F), que compara o valor obtido pela equação IV com um valor de F tabelado (F_t) e é dependente do número de graus de liberdade [81].

$$F_{c(v_1, v_2)} = \frac{RMSECV(P)_1^2}{RMSECV(P)_2^2} \quad (IV)$$

onde v é o número de graus de liberdade ($v = n$; onde n equivale ao número de amostras) para os modelos 1 e 2, $RMSECV(P)_1$ é o erro médio quadrático de validação cruzada ou previsão do modelo menos exato e $RMSECV(P)_2$ é o erro médio quadrático de validação cruzada ou previsão do modelo mais exato, ou seja, o menor valor encontrado para esse parâmetro entre os modelos.

Para determinar se os erros são semelhantes entre si é necessário que o valor de F calculado (F_c) seja menor que o valor de F_t . Para o conjunto de calibração o número de graus de liberdade corresponde a 43, assim, o valor de F_t é 1,693 e para o conjunto de previsão contendo 20 misturas, este valor é 2,124 [81].

De acordo com a Tabela 11, foram encontrados valores de RMSECV variando entre 1,88 e 2,30% durante a calibração do gás metano, sendo o resultado de todos os modelos estatisticamente semelhantes com 95% de confiança. O mesmo ocorreu para os valores de RMSEP na etapa da previsão, cujo menor valor obtido foi 1,80%, para o Modelo 6a que utiliza a região espectral entre 2160 e 2555 nm e pré-tratamento de linha de base e cálculo de primeira derivada. São observados valores de correlação acima de 0,95 para as etapas de calibração e previsão, indicando que o modelo construído está bem ajustado ao conjunto de amostras.

Para o gás etano, os melhores modelos na calibração foram os que utilizaram as regiões espectrais entre 2160 e 2555 nm e entre 2160 e 2450 nm, correspondentes a banda de combinação. Na previsão, todos os resultados são

estatisticamente semelhantes com 95% de confiança. Para o parâmetro de coeficiente de correlação, foram obtidos valores mínimos de 0,98.

Para os gases propano e butano, a modelagem que apresentou melhores resultados foi obtida através da região espectral entre 2160 e 2555 nm e ajuste de linha de base, com valores de RMSEP de 0,50 e 0,53%, respectivamente. Para esse modelo, a correlação obtida para o propano foi 0,93 na etapa da previsão, sendo 0,91 o valor de correlação para o butano. Para os dois gases, esse modelo é estatisticamente semelhante ao modelo utilizando a mesma região espectral, com ajuste de linha de base e cálculo de primeira derivada (Modelo 6a) para a previsão.

De modo geral, o Modelo 4a, obtido através da região entre 2160 e 2555 nm, com ajuste de linha de base, demonstrou os melhores resultados para a calibração e previsão dos quatro gases, indicando que a região da banda de combinação é a que apresenta os comprimentos de onda com maior relevância em informações sobre os hidrocarbonetos gasosos. Pode-se observar que, o Modelo 5a que utiliza a região entre 2160 e 2450 nm e ajuste de linha de base, apresentou resultados inferiores ao primeiro, indicando que a região entre 2450 e 2555 nm, um pouco superior ao valor indicado na literatura como sendo o final da região NIR (2500 nm), ainda apresenta informações importantes sobre a mistura gasosa (Figura 18).

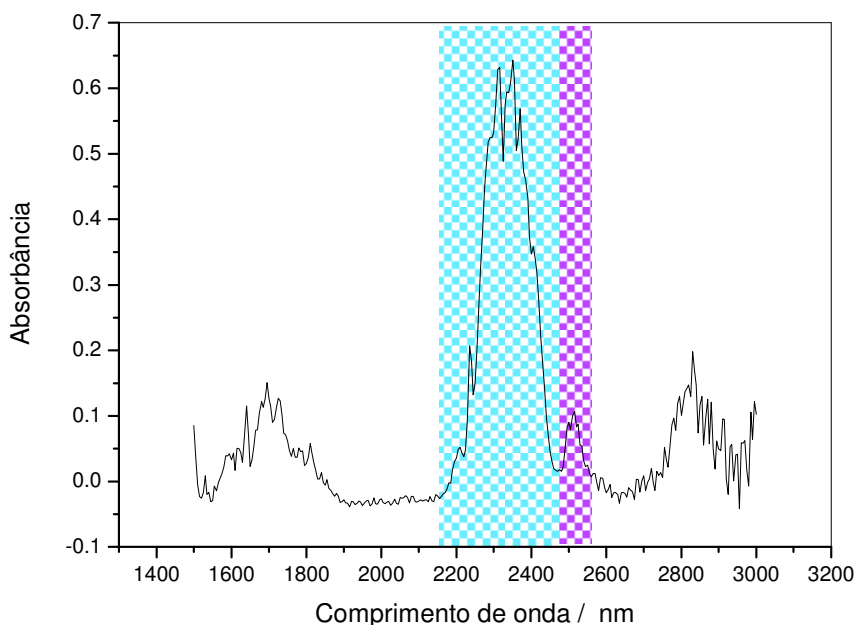


Figura 18. Regiões usadas para construção de modelos de calibração. 2160 a 2450 nm , 2450 a 2555 nm .

4.2. PARTE 2 – CÉLULA DE MEDIDA DE CAMINHO ÓPTICO FIXO

Os resultados anteriores demonstram a possibilidade de utilizar a espectroscopia NIR na determinação de hidrocarbonetos gasosos em misturas com concentrações semelhantes àsquelas encontradas no gás natural. Como base nestes resultados, optou-se por construir um novo espectrofotômetro utilizando células de medida de menor volume e caminho óptico fixo, visando tornar o equipamento mais robusto, de fácil operação e tornando possível a sua aplicação em linha de processamento de gás natural.

4.2.1. Calibração do Espectrofotômetro

Para a construção do espectrofotômetro NIR foi empregado um filtro óptico acústico sintonizável para selecionar o comprimento de onda na faixa espectral de 1500 a 2650 nm, empregando radiofrequência entre 91 e 49 MHz, respectivamente. Não foram utilizados comprimentos de onda acima de 2650 nm devido ao próprio limite do AOTF e também por não ter sido observado informações relevantes nessa região espectral no estudo anterior.

Devido à relação entre o comprimento de onda (nm) e a frequência aplicada no AOTF (MHz) não ser linear [82], foi necessário realizar uma calibração do monocromador. Este procedimento foi realizado com auxílio de uma lâmpada de vapor de Hg, a qual substituiu a fonte de radiação (lâmpada de tungstênio). A Figura 19 apresenta os espectros para a lâmpada de mercúrio entre 1500 e 2400 nm. Estes espectros foram obtidos em diferentes resoluções do AOTF (0,05; 0,10; 0,15; 0,20 e 0,30 MHz). Estas diferentes resoluções foram empregadas no intuito de verificar qual valor apresentava resolução entre as linhas de emissão, sem que houvesse um aumento desnecessário no tempo de varredura. Foi observado que ocorre uma diminuição nos valores de emissão, à medida que a resolução diminui, isto fica mais evidente comparando-se as raias 2 e 3 próximas a 80 MHz. O valor de emissão diminuiu aproximadamente 20 u.a. quando a resolução foi alterada de 0,05 para 0,15 MHz, entretanto é possível identificar claramente as duas linhas localizadas nas proximidades de 80 MHz. Quando a resolução aumenta para 0,20 MHz estes picos de emissão começam a se sobrepor tendendo a formar uma única linha para 0,30 MHz de resolução (Figura 19 F).

Os espectros obtidos mostram seis máximos de emissão os quais são correspondentes aos valores de comprimento de onda (nm) mostrados na Tabela 12.

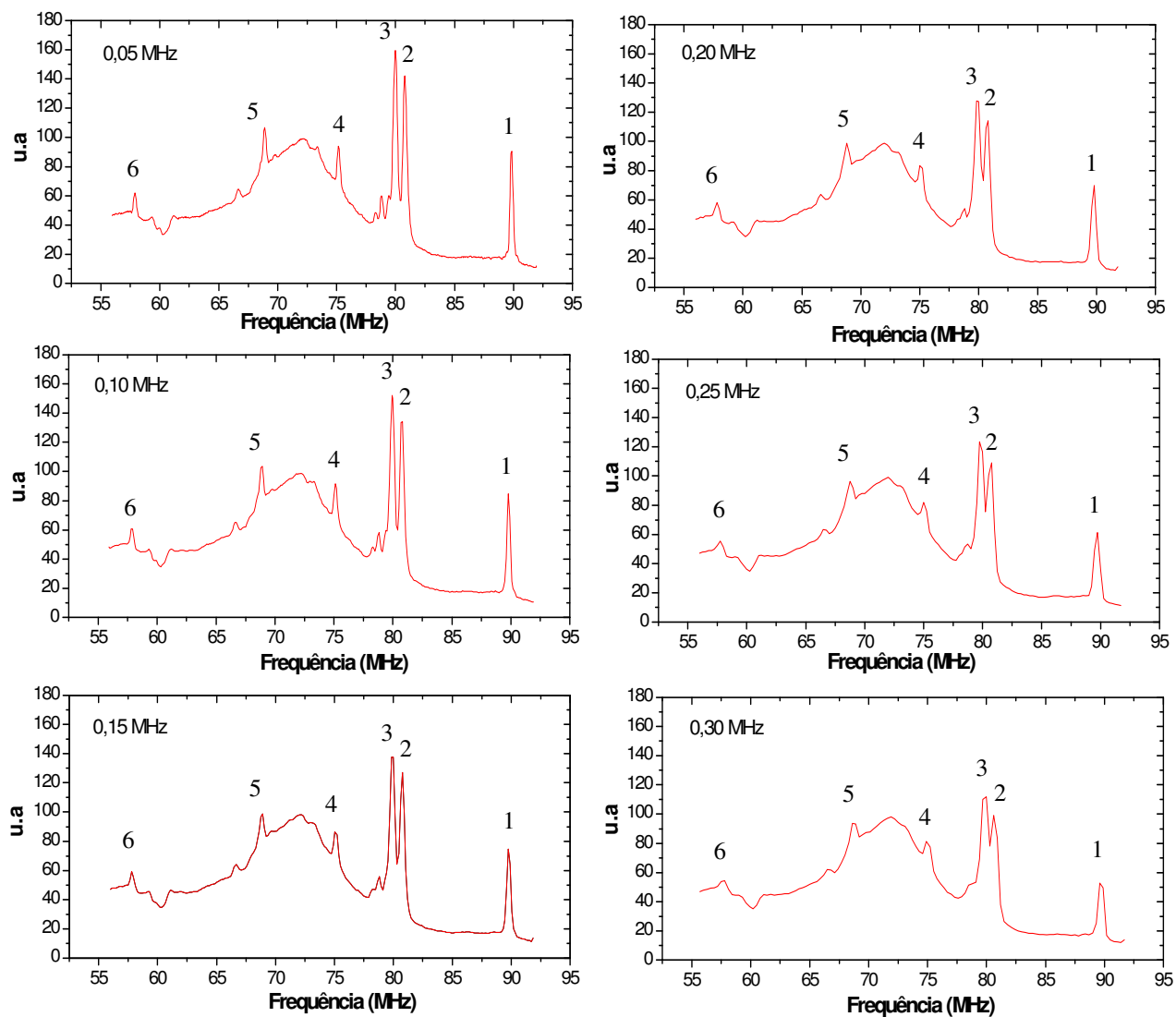
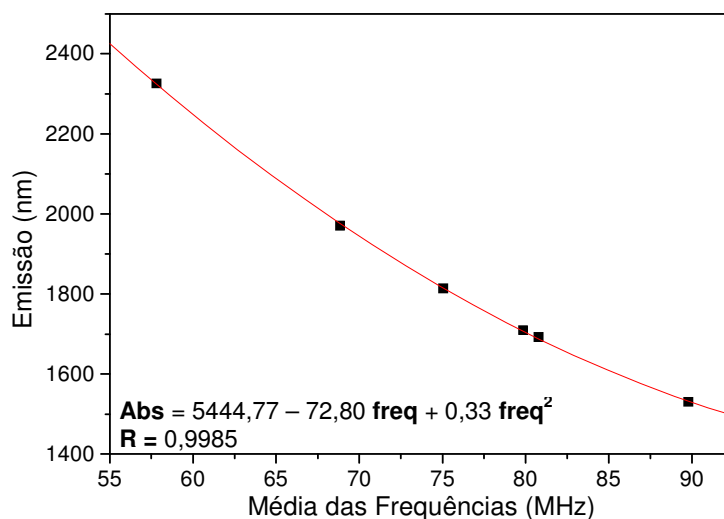


Figura 19. Espectros de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio obtidos em diferentes valores de resolução do AOTF: (A) 0,05; (B) 0,10; (C) 0,15; (D) 0,20; (E) 0,25 e (F) 0,30 MHz, empregando o espectrofotômetro construído no laboratório.

Tabela 12. Bandas de emissão da lâmpada de vapor de mercúrio, na faixa espectral de 1500 a 2500 nm.

Bandas de Emissão da Lâmpada de Mercúrio (nm) [83]	Resoluções do Equipamento (MHz)						Média dos valores de frequência (MHz)
	0,05	0,1	0,15	0,20	0,25	0,30	
	Valores de Frequências (MHz)						
1ª raia (1529,99)	89,85	89,80	89,75	89,80	89,75	89,60	89,80
2ª raia (1691,92)	80,80	80,80	80,75	80,80	80,75	80,60	80,80
3ª raia (1709,61)	80,00	79,90	79,85	79,80	79,75	80,00	79,90
4ª raia (1813,53)	75,15	75,10	75,05	75,00	75,00	74,90	75,00
5ª raia (1970,55)	68,90	68,90	68,90	68,80	68,75	68,90	68,90
6ª raia (2325,90)	57,90	57,80	57,80	57,80	57,75	57,80	57,80

A partir dos valores médios de RF foi obtida a curva que permite correlacionar os valores de comprimento de onda com os valores de RF aplicados no AOTF. Os valores médios foram empregados uma vez que os desvios encontrados foram da mesma ordem de grandeza da menor resolução utilizada. A curva de calibração é mostrada na Figura 20 onde se observa uma excelente correlação entre os comprimentos de onda (nm) e os valores de RF quando a equação de ajuste é o polinômio de segunda ordem.

**Figura 20.** Relação de calibração entre a radiofrequência (MHz) e o comprimento de onda (nm) para os valores médios de resolução.

Assim, observa-se que é possível utilizar resoluções entre 0,05 a 0,20 MHz sem perda de definição dos espectros. Entretanto, o tempo de obtenção do espectro varia de 10 a 40 segundos, respectivamente. Desta forma, foi selecionada a resolução de 0,15 MHz para estudos futuros, o que representa um tempo de aquisição de 42 segundos por espectro.

4.2.2. Células de Medida

No estudo anterior, utilizando caminho óptico de 28,8 metros e concentração de gases no interior da célula de múltiplas reflexões em 2,5%, foram obtidos valores de absorbância próximos a 0,8. Para o novo estudo, devido a diminuição do caminho óptico, optou-se por trabalhar com a célula de medida totalmente preenchida com as misturas gasosas e não mais com diluição com nitrogênio. Assim, para obter valores de absorbância próximo ao anterior, deveria-se trabalhar com caminhos ópticos em torno de 720 mm.

Foram utilizadas células de medida de diferentes caminhos ópticos, constituídas por módulos cilíndricos de alumínio de 180 mm de comprimento cada. Nestes estudos, foram utilizados dois ou três módulos, resultando em caminhos ópticos de 360 e 540 mm, respectivamente. Não se utilizou um maior número de módulos para aumentar o caminho óptico devido à complexidade no alinhamento do feixe óptico no instrumento.

Para a entrada e saída de gás na célula, foram adaptadas válvulas tipo esfera (válvula macho) de fácil e rápida manipulação. Foram utilizadas janelas de vidro de borossilicato por ser um material de baixo custo, substituindo os materiais comumente utilizados no NIR, como o KBr de custo mais elevado. O manômetro acoplado permite o controle da pressão interna da célula.

Na espectroscopia NIR é importante o controle da temperatura na qual os espectros são obtidos. Neste estudo, optou-se pelo controle da temperatura do ambiente, através do uso de um aparelho de ar condicionado, deste modo, a temperatura foi mantida entre 21 e 23°C durante todos os experimentos.

4.2.3. Introdução de Gases e Preparo de Misturas Gasosas

Foram utilizadas diferentes maneiras de preparo de misturas gasosas na célula de medida.

Em um primeiro momento, foi feita a injeção dos gases na célula de medida já contendo gás nitrogênio, usado durante o procedimento de limpeza. Neste caso, a célula é, inicialmente, preenchida com N_2 a pressão ambiente. Após a introdução do hidrocarboneto gasoso, ocorria um aumento da pressão interna da célula, havendo situações em que a quantidade de gás no interior da célula poderia dobrar. Como são injetados diferentes volumes, a pressão final no interior da célula variaria em função da mistura. Para análises quantitativas é desejável manter o controle da pressão total, para que somente a concentração varie. Para manter a pressão total inalterada, optou-se por retirar volumes de nitrogênio através da seringa e, posteriormente, injetar o mesmo volume do hidrocarboneto gasoso em estudo, mantendo, desta forma, a mesma pressão no interior da célula durante as medidas.

Como alternativa, pode-se utilizar a injeção dos gases na ausência de nitrogênio, retirado com auxílio de bomba de vácuo. A desvantagem desse método é a demanda de tempo e trabalho de operação para a injeção de mais de um gás puro na célula ou para a injeção de grandes volumes, uma vez que o maior volume para injeção dos gases em estudo fica limitado a seringa de 100 mL.

Para o preparo de misturas de quatro componentes, a melhor alternativa encontrada foi a utilização de fluxímetros, de forma que a célula de medida é preenchida com uma mistura gasosa previamente preparada. Os fluxímetros possuem uma escala de vazão determinada pelo uso de esferas constituídas por diferentes materiais (diferentes massas) e pelos diâmetros dos tubos. Cada fluxímetro foi calibrado previamente com auxílio de bolômetros.

O princípio do funcionamento de um bolômetro é baseado no tempo gasto para um determinado gás atravessar o volume especificado pelo instrumento, para

isso é controlado o tempo de ascensão de uma bolha de sabão através do mesmo, impelida pelo gás em estudo.

As equações obtidas na calibração dos fluxímetros são mostradas na Tabela 13. Para o gás metano foi utilizada esfera de aço inoxidável, assim o fluxímetro apresentou vazão entre 287 e 2042 mL min⁻¹. Para o gás etano, a esfera utilizada foi feita em carbeto de tungstênio permitindo o uso de vazões entre 42 e 593 mL min⁻¹. Para o gás propano, a esfera utilizada foi feita de safira sintética com vazão entre 13 e 222 mL min⁻¹. Finalmente, para o gás butano foi utilizada esfera de vidro com vazão variando entre 1,7 e 76 mL min⁻¹.

Tabela 13. Resultados para a calibração dos fluxímetros controladores da vazão dos gases metano, etano, propano e butano (V = vazão de gás (mL min⁻¹); E = escala do fluxímetro).

Gás	Equação	Coeficiente de Correlação
Metano	$V = 167 + 16E$	0,9972
Etano	$V = 20 + 1,6E + 0,03E^2 - 1 \times 10^{-4}E^3$	0,9989
Propano	$V = 7,9 + 0,4E + 0,01E^2 - 4 \times 10^{-5}E^3$	0,9999
Butano	$V = 0,7 + 0,1E + 0,006E^2 - 2 \times 10^{-5}E^3$	0,9990

Após a calibração dos fluxímetros, os cilindros onde estavam acondicionados os hidrocarbonetos gasosos foram conectados a estes com auxílio de mangueiras de polietileno, e destes a um misturador de latão, para posteriormente a mistura gasosa resultante ser conduzida à célula de medida, através de válvulas. A célula de medida foi totalmente lavada e preenchida com cada mistura em estudo antes de iniciar a obtenção dos espectros.

4.2.4. Estudo do Tempo de Preenchimento da Célula de Medida

Para o estudo do tempo de preenchimento da célula de medida foram obtidos espectros de uma mistura de metano 75% (v/v) em nitrogênio em diferentes tempos de lavagem da célula de medida de 540 mm de caminho óptico. Os valores de absorbância foram lidos no comprimento de onda correspondente a 2350 nm. Os espectros obtidos são mostrados na Figura 21. Nesta figura é

também mostrado o gráfico relacionando o valor máximo de absorbância em função do tempo de lavagem da célula. A vazão empregada neste estudo foi de 2346 mL min^{-1} .

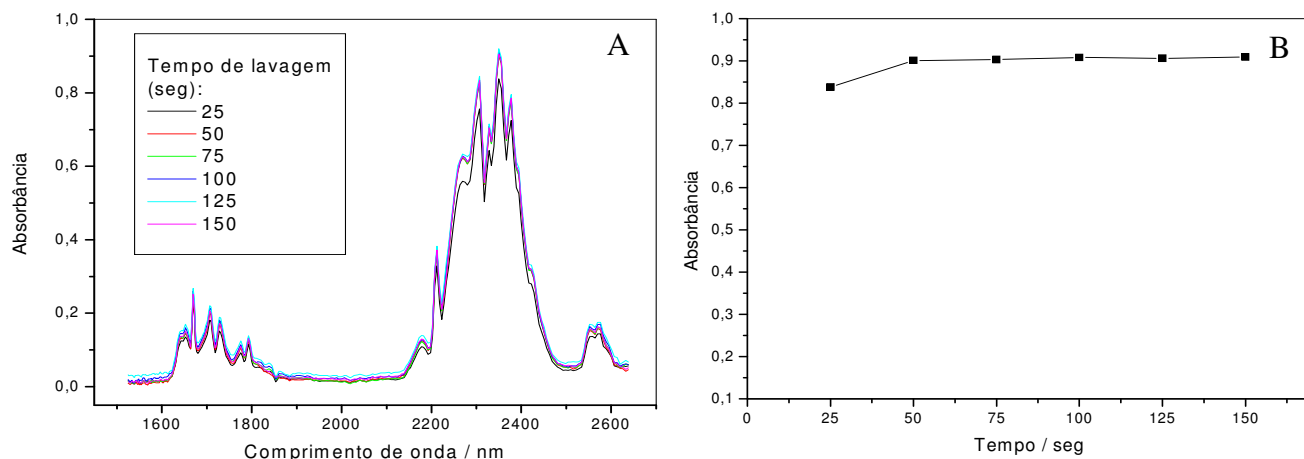


Figura 21. A) Espectros das misturas de metano 75% (v/v) em nitrogênio em diferentes tempos de lavagem da célula de medida, **B)** Gráfico apresentando o máximo de absorção do gás metano (2350 nm) em função do tempo de lavagem da célula de medida. Vazão de 2346 mL min^{-1} .

Através do gráfico da Figura 21 **B** é observado que a absorbância se torna constante após o período de 50 segundos de lavagem da célula de medida pela mistura de metano em nitrogênio. Deste modo, optou-se por utilizar o tempo de 1 minuto para o preenchimento da célula.

Este estudo revela também que, para o tempo total de 2,5 minutos, não é observada qualquer alteração do espectro, indicando que não há permeação de gases através da mangueira de polietileno, durante o período de tempo estudado. É conhecido que polietileno é permeável a muitas espécies gasosas, entretanto como o tubo de polietileno utilizado neste estudo possui paredes espessas não houve contaminação ou perda de componentes da mistura durante o período de estudo.

4.2.5. Regressões Lineares Univariadas e Limite de Detecção

Para o estudo inicial sobre o comportamento dos gases metano, etano, propano e butano, foram obtidas curvas analíticas individuais para cada gás. Os

espectros dos gases puros foram obtidos através da remoção do N₂ do interior da célula de medida, com auxílio da bomba de vácuo e injeção do hidrocarboneto através de seringas.

Utilizando a célula de medida de 360 mm de caminho óptico foram obtidos baixos valores de absorbância, o que poderia inviabilizar o emprego da análise multivariada. Por isso, optou-se por utilizar a célula de medida de maior caminho óptico (540 mm) e, conseqüentemente, aumentar o valor da absorbância para as espécies presentes em menor concentração, melhorando, por exemplo, a determinação de butano.

A Figura 22 apresenta as curvas analíticas com as equações relacionando a concentração de cada gás e absorbância máxima e também os coeficientes de correlação. Como sinal analítico tomou-se o maior valor de absorbância obtido em cada espectro. Sendo assim, para o metano o máximo de absorção verificado ocorreu em 2350 nm, para o etano e o butano o máximo observado foi em 2306 nm e para o propano foi em 2333 nm.

Para avaliar a repetibilidade na aquisição dos dados analíticos, as misturas de metano foram preparadas em duplicata, os espectros são mostrados na Figura 22 e a curva analítica é mostrada na Figura 22 **A**. Os desvios encontrados são apresentados na forma de barra de erros nesta mesma figura, estes são da ordem de $3 \cdot 10^{-3}$ unidades de absorbância, demonstrando uma boa repetibilidade entre os espectros para esse gás.

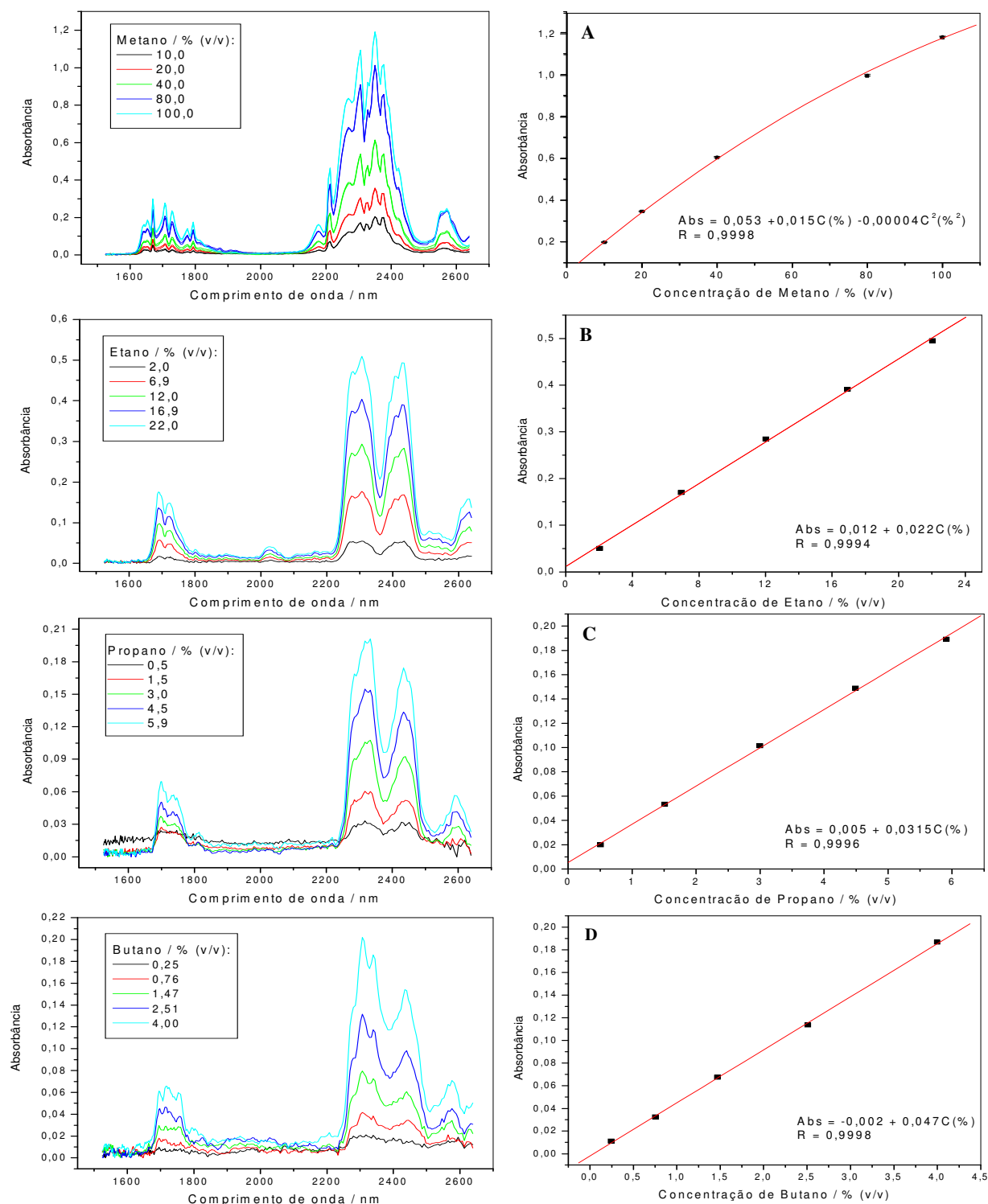


Figura 22. Espectros dos gases em diferentes concentrações (540 mm de caminho óptico) e as correspondentes curvas analíticas, mostrando as regressões. Abs valor de absorvância, C concentração em % (v/v) e R coeficiente de correlação. A) metano, B) etano, C) propano e D) butano.

Através da análise das curvas analíticas, é observado, que o melhor ajuste para o gás metano é a regressão polinomial de segunda ordem, com coeficiente de correlação de 0,9998. O comportamento não linear de gases, apesar de não esperado, é conhecido e já foi relatado em literatura por Nielsen e colaboradores [84] quando apresentaram desvios da Lei de Beer para vários gases analisados por espectrofotometria no infravermelho. Também é importante lembrar que, nesse estudo foi usada uma ampla faixa de concentração de metano, entre 10 e 100% (v/v), diferente dos demais gases, cujas faixas de concentração ficaram próximas aos valores encontrados nas especificações do gás natural.

Para os demais gases, as curvas analíticas apresentam uma relação linear entre a concentração dos gases e a intensidade de absorbância, com coeficientes de correlação superiores a 0,999.

Para a determinação dos limites de detecção e quantificação para os três gases em menor concentração nas misturas de hidrocarbonetos gasosos, etano, propano e butano, foram inicialmente obtidos 10 espectros do branco (célula de medida contendo somente nitrogênio), apresentados na Figura 23. Observa-se que o ruído do branco está compreendido entre 25 e -25 mA (miliabsorbância).

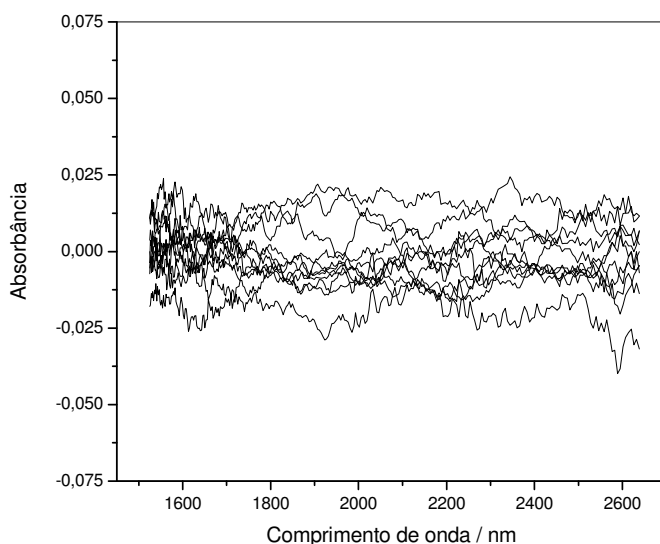


Figura 23. Dez espectros do branco (célula de medida de 540 mm de caminho óptico contendo somente nitrogênio a pressão ambiente), obtidos entre 1500 e 2650 nm.

A definição qualitativa mais aceita de limite de detecção é a da concentração ou da massa mínima de analito que pode ser detectada em um nível conhecido confiável. Para o cálculo do limite de detecção individual dos gases foi utilizada a Equação V [56].

$$LD = \frac{3s_{br}}{m} \quad (V)$$

onde LD representa ao limite de detecção, s_{br} é o desvio padrão do branco para o comprimento de onda de máxima absorção do gás e m é a inclinação da reta obtida através da regressão da curva analítica. A Tabela 14 apresenta os valores de comprimento de onda (λ) de máxima absorção para os gases etano, propano e butano, os valores de desvio do branco nesses comprimentos de onda, os coeficientes angulares das curvas analíticas (Figura 22) e os valores de limite de detecção e quantificação calculados.

Tabela 14. Valores de limite de detecção e limite de quantificação, inclinação da reta, desvio padrão do branco e comprimento de onda para os gases etano, propano e butano (c.o. = caminho óptico; LQ = limite de quantificação).

Gás (c.o. 540 mm)	$\lambda_{\text{máximo}}$ (nm)	s_{br}	m	LD (%(v/v)) $3s_{br}/m$	LQ (%(v/v)) $10s_{br}/m$
Etano	2306	0,01	0,022	1,4	4,5
Propano	2333	0,01	0,032	0,94	3,1
Butano	2306	0,01	0,047	0,64	2,1

Os teores dos hidrocarbonetos presentes no gás natural, segundo as normas, indicam o valor máximo de 10%, 3% e 1,5% para etano, propano e butano, respectivamente. Deste modo, o limite de detecção encontrado para etano é aproximadamente 7 vezes inferior à sua concentração máxima permitida, enquanto que, para os outros dois gases o limite de detecção é aproximadamente 3 vezes inferior.

4.2.6. Análises Multivariadas das Misturas Gasosas

Para o tratamento qualitativo e quantitativo dos dados adquiridos foi realizada a análise exploratória e foram construídos modelos por calibração multivariada.

4.2.6.1. Análise Exploratória

Foram obtidos, utilizando a célula de caminho de 540 mm, espectros de 39 misturas sintéticas do conjunto de calibração (Figura 24), de 13 misturas sintéticas do conjunto de previsão (Figura 24) e de 4 amostras certificadas (White Martins) em replicatas ($n=4$) apresentadas na Figura 25, totalizando 68 espectros. As misturas sintéticas foram preparadas através dos gases puros com auxílio de fluxímetros, nas quais a concentração variou entre 69,2 e 99,8% (v/v) para o metano, etano entre 1,8 e 21,3% (v/v), propano entre 0,9 e 7,0% (v/v) e butano entre 0,6 e 4,6% (v/v).

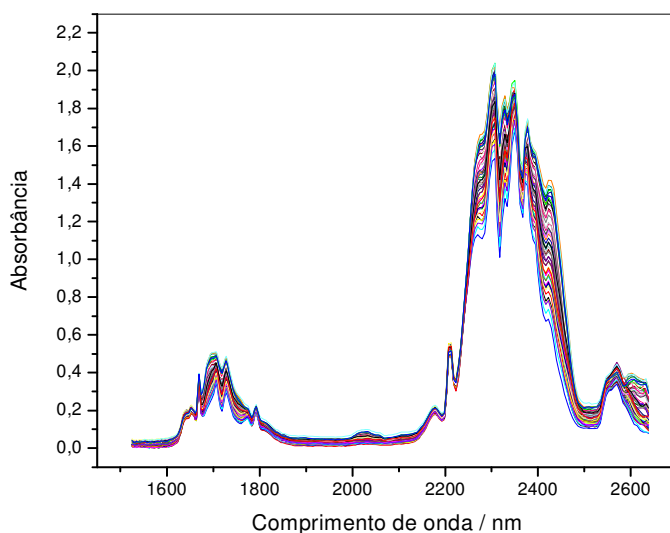


Figura 24. Espectros das misturas gasosas dos conjuntos de calibração e previsão sem pré-tratamento. Concentração de metano variando entre 69,22 e 99,8% (v/v), etano entre 1,8 e 21,3% (v/v), propano entre 0,9 e 7,0% (v/v) e butano entre 0,6 e 4,6% (v/v). Caminho óptico de 540 mm.

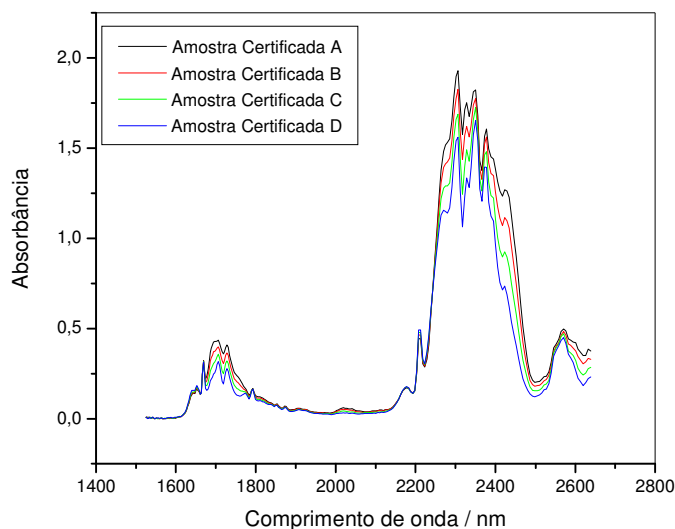


Figura 25. Espectros das misturas gasosas do conjunto de previsão externa (amostras certificadas) sem pré-tratamento. Concentrações dos gases são apresentadas na Tabela 8 (pg 39). Caminho óptico de 540 mm.

Na análise exploratória, após a aplicação da análise por PCA nas misturas gasosas, podem ser analisados os gráficos de *scores* que relacionam as componentes principais (Figura 26).

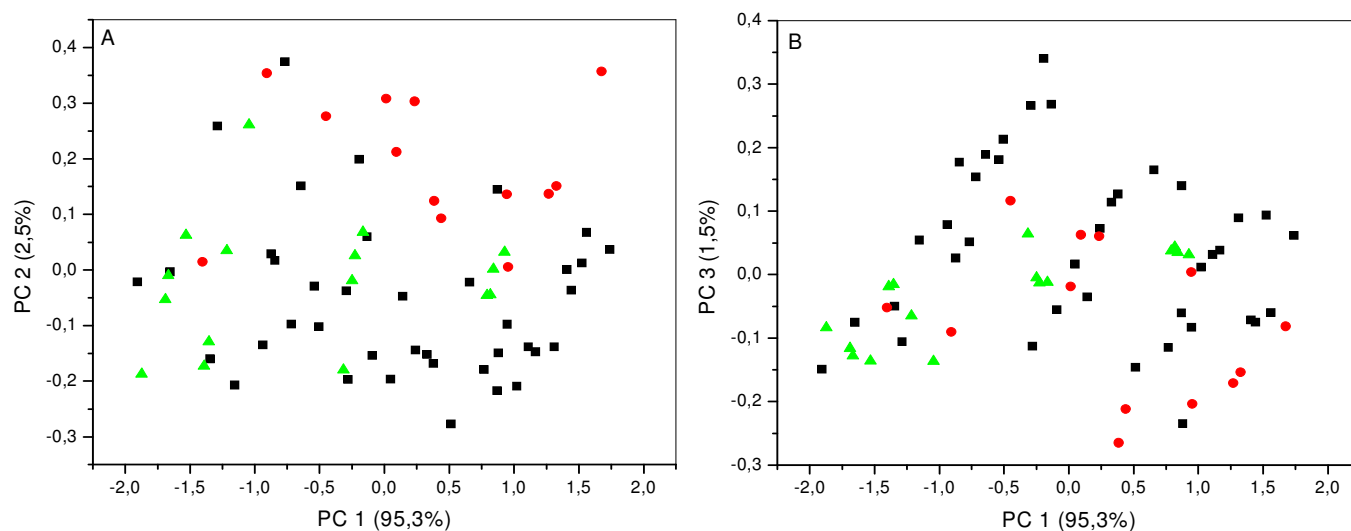


Figura 26. A) Gráfico de *scores* relacionando a primeira e a segunda componente principal, **B)** Gráfico de *scores* relacionando a primeira e a terceira componente principal, para os espectros sem pré-tratamento. ■ misturas do conjunto de calibração, ● misturas do conjunto de previsão, ▲ misturas do conjunto de previsão externa.

Para esse conjunto de dados é visto que são necessárias apenas três componentes principais para que 99,3% da variância espectral sejam explicadas.

Pela análise da distribuição das amostras nos gráficos, não são observados padrões comportamentais, ou seja, não se pode aferir diferença significativa entre grupos de misturas, indicando que as amostras preparadas no laboratório e as amostras certificadas apresentam o mesmo padrão espectral. Deste modo, é verificada a não ocorrência de erros instrumentais, químicos ou físicos durante o preparo das amostras sintéticas ou durante o procedimento de obtenção dos espectros que possam influenciar os resultados analíticos quantitativos.

A Figura 27 apresenta o gráfico relacionando variância residual e *leverage*.

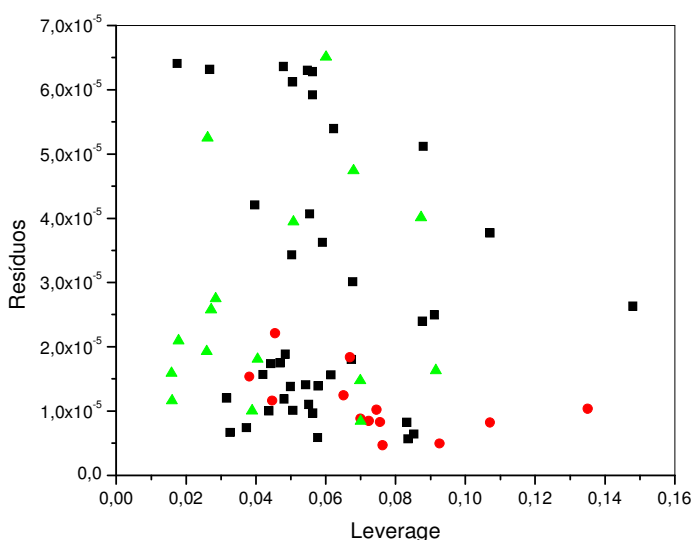


Figura 27. Gráfico relacionando *leverage* e resíduos para os espectros sem pré-tratamento, ■ misturas do conjunto de calibração, ● misturas do conjunto de previsão, ▲ misturas do conjunto de previsão externa.

Para o cálculo do valor limite de *leverage*, foram sugeridas 3 componentes principais, como pode ser observado através da Figura 26, e a somatória das misturas dos conjuntos estudados equivale a 68. Assim, o valor de h é 0,13, indicando que, duas amostras, uma do conjunto de calibração e outra do conjunto de previsão, possuem valores de *leverage* acima desse valor, ou seja, estas podem ser possíveis amostras anômalas, porém, os valores de resíduos se encontram abaixo de 3×10^{-5} . Deste modo, optou-se por não eliminar nenhuma amostra do conjunto.

Como os espectros mostram uma grande variação da linha de base, a análise exploratória por componentes principais foi aplicada para esse mesmo conjunto de espectros com o pré-tratamento de ajuste da linha de base e, posteriormente, os dados foram centrados na média (Figuras 28 e 29).

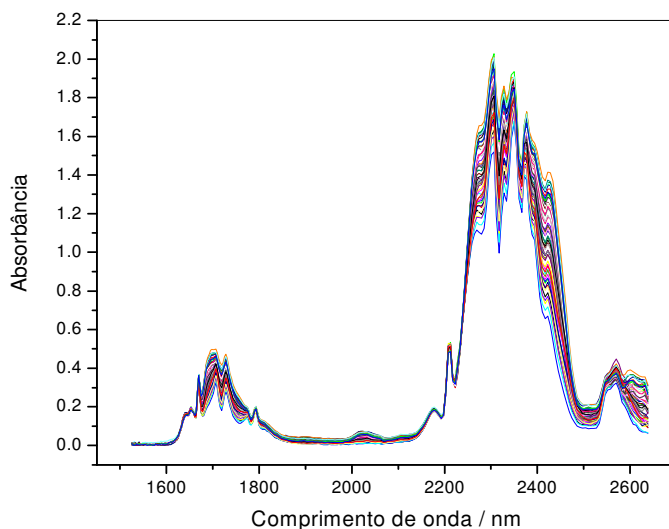


Figura 28. Espectros das misturas gasosas dos conjuntos de calibração e previsão com ajuste de linha de base. Concentração de metano variando entre 69,2 e 99,8% (v/v), etano entre 1,8 e 21,3% (v/v), propano entre 0,9 e 7,0% (v/v) e butano entre 0,6 e 4,6% (v/v). Caminho óptico de 540 mm.

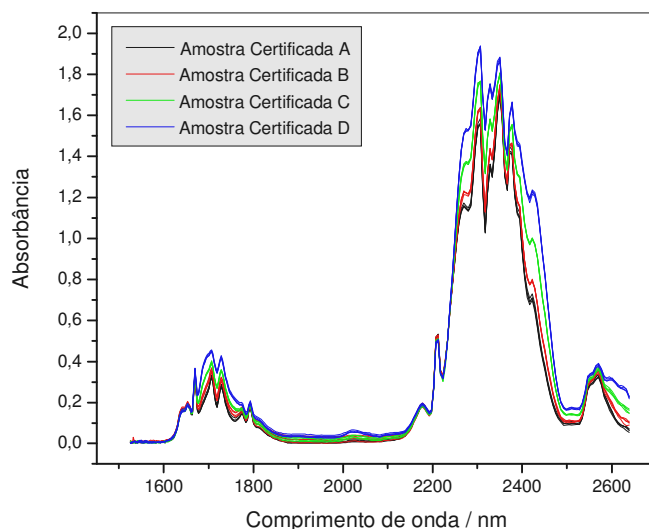


Figura 29. Espectros das misturas gasosas dos conjuntos de previsão externa (amostras certificadas) com ajuste de linha de base. Concentrações dos gases apresentadas na Tabela 6 (pg 36). Caminho óptico de 540 mm.

Nas Figuras 28 e 29, é observada uma menor variação da linha de base do conjunto de espectros quando comparado os espectros das Figuras 24 e 25, onde esta correção não foi aplicada.

A Figura 30 apresenta os gráficos de *scores* relacionando as componentes principais para o conjunto de dados apresentados na Figuras 29 e 30.

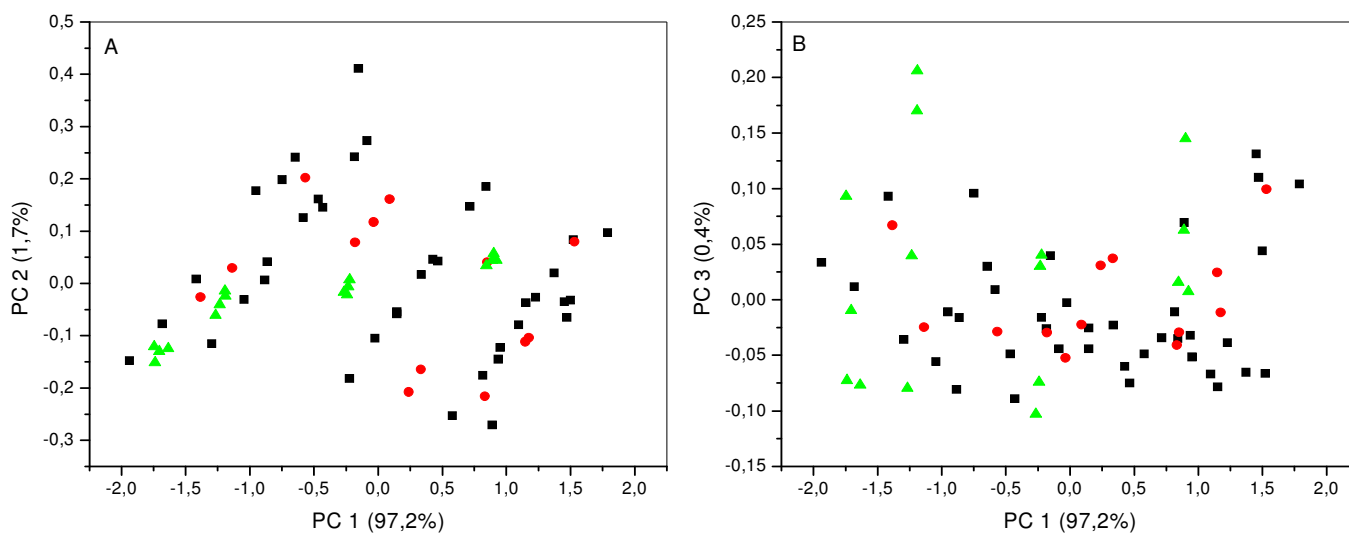


Figura 30. **A)** Gráfico de *scores* relacionando a primeira e a segunda componente principal, **B)** Gráfico de *scores* relacionando a primeira e a terceira componente principal, para os espectros com ajuste de linha de base. ■ misturas do conjunto de calibração, ● misturas do conjunto de previsão, ▲ misturas do conjunto de previsão externa.

Com o ajuste da linha de base nos espectros, é possível explicar 99% da variância espectral com apenas 2 componentes principais, sendo utilizadas 3 componentes principais no caso anterior. Assim como no estudo da PCA com os espectros sem pré-tratamento, também não é observada separação das misturas em grupos, mostrando que as amostras de calibração, previsão e previsão externa formam um conjunto homogêneo. No gráfico da Figura 30 **A** pode ser visto o agrupamento das quatro replicatas de cada uma das misturas certificadas, que não era observado no caso anterior, mostrando que ambas possuem as mesmas informações espectrais e que não houve variação instrumental ou outro tipo de erro no momento de aquisição dos espectros dessa mistura.

A Figura 31 apresenta a análise de *leverage* para o conjunto de espectros com o ajuste da linha de base.

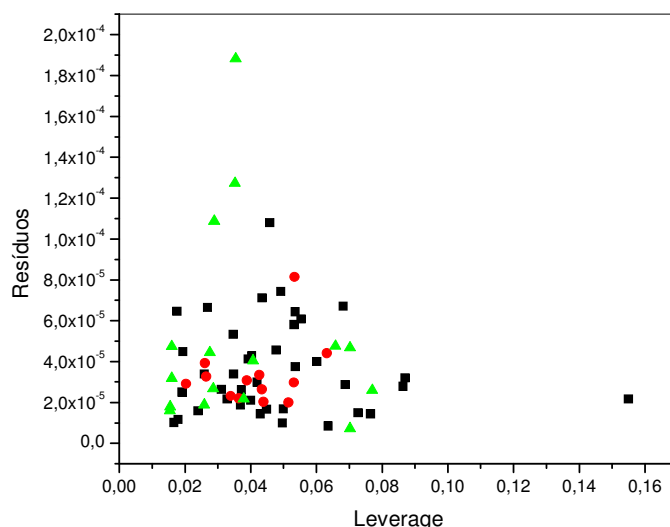


Figura 31. Gráfico relacionando *leverage* e resíduos para os espectros com ajuste de linha de base, ■ misturas do conjunto de calibração, ● misturas do conjunto de previsão, ▲ misturas do conjunto de previsão externa.

Como nesta análise por PCA foram sugeridos 2 componentes principais, e o número de amostras permaneceu o mesmo, o limite para o *leverage* é 0,06, indicando que várias amostras acima deste valor podem apresentar diferenças espectrais em relação às demais. Destaca-se a mistura de calibração de número 34 (localizada no valor de *leverage* 0,155 e ruído 2×10^{-5} , Figura 31), cujo valor de *leverage* é superior a duas vezes o valor limite, entretanto, esta amostra assim como as demais acima de 0,06 unidade de *leverage*, possui valores de variância residual abaixo de $2 \cdot 10^{-4}$, indicando não serem significativamente discrepantes. Como as duas análises não apresentaram comportamento que indique diferenças significativas entre as amostras, optou-se por não retirar amostras do conjunto de dados. Posteriormente, na construção dos modelos de regressão multivariada, pode-se confirmar se as amostras não excluídas apresentam comportamento anômalo, através dos erros na previsão da concentração de seus gases.

4.2.6.2. Análise Multivariada

Primeiramente, foram determinados os valores de concentração dos gases nas misturas através da cromatografia gasosa. A partir das curvas analíticas individuais, foram obtidas regressões para cada gás (Tabela 15). A Figura 32 apresenta um cromatograma típico, referente à amostra para construção da curva de calibração de número 3 (Tabela 7).

Tabela 15. Resultados das curvas analíticas (regressões individuais) para os gases metano, etano, propano e butano, na determinação cromatográfica (A = área cromatográfica; C = concentração).

Gás	Equação	Coefficiente de Regressão
Metano	$A = -119137 + 4975C - 19,6C^2$	0,9993
Etano	$A = - 675 + 3763C$	0,9999
Propano	$A = - 284 + 5578C$	0,9983
Butano	$A = 184 + 6654C$	0,9986

Através das equações apresentadas na Tabela 15 foram determinadas as concentrações dos gases presentes nas misturas dos conjuntos da calibração e previsão. De modo geral, dentre o conjunto de calibração e o conjunto de previsão, a concentração de metano variou entre 69,22 e 99,76% (v/v), etano variou entre 1,82 e 21,32% (v/v), propano variou entre 0,87 e 7,00 % (v/v) e butano variou entre 0,59 e 4,59% (v/v).

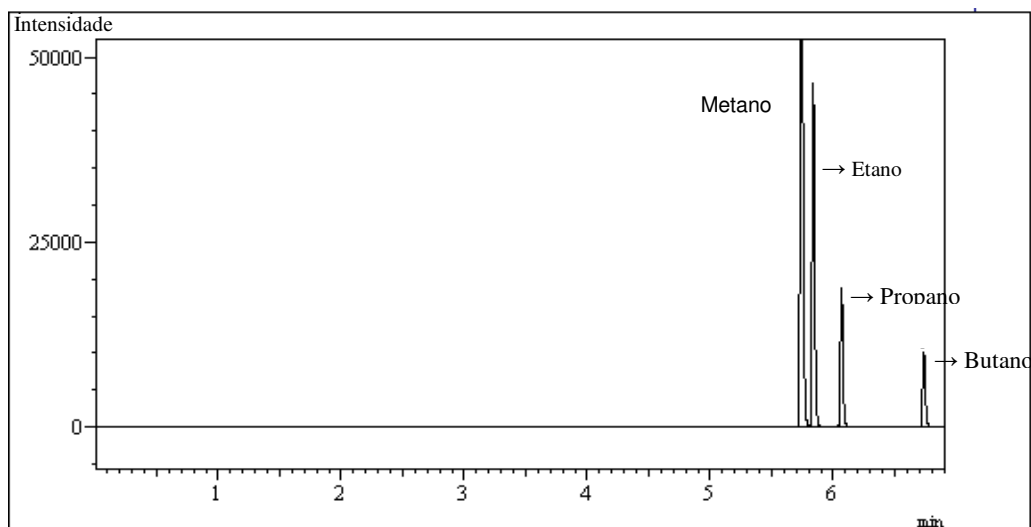


Figura 32. Cromatograma da mistura gasosa n°. 3 utilizada para a construção da curva de calibração cromatográfica. Concentração de metano de 82,4% (v/v), etano 12,5% (v/v), propano 3,4% (v/v) e butano 1,7% (v/v).

Além de utilizar os resultados da cromatografia gasosa como valor de referência para determinar as concentrações dos hidrocarbonetos por regressão multivariada, estes resultados foram utilizados para avaliar o teor de hidrocarbonetos na mistura sintética. Esta preocupação é decorrente da diferença nas densidades relativas dos hidrocarbonetos gasosos sendo 0,56, 1,05, 1,56 e 2,09 para metano, etano, propano e butano, respectivamente. Assim, essa variação na densidade poderia causar problemas no momento da mistura preparada em fluxo.

4.2.6.3. Modelos Quimiométricos

Através do conjunto de calibração contendo 39 misturas foram construídos modelos empregando PLS-1. Todos os dados foram centrados na média antes da realização dos cálculos quimiométricos.

A Figura 33 mostra as regiões espectrais previamente selecionadas para construção dos modelos. Entre 1600 e 1850 nm é observada a região do sobretom e, entre 2150 e 2600 nm, a região da banda de combinação.

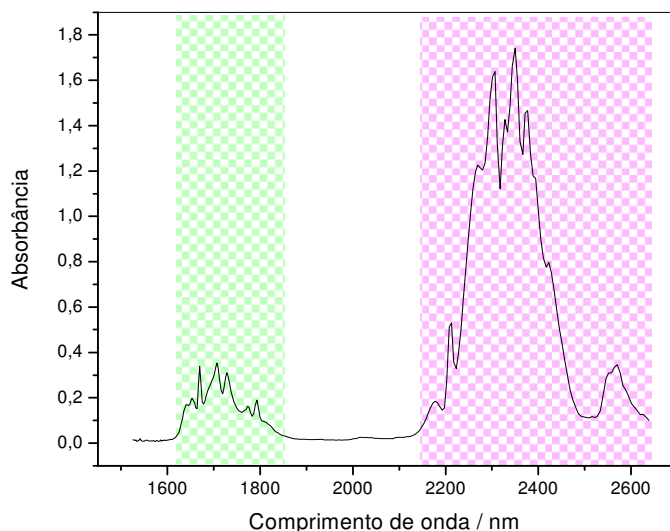


Figura 33. Regiões usadas para construção de modelos de calibração sobretom , banda de combinação .

Para outros modelos, os dados foram submetidos à pré-tratamentos, como a suavização Savisky-Golay e cálculos de primeira e segunda derivada.

A aplicação da suavização Savisky-Golay com janela de 5 pontos é freqüentemente utilizada para atenuar o ruído dos dados espectrais [80]. A maioria destes métodos utiliza intervalos de comprimentos de onda (janelas) cuja largura afeta diretamente o resultado da suavização, uma janela com muitos pontos remove ruído, mas por outro lado, a forma da banda pode ser alterada causando perdas de informações relevantes [76]. A suavização por Savisky-Golay ajusta um polinômio aos pontos pertencentes à janela escolhida.

A Figura 34 apresenta um espectro do conjunto de calibração após os pré-tratamentos de correção de linha de base e suavização Savisky-Golay com janela de 5 pontos e, posteriormente a aplicação da primeira derivada (**A**) e da segunda derivada (**B**).

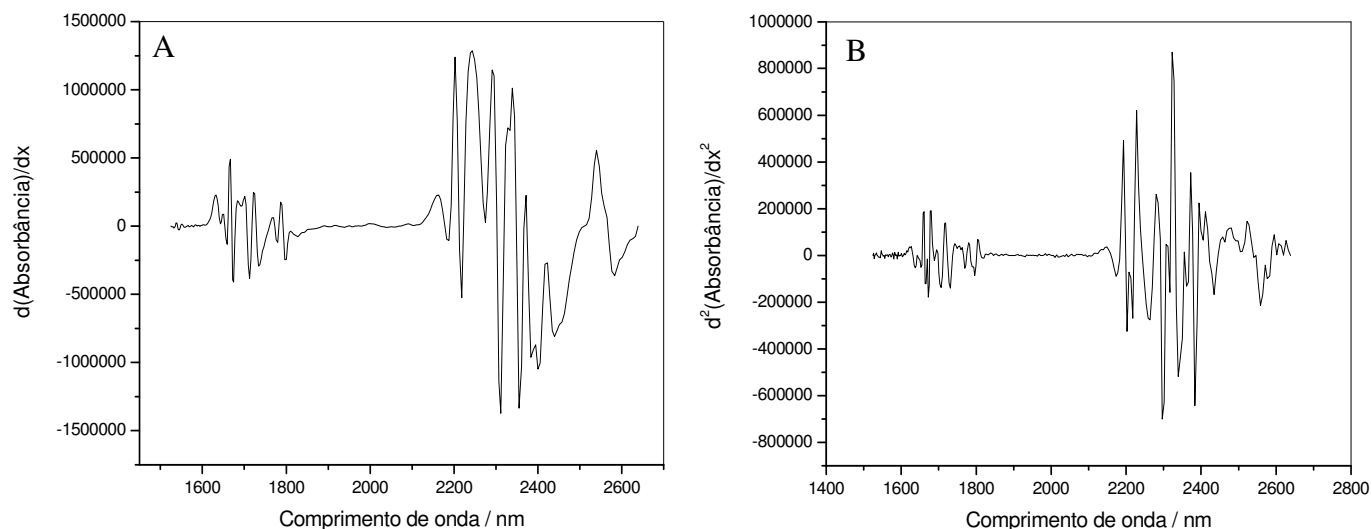


Figura 34. A) Espectro de uma mistura do conjunto de calibração após tratamento por correção de linha de base, suavização Savitsky-Golay (janela de 5 pontos) e cálculo de 1^a. derivada, B) Espectro após tratamento por correção de linha de base, suavização Savitsky-Golay (janela de 5 pontos) e cálculo de 2^a. derivada.

Os dados obtidos para os modelos construídos, como RMSECV, RMSEP, coeficiente de correlação, coeficiente linear e coeficiente de correlação são apresentados na Tabela 16. O Modelo 1b utiliza a região espectral completa sem pré-tratamento; o Modelo 2b utiliza a mesma região com ajuste de linha de base; o Modelo 3b utiliza apenas região de sobretom e banda de combinação com ajuste de linha de base; o Modelo 4b utiliza apenas região da banda de combinação com ajuste de linha de base; o Modelo 5b utiliza a região do sobretom com ajuste de linha de base; o Modelo 6b utiliza a região espectral completa com ajuste de linha de base e cálculo de primeira derivada; o Modelo 7b utiliza os espectros com ajuste de linha de base, cálculo de primeira derivada e de segunda derivada.

Os valores indicados em vermelho na Tabela 16 para RMSECV ou RMSEP são estatisticamente semelhantes com 95% de confiança ao menor valor deste parâmetro, de acordo com o Teste de Fischer. Para o conjunto de calibração que contém 39 misturas assim, o valor de F_t é 1,693 e para o conjunto de previsão contendo 13 misturas, este valor é 2,677 [81].

Analisando os parâmetros obtidos na calibração dos gases, observa-se a alta correlação entre os dados de concentração obtidos por cromatografia e as concentrações previstas pelos modelos quimiométricos, com coeficiente de correlação superior a 0,98. Valores semelhantes também são observados para as amostras de previsão, com exceção do butano que apresenta valores de correlação próximos a 0,97. Vale ressaltar que a concentração de butano nessas misturas variou entre 0,6 e 4,6% (v/v), aproximadamente 30 vezes menor que a concentração média de metano.

Tabela 16. Resultados obtidos para os modelos de calibração e previsão das misturas sintéticas de metano, etano, propano e butano. Parâmetros RMSECV e RMSEP (erros médios quadráticos para calibração e previsão), coeficiente de correlação (Correl.), coeficiente linear (Linear) e o coeficiente angular (Ang.). Espectros obtidos com a célula de caminho óptico fixo.

MODELOS DE CALIBRAÇÃO E PREVISÃO								
METANO								
Modelo	CALIBRAÇÃO				PREVISÃO			
	RMSECV %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSEP %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.
1b. Sem pré-tratamento	1,30	0,9865	2,1557	0,9737	1,22	0,9877	-2,2974	1,0350
2b. Linha de base	1,23	0,9879	1,8894	0,9770	2,05	0,9884	0,4411	1,0167
3b. Sobretom/Combinação	1,26	0,9874	1,9585	0,9762	2,07	0,9884	0,5728	1,0153
4b. Combinação	1,25	0,9874	1,9457	0,9763	2,08	0,9889	0,5917	1,0154
5b. Sobretom	1,26	0,9873	1,8713	0,9772	1,71	0,9902	-2,0236	1,0427
6b. Suav./1 ^a . derivada	1,27	0,9872	2,2358	0,9726	1,62	0,9912	-2,0538	1,0421
7b. Suav./2 ^a . derivada	1,14	0,9896	1,9403	0,9764	1,47	0,9944	-1,2564	1,0316
ETANO								
Modelo	CALIBRAÇÃO				PREVISÃO			
	RMSECV %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSEP %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.
1b. Sem pré-tratamento	0,56	0,9967	0,1156	0,9899	0,66	0,9988	-0,4900	0,9937
2b. Linha de base	0,42	0,9982	0,0533	0,9947	0,32	0,9988	-0,0811	1,0030
3b. Sobretom/Combinação	0,45	0,9979	0,0508	0,9948	0,37	0,9986	-0,2168	1,0042
4b. Combinação	0,44	0,9980	0,0489	0,9950	0,38	0,9987	-0,2523	1,0044
5b. Sobretom	0,40	0,9983	0,0508	0,9955	0,45	0,9986	0,1351	1,0144
6b. Suav./1 ^a . derivada	0,29	0,9991	0,0264	0,9975	0,23	0,9996	0,0183	1,0088
7b. Suav./2 ^a . derivada	0,33	0,9987	0,0582	0,9944	0,19	0,9996	-0,0502	0,9982
PROPANO								
Modelo	CALIBRAÇÃO				PREVISÃO			
	RMSECV %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSEP %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.
1b. Sem pré-tratamento	0,20	0,9948	0,0564	0,9845	0,15	0,9937	-0,0424	0,9970
2b. Linha de base	0,27	0,9909	0,0845	0,9780	0,19	0,9933	0,0517	1,0201
3b. Sobretom/Combinação	0,27	0,9906	0,0795	0,9791	0,26	0,9540	-0,1267	1,0043
4b. Combinação	0,27	0,9911	0,0694	0,9815	0,29	0,9886	0,1781	1,0140
5b. Sobretom	0,22	0,9941	0,0918	0,9761	0,45	0,9921	0,1787	1,0726
6b. Suav./1 ^a . derivada	0,22	0,9941	0,0546	0,9858	0,13	0,9955	0,0264	1,0091
7b. Suav./2 ^a . derivada	0,25	0,9905	0,0865	0,9822	0,14	0,9946	0,2278	0,9347
BUTANO								
Modelo	CALIBRAÇÃO				PREVISÃO			
	RMSECV %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSEP %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.
1b. Sem pré-tratamento	0,22	0,9777	0,1313	0,9354	0,20	0,9776	0,1764	0,9702
2b. Linha de base	0,24	0,9742	0,1329	0,9366	0,20	0,9661	0,0373	0,9940
3b. Sobretom/Combinação	0,23	0,9766	0,181	0,9427	0,26	0,9540	-0,1267	1,0043
4b. Combinação	0,25	0,9713	0,1242	0,9406	0,34	0,9261	0,1380	1,0085
5b. Sobretom	0,22	0,9802	0,1814	0,9067	0,65	0,9622	-0,4278	0,9173
6b. Suav./1 ^a . derivada	0,25	0,9712	0,1453	0,9267	0,18	0,9837	0,2172	0,9607
7b. Suav./2 ^a . derivada	0,29	0,9555	0,2215	0,8812	0,18	0,9830	-0,2880	1,1118

*Suavização Savitsky-Golay

Também são observados valores sempre próximos a 1 para o coeficiente angular, indicando que os valores previstos pelos modelos são semelhantes aos valores obtidos pela cromatografia gasosa. Para o coeficiente linear são observados, em sua maioria, valores próximos à zero, indicando não haver erros sistemáticos nos modelos. Os maiores coeficientes lineares encontrados são observados para os modelos de calibração de metano, em valores absolutos, mas em termos relativos, os coeficientes correspondem a aproximadamente 2,3% em relação ao valor médio para a faixa de concentração desse gás neste estudo, entre 69,0 e 99,0% (v/v), enquanto os valores desse parâmetro para etano correspondem a 0,5% do valor médio para a faixa de concentração, entre 1,8 e 21,3% (v/v). Para o propano, os coeficientes lineares correspondem, em média, também a 2,3% de sua faixa de concentração (entre 0,9 e 7% (v/v)), para butano, este parâmetro corresponde a aproximadamente a 10% em relação ao valor médio para a faixa de concentração de 0,6 e 4,6% (v/v). Deste modo, é visto que não há discrepância entre os valores de coeficiente linear para o gás metano quando comparados a esses parâmetros correspondentes aos demais gases.

O menor valor de RMSECV para o gás metano na calibração foi 1,14%, através do Modelo 7b (espectros tratados por suavização e segunda derivada), sendo que, todos os valores são estatisticamente semelhantes. Na etapa da previsão o menor valor obtido foi encontrado com o modelo que utiliza os espectros sem pré-tratamento (1,22%) cujo valor é semelhante ao resultado do Modelo 7b.

Os modelos que utilizam suavização e primeira ou segunda derivada (Modelos 6b e 7b, respectivamente) são estatisticamente semelhantes e mostraram os menores valores de RMSECV (0,29%) e RMSEP (0,19%) para o gás etano.

O propano foi previsto com valor de 0,20% para RMSECV, pelo Modelo 1b, para esse mesmo modelo o valor de RMSEP obtido foi 0,15%, estatisticamente semelhante ao menor valor encontrado (0,13% através do Modelo 6b).

Na calibração do gás butano, todos os modelos apresentaram valores de RMSECV estatisticamente semelhantes ao menor valor (0,22%). Na previsão o menor valor 0,18% foi encontrado pelos Modelos 6b e 7b.

De modo geral, os modelos construídos a partir das regiões de sobretom e/ou banda de combinação com a correção de linha de base apresentam valores próximos aos modelos construídos utilizando toda a faixa espectral com ou sem correção de linha de base, mas o poder de previsão (RMSEP) dos modelos baseados na faixa espectral completa é melhor em relação aos primeiros. Isto revela que, a princípio, a eliminação de regiões onde não são observadas bandas de absorção, pode estar retirando informações relevantes para a construção dos modelos de calibração.

Utilizando os modelos de calibração que apresentam os menores valores de RMSEP obtidos para os hidrocarbonetos gasosos e considerando os valores mínimos de concentração destes segundo as normas brasileiras (exceto região norte), foi feita a estimativa do erro relativo durante a previsão. Assim, empregando o Modelo 1b, a previsão de metano resulta em um erro relativo de 1% para uma concentração de 86% (v/v) do gás. Para o etano, a previsão a partir do Modelo 7b, resulta em um erro relativo de 2% para a concentração de 10% (v/v) deste gás. A previsão feita a partir do Modelo 6b, para o propano, resulta em um erro relativo de 4% para a concentração de 3% (v/v) e de 12% para o butano através dos Modelos 6b ou 7b quando uma concentração de 1,5% (v/v) deste gás é determinada.

Para selecionar qual modelo dever ser utilizado, deve ser considerado se o mesmo possui baixos valores de erros quadráticos para validação cruzada e para previsão. O Modelo 1b, obtido através da faixa espectral completa sem pré-tratamento apresenta alto poder de previsão (baixos valores de RMSEP) para os modelos de calibração e previsão dos gases com a exceção do etano. Já o Modelo 7b (espectros tratados por correção de linha de base, suavização Savitsky-Golay e cálculo de 2ª. derivada) apresenta os menores valores de RMSEP para os

gases etano e butano e também valores estatisticamente semelhantes aos menores valores desse parâmetro para os gases metano e propano.

Para o Modelo 7b, foi realizado como pré-tratamento cálculo de segunda derivada. Os espectros resultantes desse tipo de pré-tratamento não são afetados por *offsets* (quando o espectro inteiro pode estar deslocado de uma quantidade constante) ou por problemas de inclinação na linha de base. Deste modo, este é o método mais eficaz para a correção nas linhas de base. As principais desvantagens desses cálculos estão relacionadas à dificuldade na interpretação dos espectros resultantes e o diminuição na razão sinal/ruído. Para evitar o aumento de ruídos inseridos nos espectros após esse pré-tratamento foi utilizada a suavização Savitsky-Golay, que minimiza os valores de ruídos aleatórios.

Para certificar que os modelos construídos podem ser utilizados em validação de amostras preparadas empregando outra metodologia analítica e também para avaliar a qualidade dos modelos quimiométricos construídos, foram previstas concentrações dos gases presentes nas amostras certificadas do conjunto de previsão externa, cujos espectros foram apresentados na Figura 25. A Tabela 8 mostra os valores de concentração fornecidos pelo fabricante (White Martins) para os quatro gases os quais foram utilizados como valor de referência. A Tabela 17 apresenta os valores de RMSEP, coeficiente de correlação, coeficiente angular e coeficiente linear para as previsões dos gases metano, etano, propano e butano através dos melhores modelos observados na Tabela 16 (Modelos 1b, 2b, 6b e 7b, respectivamente).

Tabela 17. Resultados obtidos para os modelos na previsão externa das amostras certificadas para os gases metano, etano, propano e butano. Parâmetros RMSECV e RMSEP, coeficiente de correlação, coeficiente linear e coeficiente angular, para os diferentes modelos construídos.

CONJUNTO DE PREVISÃO EXTERNA								
Modelo	METANO				ETANO			
	RMSEP % (v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSEP % (v/v)	Correl.	Linear	Ang.
1b. Sem pré-trata/o	1,49	0,9951	-15,8161	1,1733	0,28	0,9984	0,0724	0,9904
2b. Linha de base	1,31	0,9995	-16,5858	1,1835	0,28	0,9989	0,2919	0,9761
6b. Suav./1 ^a . derivada	1,17	0,9998	-7,3196	1,0710	0,21	0,9994	0,1963	0,9910
7b. Suav./2 ^a . derivada	1,07	0,9993	-10,7809	1,1143	0,27	0,9987	0,1153	0,9977
Modelo	PROPANO				BUTANO			
	RMSEP % (v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSEP % (v/v)	Correl.	Linear	Ang.
1b. Sem pré-trata/o	0,32	0,9906	-0,6561	1,1940	0,32	0,9874	0,5542	0,6002
2b. Linha de base	0,38	0,9842	-0,7038	1,1874	0,32	0,8687	0,5454	0,5816
6b. Suav./1 ^a . derivada	0,33	0,9868	-0,3777	1,0422	0,14	0,9837	0,1755	0,9289
7b. Suav./2 ^a . derivada	0,22	0,9848	0,0073	0,9730	0,16	0,9754	-0,0261	1,0652

Os valores em vermelho para RMSEP são estatisticamente semelhantes ao menor valor obtido com 95% de confiança, utilizando 2,333 como valor para F_t e 16 graus de liberdade. Vale ressaltar que este conjunto é formado por 4 amostras, com 4 replicatas cada.

É visto que, dentre os modelos apresentados, não há diferença significativa para previsão de metano e etano. Para a previsão de propano, os melhores modelos seriam aqueles baseados nos espectros completos sem pré-tratamento ou tratados por correção de linha de base e suavização seguidas do cálculo de segunda derivada. Este último e o modelo baseado nos espectros modificados por cálculo de primeira derivada são equivalentes para a previsão de butano, com 95% de confiança.

Os menores valores de RMSEP foram observados, através do modelo construído a partir dos espectros com ajuste de linha de base, suavização e cálculo de primeira derivada para os gases, etano e butano, 0,21 e 0,14% (v/v) respectivamente. Os modelos com esses mesmos pré-tratamentos, mas que utilizam cálculos de segunda derivada, apresentaram os melhores valores de

RMSEP para a previsão dos gases metano e propano, 1,07 e 0,22% (v/v), respectivamente.

Ao se comparar a previsão das concentrações das amostras certificadas com a previsão das misturas preparadas em laboratório, é visto que, os menores valores obtidos de RMSEP para ambas são estatisticamente semelhantes, com 95% de confiança. Isto indica que os modelos construídos podem ser aplicados nas análises de amostras preparadas por outro método, como o gravimétrico, diferente do método volumétrico.

Na previsão dos gases metano e butano, os valores de RMSEP obtidos foram inferiores aos valores encontrados de RMSEP para estes mesmos dois gases na previsão das misturas preparadas em laboratório. Para etano e propano estes valores são semelhantes com 95% de confiança.

Para avaliar se não há erros sistemáticos na previsão dos gases nas amostras certificadas empregando o Modelo 7b, são mostrados os erros relativos em forma de gráfico de barras, na Figura 35. A nomenclatura de A1 a A4 corresponde as replicatas da amostra certificada A, e do mesmo modo para as amostras B, C e D, cujas concentrações dos gases foram apresentadas na Tabela 8 (pg 39).

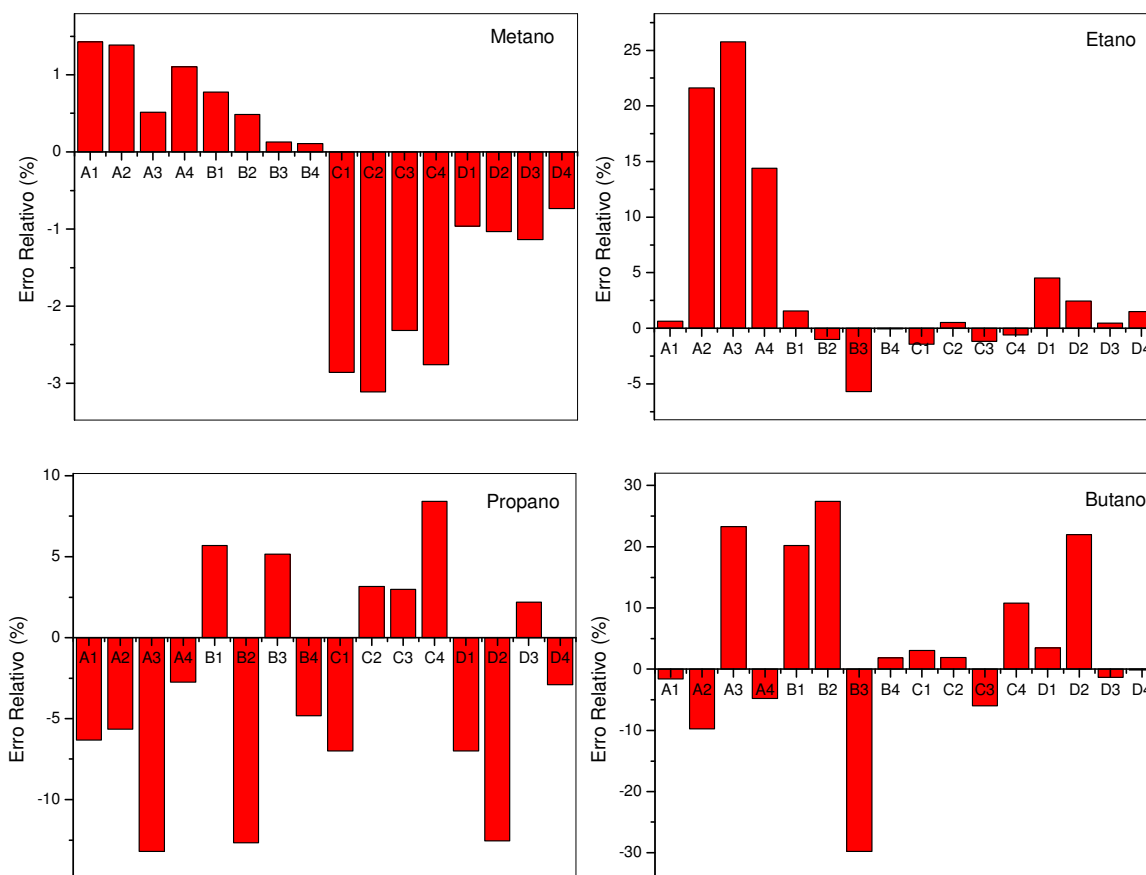


Figura 35. Erros relativos individuais para as replicatas das amostras certificadas do conjunto de previsão externa, para os gases metano, etano, propano e butano.

É observado que para a previsão do metano os erros relativos variam entre -3 e 1,5%, sendo sistemáticos entre as mesmas replicatas, mas não entre as diferentes amostras. Para o etano os erros relativos são aleatórios e se encontram todos abaixo de 5%, exceto para a amostra certificada A, para a qual são observados erros sistemáticos com valores em torno de 16% em média, esse comportamento não é observado para os demais constituintes da mesma amostra, portanto, não pode ser atribuído a erros durante a obtenção dos espectros no infravermelho. O valor de concentração esperado de gás etano nessa amostra (2,5% (v/v)) está dentro da faixa de trabalho utilizada para a construção dos modelos multivariados (entre 1,8 e 21,3% (v/v)), indicando que a baixa concentração de etano nesta amostra não deve ser a causa destes altos valores de erro. Não foram encontradas evidências que possam justificar tal erro. É importante ressaltar que a amostra A é a que possui maior quantidade percentual

de gás metano em detrimento dos demais. Para o propano, os erros obtidos durante sua determinação variaram entre -12 e 9% , enquanto para o butano alguns erros estão acima de 20% em módulo, porém a maioria se encontra abaixo dos 10% . Deste modo, uma amostra contendo os hidrocarbonetos gasosos nos valores limites especificados teria, em média, os seguintes valores de concentração previstos: $86,0 \pm 0,9\%$ para metano; $10,0 \pm 0,2\%$ para etano, $3,0 \pm 0,2\%$ para propano e $1,5 \pm 0,1\%$ para butano.

Para avaliar a repetibilidade da técnica em estudo foi utilizado um conjunto de repetibilidade contendo quatro misturas preparadas no laboratório com quatro replicatas cada, seus espectros sem pré-tratamento estão apresentados na Figura 36. A concentração destas misturas foi apresentada na Tabela 9.

A Tabela 18 apresenta os desvios padrão entre as quatro replicatas de cada mistura para os valores de concentração previstos pelo Modelo 7b baseado na espectroscopia NIR e para os valores de concentração determinados através da cromatografia gasosa.

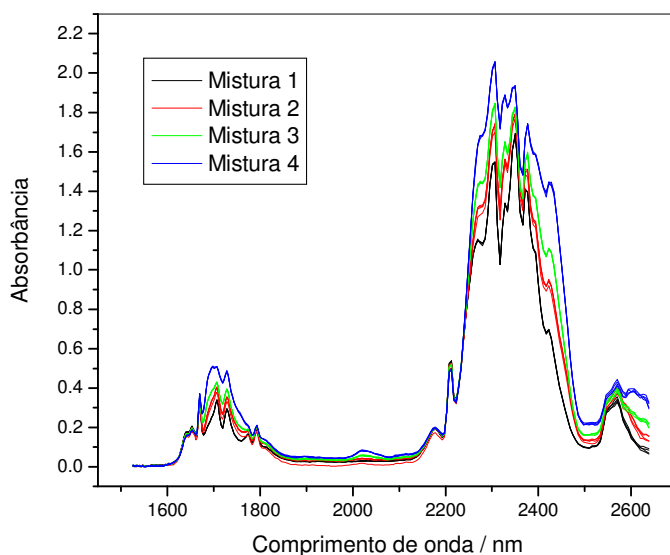


Figura 36. Espectros das misturas gasosas sintéticas do conjunto de replicatas.

Tabela 18. Valores de desvio padrão relativos obtidos por cromatografia gasosa e por espectroscopia NIR para os gases metano, etano, propano e butano nas misturas do conjunto de replicatas, utilizando os valores de concentração previstos pelo Modelo 7b.

	METANO		ETANO		PROPANO		BUTANO	
Mistura	C. C. (%)*	C. E. (%)**	C. C. (%)	C. E. (%)	C. C. (%)	C. E. (%)	C. C. (%)	C. E. (%)
1a	94,0	96,1	2,30	2,11	1,13	1,10	0,806	0,897
1b	93,3	95,6	2,34	2,24	1,24	1,38	0,800	0,695
1c	93,9	95,6	2,23	2,13	1,24	1,39	0,814	0,492
1d	95,2	96,0	2,39	2,34	1,16	1,08	0,785	0,923
Desvio Padrão Relativo (%)	0,8	0,3	3	5	5	14	1,5	27
2a	85,6	87,3	4,54	4,20	5,87	5,82	0,661	0,853
2b	88,4	86,3	4,75	4,73	6,12	6,01	0,995	1,18
2c	86,8	86,0	4,77	4,91	6,04	5,94	0,970	1,15
2d	81,8	86,1	4,49	4,88	5,63	5,83	0,914	0,963
Desvio Padrão Relativo (%)	3	0,7	3	7	4	1,5	17	15
3a	80,5	81,1	12,0	11,9	3,27	3,20	2,12	2,37
3b	78,9	81,2	11,5	12,0	3,25	3,35	2,07	2,09
3c	80,3	81,1	11,7	11,9	3,23	3,40	2,10	1,85
3d	79,7	80,9	11,7	12,0	3,26	3,21	2,12	2,06
Desvio Padrão Relativo (%)	0,9	0,2	2	0,5	0,5	3	1	10
4a	68,4	68,3	19,9	19,6	5,45	5,55	3,43	3,20
4b	68,8	68,3	19,9	19,4	5,39	5,38	3,50	3,48
4c	68,6	68,7	19,5	19,4	5,43	5,75	3,44	2,99
4d	68,3	68,6	19,6	19,5	5,44	5,64	3,42	3,18
Desvio Padrão Relativo (%)	0,3	0,3	1	0,5	0,5	3	1	6

*C.C. = valores de concentração obtidos por cromatografia gasosa.

**C.E. = valores de concentração obtidos por espectroscopia no infravermelho próximo e quimiometria.

Analisando os resultados entre as replicatas é visto que, para a previsão de metano, todas as misturas apresentaram desvios semelhantes para os resultados obtidos entre espectroscopia NIR e cromatografia gasosa. Para o etano, os desvios em média, possuem valores próximos para as duas técnicas. Já para os gases de menor concentração, propano e butano, a cromatografia apresenta menor desvio padrão em relação àqueles observados por espectroscopia NIR.

De maneira geral, o desvio padrão aumenta conforme a concentração de uma espécie gasosa diminui na mistura, o mesmo ocorre para ambas as técnicas

analíticas. Para o gás butano, cuja concentração é a menor dentre os quatro gases, os maiores valores observados de desvios ocorreram para concentrações inferiores a 1% (v/v) (mistura 1, 15% de desvio e mistura 2, 27% de desvio).

4.3. PARTE 3 – SELEÇÃO DE VARIÁVEIS

Uma maneira de tornar a análise por espectroscopia NIR mais rápida é obter dados apenas para alguns comprimentos de onda em vez de toda uma região espectral. Através do uso de algumas variáveis espectrais é possível a construção de modelos de calibração multivariada empregando Regressão Linear Múltipla (RLM). Este método é um dos mais largamente usados, pois providencia uma relação funcional simples (linear) entre variáveis. É eficiente para variáveis que não apresentem colinearidade, que ocorre quando duas ou mais variáveis independentes apresentam correlação entre si. A diminuição do número de variáveis possibilita o uso de equipamentos simplificados e de menor custo.

Para os cálculos de seleção de variáveis foi usado o Algoritmo das Projeções Sucessivas [85]. O processo de seleção de variáveis inicia-se a partir de uma determinada variável espectral e segue adicionando outras, até que uma condição de parada seja satisfeita. Três aspectos devem ser considerados: a escolha da variável inicial, o critério de seleção para as variáveis restantes, e a condição de parada (número N de variáveis a serem selecionadas). São selecionadas as variáveis que apresentarem as maiores projeções dentro de um limite máximo estabelecido pelo usuário. Seu objetivo é relacionar comprimentos de onda cujo conteúdo de informação seja minimamente redundante.

4.3.1. Seleção de variáveis a partir do conjunto de misturas gasosas com espectros obtidos na célula de múltiplas reflexões

Inicialmente, para a seleção de variáveis espectrais, foi utilizado o conjunto de misturas gasosas obtido no espectrofotômetro com célula de medida de múltiplas reflexões.

Um espectro completo neste estudo possui 300 variáveis (comprimentos de onda), entre 1500 e 3000 nm. Para os cálculos, foram utilizadas 50 amostras empregadas no conjunto de calibração, divididas em conjunto de calibração, 39 amostras e conjunto teste, 11 amostras.

Foram avaliados três procedimentos para a seleção de variáveis. Primeiramente, foi realizada a seleção a partir dos espectros completos sem pré-tratamento. Uma segunda seleção foi feita utilizando a região espectral entre 1500 e 2700 nm com ajuste de linha de base, excluindo a região acima de 2700 nm pelas razões já mencionadas anteriormente. Por último, foi usada a região compreendida entre 2160 e 2555 nm com ajuste de linha de base, por ser a que obteve os melhores valores de previsão para os quatro gases.

As variáveis foram selecionadas para cada hidrocarboneto gasoso e estão apresentadas na Tabela 19. O número de variáveis é mostrado ao lado do nome de cada espécie gasosa.

As variáveis destacadas em vermelho na Tabela 19 são observadas para as três diferentes regiões selecionadas para uma mesma espécie gasosa. Como pode ser visto, isso só ocorre somente para um comprimento de onda do etano, não sendo repetida nenhuma outra para nenhuma outra espécie gasosa.

A partir da seleção de variáveis empregando toda a região espectral foram selecionadas 7, 12, 3 e 29 variáveis para metano, etano, propano e butano, respectivamente. Foi observado, neste caso, que a primeira (1500 nm) e a última (3000 nm) variáveis foram selecionadas para a maioria das espécies gasosas, além de um grande número de variáveis acima de 2700 nm. Esta última região e aquela situada no início do espectro apresentam uma baixa intensidade de radiação causando uma diminuição da relação sinal/ruído e, desta forma, seria esperado que essas variáveis não possuíssem informações relevantes para a determinação das espécies gasosas nas misturas. Provavelmente essas variáveis foram selecionadas devido à baixa colinearidade observada nessa região espectral.

Tabela 19. Variáveis selecionadas para as diferentes regiões espectrais a partir do algoritmo APS, para cada espécie gasosa contida na mistura. Espectros obtidos com célula de múltiplas reflexões (28.8 m de caminho óptico).

1. Variáveis obtidas a partir da região 1500 – 3000 nm									
METANO {7} (nm)		ETANO {12} (nm)		PROPANO {3} (nm)			BUTANO {29} (nm)		
1500		1500	2955	1660 2420 3000			1500	2900	2960
1865		2415	2970				2420	2915	2965
2420		2730	2975				2845	2920	2970
2955		2890	2980				2850	2925	2975
2970		2925	2995				2860	2930	2980
2975		2940	3000				2865	2935	2990
2995							2870	2940	2995
							2875	2945	3000
							2890	2950	
							2895	2955	
2. Variáveis obtidas a partir da região 1500 – 2700 nm									
METANO {2} (nm)		ETANO {8} (nm)		PROPANO {8} (nm)		BUTANO {10} (nm)			
1565		1500	1580	1500	1580	1500	1550		
2420		1540	2415	1540	2415	1505			
		1550	2525	1550	2525	1510			
		1570	2555	1570	2555	1515			
						1540			
						2560			
3. Variáveis obtidas a partir da região 2160 – 2555 nm									
METANO {10} (nm)		ETANO {14} (nm)		PROPANO {21} (nm)			BUTANO {19} (nm)		
2310	2355	2275	2355	2275	2335	2415	2275	2355	2525
2320	2380	2310	2380	2280	2345	2435	2310	2380	
2335	2430	2315	2415	2300	2350	2465	2315	2410	
2345	2520	2320	2435	2310	2355	2505	2320	2451	
2350	2550	2335	2500	2315	2380	2515	2335	2345	
		2345	2525	2320	2385	2525	2340	2450	
		2350	2535	2325	2410	2535	2350	2500	

A seleção a partir da região entre 1500 e 2700 nm foi a que indicou a menor quantidade de variáveis para a previsão dos gases, sendo selecionadas 2 variáveis para metano, 10 para butano e 8 para os gases propano e butano. Mas a maior parte das amostras selecionadas se encontra entre 1500 e 1600 nm, região onde predominam ruídos devido à baixa intensidade do sinal analítico e que, portanto, não deve possuir informações relevantes.

A terceira seleção feita, para a região da banda de combinação (2160 a 2555 nm), indicou a maior quantidade de variáveis para a previsão dos gases. Foram 10 para metano, 14 para etano, 21 para propano e 19 para butano.

Para verificar qual região espectral resulta no melhor modelo para a determinação da concentração das espécies gasosas, foram construídos modelos de calibração empregando PLS-1, a partir destas. A Tabela 20 apresenta os dados obtidos para os três modelos construídos utilizando as 43 amostras do conjunto de calibração inicial além dos dados de previsão para as 20 amostras do conjunto de previsão.

Os valores em vermelho na Tabela 20 indicam erros estatisticamente semelhantes ao de menor valor para o parâmetro (RMSECV, RMSEP), com 95% de confiança (F_t 1,693 para 43 graus de liberdade e F_t igual a 2,124 para 20 graus de liberdade).

Através da Tabela 20 pode ser visto que os melhores resultados encontrados durante a calibração foram obtidos para os modelos construídos com as variáveis selecionadas a partir da região espectral entre 2160 e 2555 nm, para os quais os valores de RMSECV obtidos foram 1,90, 1,00, 0,61 e 0,60% (v/v) para metano, etano, propano e butano, respectivamente. Enquanto os valores para coeficiente de correlação variaram entre 0,83 e 0,99, sendo a melhor correlação encontrada para a calibração de etano. Para a calibração de butano pode ser visto que somente o modelo utilizando as variáveis selecionadas a partir da região entre 2160 e 2555 nm obteve correlação entre os valores previstos e os encontrados pelo método padrão.

Tabela 20. Parâmetros RMSECV e RMSEP, Coeficiente de Correlação, Coeficiente Linear e de Inclinação obtidos para os modelos construídos a partir de diferentes variáveis selecionadas e também os valores para previsão, através do PLS-1. Espectros obtidos com a célula de múltiplas reflexões.

METANO								
	Calibração				Previsão			
Variáveis selecionadas a partir da região:	RMSECV % (v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSEP % (v/v)	Correl.	Linear	Ang.
1500-3000 nm	2,63	0,9412	10,491	0,8720	3,10	0,8943	15,753	0,8203
1500-2700 nm	2,60	0,9427	8,5793	0,8952	2,34	0,9486	3,3705	0,9696
2160-2555 nm	1,90	0,9698	3,4372	0,9578	1,41	0,9781	4,9999	0,9399
ETANO								
	Calibração				Previsão			
Variáveis selecionadas a partir da região:	RMSECV % (v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSEP % (v/v)	Correl.	Linear	Ang.
1500-3000 nm	2,55	0,9223	1,5673	0,8557	1,81	0,9477	0,2659	0,9300
1500-2700 nm	1,34	0,9792	0,4705	0,9621	0,92	0,9866	0,1151	0,9996
2160-2555 nm	1,00	0,9884	0,2870	0,9741	0,70	0,9920	0,2010	0,9797
PROPANO								
	Calibração				Previsão			
Variáveis selecionadas a partir da região:	RMSECV % (v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSEP % (v/v)	Correl.	Linear	Ang.
1500-3000 nm	1,90	0,2042	3,3561	0,1028	1,62	-0,1210	3,5678	-0,0713
1500-2700 nm	1,08	0,8144	1,2466	0,6615	0,75	0,8251	1,0130	0,6449
2160-2555 nm	0,61	0,9460	0,2888	0,9276	0,83	0,8924	-0,0072	1,1493
BUTANO								
	Calibração				Previsão			
Variáveis selecionadas a partir da região:	RMSECV % (v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSEP % (v/v)	Correl.	Linear	Ang.
1500-3000 nm	1,30	-0,4018	2,4311	-0,1725	1,12	0,1344	1,9339	0,0479
1500-2700 nm	0,99	0,4501	1,3727	0,3364	1,24	0,1185	1,6351	0,0820
2160-2555 nm	0,60	0,8275	0,4453	0,7804	0,67	0,8040	0,8726	0,5094

A partir das variáveis selecionadas foi possível a realização da regressão linear múltipla. A Tabela 21 apresenta os valores para os parâmetros obtidos pelos modelos construídos por RLM, para isso foram utilizadas as 43 misturas do conjunto de calibração inicial.

Tabela 21. Parâmetros RMSECV, Coeficiente de Correlação, Coeficiente Linear e de Inclinação obtidos para os modelos construídos por Regressão Linear Múltipla com as variáveis selecionadas a partir de diferentes regiões espectrais. Espectros obtidos com célula de múltiplas reflexões.

	METANO				ETANO			
Faixa Espectral	RMSECV % (v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSECV % (v/v)	Correl.	Linear	Ang.
1500-3000 nm	2,30	0,9559	5,6056	0,9318	2,38	0,9333	1,1450	0,9010
1500-2700 nm	2,10	0,9629	5,7351	0,9297	0,88	0,9911	0,1898	0,9823
2160-2555 nm	1,50	0,9812	3,0526	0,9627	0,74	0,9937	0,1359	0,9873
	PROPANO				BUTANO			
Faixa Espectral	RMSECV % (v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSECV % (v/v)	Correl.	Linear	Ang.
1500-3000 nm	1,74	0,3800	2,9926	0,1956	1,42	0,3345	1,2280	0,4355
1500-2700 nm	0,82	0,8962	0,7317	0,8032	0,74	0,7064	1,0378	0,4990
2160-2555 nm	0,30	0,9867	0,0985	0,9735	0,31	0,9561	0,1779	0,9141

Valores em vermelho na Tabela 21 são estatisticamente semelhantes.

A Figura 37 apresenta as variáveis selecionadas através da região entre 2160 e 2555 nm, sobrepostas aos espectros de cada um dos gases puros. Os pontos apresentados indicam as variáveis selecionadas para cada gás.

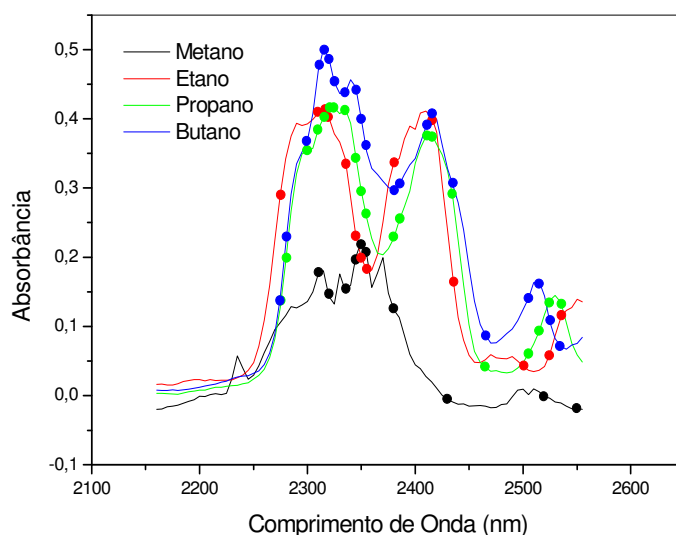


Figura 37. Espectros dos gases puros na região entre 2160 e 2555 nm. Os pontos em cada espectro indicam as variáveis selecionadas por APS para cada hidrocarboneto gasoso.

Na regressão linear múltipla, os melhores parâmetros também foram obtidos através das variáveis selecionadas a partir da região espectral entre 2160 e 2555

nm, encontrando valores de correlação acima de 0,96. Essas foram usadas para determinar a concentração das 20 amostras do conjunto de previsão. Para isso, foram utilizados os coeficientes de regressão obtidos para cada variável através da construção do modelo de calibração empregando a RLM, além do valor de coeficiente independente calculado. A concentração do gás pode ser obtida através da equação VI.

$$C = \sum P_i \cdot Abs_i + P_0 \quad (VI)$$

onde C indica a concentração do gás (% v/v), P_i é o valor do coeficiente de regressão relacionado ao comprimento de onda i selecionado para cada espécie gasosa, Abs_i é o valor da absorbância para o comprimento de onda i , e P_0 é o fator ou coeficiente independente.

A Tabela 22 mostra os valores dos coeficientes de regressão (P) e o coeficiente independente (P_0) encontrados, para as variáveis selecionadas (λ) na região entre 2160 e 2555 nm a partir da regressão linear múltipla.

Tabela 22. Valores de coeficientes dependentes e coeficiente independente obtidos para as variáveis selecionadas a partir da região espectral entre 2160 e 2555 nm.

METANO (10)		ETANO (14)		PROPANO (21)		BUTANO (19)	
λ (nm)	P	λ (nm)	P	λ (nm)	P	λ (nm)	P
2310	24,18	2275	69,28	2275	-38,55	2275	4,54
2320	-61,97	2310	22,83	2280	-15,52	2310	15,92
2335	30,09	2315	20,06	2300	31,59	2315	-11,82
2345	60,14	2320	18,37	2310	-25,30	2320	22,68
2350	-32,42	2335	-29,02	2315	-28,81	2325	8,99
2355	6,19	2345	-58,13	2320	5,86	2335	-2,97
2380	11,21	2350	-20,84	2325	2,064	2340	13,14
2430	-90,15	2355	-30,35	2335	17,48	2345	-3,29
2520	70,04	2380	24,82	2345	47,37	2350	2,80
2550	-88,31	2415	58,95	2350	0,72	2355	-2,20
$P_0 = 80,12$		2435	-44,19	2355	-4,91	2380	-16,61
		2500	13,59	2380	5,75	2385	16,82
		2525	-38,16	2385	16,64	2410	-11,20
		2535	32,41	2410	-24,03	2415	3,02
		$P_0 = -4,01$		2415	-22,67	2435	-60,70
				2435	67,01	2450	121,50
				2465	-69,13	2500	20,80
				2505	-52,90	2525	6,656
				2515	-20,22	$P_0 = -21,12$	
				2525	25,92		
				2535	45,11		
				$P_0 = 2,75$			

A partir dos valores dos coeficientes de regressão para as variáveis e dos valores de resíduos da Tabela 22, foram previstas as concentrações para os quatro gases nas 20 misturas do conjunto de previsão.

A Tabela 23 mostra os valores de RMSEP, coeficiente de correlação, angular e linear para a previsão dos gases nas amostras do conjunto de previsão a partir da regressão linear múltipla calculada com os comprimentos de onda selecionados na região espectral entre 2160 e 2555 nm.

Tabela 23. Valores de RMSEP, coeficiente de correlação, angular e linear obtidos para 20 amostras do conjunto de previsão a partir da RLM com variáveis selecionadas na região entre 2160 e 2555 nm.

Gás	RMSEP (% (v/v))	Correlação	Coef. Linear	Coef. Angular
Metano	1,51	0,9761	5,8260	0,9319
Etano	0,78	0,9908	-0,1407	1,0088
Propano	0,90	0,8739	-0,7950	1,1634
Butano	1,44	-0,0267	1,6978	-0,0212

De acordo com a Tabela 23, foram obtidos altos valores de coeficiente de correlação para a previsão de metano e etano, 0,98 e 0,99, respectivamente e coeficientes angulares próximos a 1, indicando bom ajuste da regressão linear múltipla para a previsão da concentração destes gases. Para o propano, foi obtido um valor de correlação de 0,87, similar ao valor obtido pela previsão por PLS-1 (0,89, Tabela 11). Para o gás butano foi obtido um alto valor de RMSEP e através do valor de coeficiente de correlação observado, -0,0267, pode ser considerado que o modelo construído não demonstra ajuste para a previsão deste gás.

A Tabela 24 apresenta a comparação entre os valores de RMSEP encontrados na previsão dos gases, por PLS-1 utilizando todas as variáveis da região espectral entre 2160 e 2555 nm, por PLS-1 e RLM utilizando as variáveis selecionadas pelo algoritmo APS.

Tabela 24. Comparação dos valores de RMSEP para a previsão dos gases pelos modelos PLS-1 na região entre 2160 e 2555 nm, pelo PLS-1 e RLM utilizando as variáveis selecionadas nessa região.

	RMSEP (% (v/v))		
Gás	PLS-1 (2160 a 2555 nm)	PLS-1 (variáveis selec.)	RLM (variáveis selec.)
Metano	1,83	1,41	1,51
Etano	0,72	0,70	0,78
Propano	0,50	0,83	0,90
Butano	0,53	0,67	1,44

Os valores em vermelho indicam modelos semelhantes com 95% de confiança. Com valor de F_t igual a 2,124 para 20 graus de liberdade.

Pela comparação é visto que, para determinação de metano e etano os valores de RMSEP obtidos são semelhantes (com 95% de confiança) indicando que os modelos são análogos e possuem a mesma capacidade de previsão. Para o gás propano houve um aumento do valor de erro de previsão quando se utiliza um menor número de variáveis e, para o gás butano, como já foi visto, não foi possível obter correlação pelo modelo de RLM para sua determinação.

De acordo com os resultados obtidos, foi possível fazer a previsão das concentrações de metano e etano empregando menos de 5% do número de variáveis do espectro completo, através da regressão linear múltipla. Embora, para a análise dos gases em menor concentração nas misturas gasosas foi observada significativa diminuição na capacidade de previsão dos modelos por RLM, indicando que o uso do PLS para modelar as variáveis selecionadas a partir da região entre 2160 e 2555 nm é mais recomendado para determinação das espécies majoritárias em gás natural.

4.3.2. Seleção de variáveis a partir do conjunto de misturas com espectros obtidos na célula de caminho óptico fixo

Também foi realizada a seleção de variáveis a partir dos conjuntos de amostras obtidos no espectrofotômetro com célula de caminho óptico fixo.

Um espectro completo entre 1500 e 2650 nm possui 280 comprimentos de onda. As variáveis foram selecionadas a partir dos espectros completos sem pré-tratamento, e também utilizando apenas regiões que apresentam bandas de absorção. Foi utilizada a região composta pelo sobretom e pela banda de combinação (1600 a 1850 nm e 2150 a 2600 nm) e aquela formada apenas pela região da banda de combinação.

A Tabela 25 apresenta os comprimentos de ondas selecionados através do algoritmo APS para as três faixas espectrais estudadas.

Tabela 25. Variáveis selecionadas para as diferentes regiões espectrais a partir do algoritmo APS, para cada espécie gasosa contido na mistura. Espectros obtidos com célula de caminho óptico fixo.

1. Variáveis obtidas a partir da região 1500 – 2650 nm										
METANO {9} (nm)		ETANO {18} (nm)		PROPANO {25} (nm)			BUTANO {35} (nm)			
1713		1689	2350	1716	2307	2389	1704	2307	2406	
2228		2228	2355	1744	2312	2400	1717	2312	2434	
2301		2259	2372	2158	2323	2434	1760	2323	2440	
2311		2269	2378	2228	2328	2440	1824	2328	2457	
2350		2301	2406	2254	2334	2457	2228	2334	2570	
2378		2307	2463	2259	2350	2570	2291	2344	2595	
2440		2312	2564	2269	2355	2595	2246	2350	2601	
2570		2323	2595	2296	2372		2254	2355	2620	
2595		2328	2626	2301	2378		2269	2372	2626	
							2275	2378	2632	
							2296	2388	2368	
							2301	2400		
2. Variáveis obtidas a partir da região composta pelo sobretom e banda de combinação										
METANO {10} (nm)		ETANO {28} (nm)		PROPANO {21} (nm)		BUTANO {20} (nm)				
1713		1728	2312	2389	2124	2350	1627	2344		
2228		2228	2323	2400	2228	2355	1766	2350		
2259		2254	2328	2434	2254	2372	2228	2355		
2301		2259	2334	2440	2269	2378	2254	2372		
2315		2264	2344	2457	2301	2389	2264	2378		
2350		2267	2350	2570	2307	2434	2301	2389		
2378		2269	2355	2595	2312	2440	2307	2434		
2440		2296	2361	2601	2323	2457	2312	2440		
2570		2301	2372	2614	2328	2570	2323	2457		
2595		2307	2378		2334	2595	2328	2595		
					2344					
3. Variáveis obtidas a partir da região da banda de combinação										
METANO {12} (nm)		ETANO {22} (nm)			PROPANO {21} (nm)			BUTANO {19} (nm)		
2228	2355	2208	2323	2378	2124	2323	2378	2228	2323	2378
2264	2378	2228	2328	2389	2228	2328	2389	2254	2328	2434
2301	2411	2259	2334	2434	2254	2334	2434	2269	2344	2440
2312	2463	2264	2344	2440	2269	2344	2440	2301	2350	2457
2323	2564	2269	2350	2469	2301	2350	2457	2307	2355	2564
2350	2595	2301	2355	2570	2307	2355	2570	2312	2372	2595
		2307	2372	2595	2312	2372	2595	2317		
		2312								

Os comprimentos de onda destacados em cores nas diferentes colunas da Tabela 25 são encontrados nas três regiões espectrais utilizadas no processo de seleção de variáveis.

Primeiramente, para avaliar as informações contidas nas variáveis selecionadas optou-se por construir modelos de previsão por PLS-1, através das 39 misturas de calibração e, a partir destes, realizar a determinação do teor dos gases nas 12 misturas do conjunto de previsão. Os dados obtidos por esses modelos são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26. Parâmetros RMSECV e RMSEP, Coeficiente de Correlação, Coeficiente Linear e de Inclinação obtidos para os modelos construídos a partir de variáveis selecionadas, através do PLS-1. Espectros obtidos com célula de caminho óptico fixo (540 mm).

METANO								
	Calibração				Previsão			
Variáveis selecionadas a partir da região:	RMSEC V%(v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSEP% (v/v)	Correl.	Linear	Ang.
Espectro completo	1,16	0,9892	1,9227	0,9765	1,81	0,9934	-0,5723	1,0276
Sobretom/combinção	1,32	0,9861	2,3416	0,9715	2,25	0,9870	1,1433	1,0103
Combinção	1,15	0,9894	1,6882	0,9795	1,99	0,9926	-1,2269	1,0378
ETANO								
	Calibração				Previsão			
Variáveis selecionadas a partir da região:	RMSEC V%(v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSEP% (v/v)	Correl.	Linear	Ang.
Espectro completo	0,32	0,9989	0,0248	0,9973	0,33	0,9995	-0,2792	1,0025
Sobretom/combinção	0,32	0,9989	0,0508	0,9957	0,21	0,9995	-0,0689	1,0057
Combinção	0,32	0,9989	0,0444	0,9959	0,28	0,9992	-0,1524	1,0026
PROPANO								
	Calibração				Previsão			
Variáveis selecionadas a partir da região:	RMSEC V%(v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSEP% (v/v)	Correl.	Linear	Ang.
Espectro completo	0,36	0,9841	0,1263	0,9652	0,30	0,9895	0,1039	1,0388
Sobretom/combinção	0,37	0,9831	0,1543	0,9599	0,21	0,9899	-0,0520	1,0412
Combinção	0,37	0,9836	0,1230	0,9682	0,25	0,9899	0,0322	1,0396
BUTANO								
	Calibração				Previsão			
Variáveis selecionadas a partir da região:	RMSEC V%(v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSEP% (v/v)	Correl.	Linear	Ang.
Espectro completo	0,38	0,9332	0,2731	0,8637	0,24	0,9585	0,3704	0,8909
Sobretom/combinção	0,60	0,8190	0,5892	0,6996	0,36	0,8801	0,5035	0,8102
Combinção	0,47	0,8953	0,3990	0,8003	0,26	0,9413	0,4940	0,8102

Os valores apresentados em vermelho correspondem a valores estatisticamente semelhantes com 95% de confiança (F_t igual a 1,693 para 39 graus de liberdade e F_t igual a 2,687 para 12 graus de liberdade). De acordo com os valores de RMSECV e RMSEP é visto que, para os gases metano, etano e

propano, as três seleções de variáveis resultam em modelos equivalentes na calibração e previsão. Para o gás butano, a seleção de comprimentos de onda realizada na região composta pelo sobretom e banda de combinação se mostrou diferente das demais, com redução no poder de previsão dos modelos construídos.

A Tabela 27 apresenta os dados obtidos pelos modelos construídos por RLM, utilizando as 39 misturas do conjunto de calibração.

Tabela 27. Parâmetros RMSECV, Coeficiente de Correlação, Coeficiente Linear e de Inclinação obtidos para os modelos construídos a partir de Regressão Linear Múltipla com as variáveis selecionadas a partir de diferentes regiões espectrais. Espectros obtidos com célula de caminho óptico fixo.

	METANO				ETANO			
Variáveis selecionadas a partir da região:	RMSECV %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSCV %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.
Espectro completo	1,30	0,9864	1,9395	0,9760	0,26	0,9993	-0,0226	1,0016
Sobretom/combinação	1,30	0,9865	1,5715	0,9806	0,41	0,9983	-0,0407	1,0050
Combinação	1,39	0,9846	1,1998	0,9851	0,47	0,9978	0,0029	1,0005
	PROPANO				BUTANO			
Variáveis selecionadas a partir da região:	RMSECV %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.	RMSCV %(v/v)	Correl.	Linear	Ang.
Espectro completo	0,44	0,9761	0,0464	0,9847	0,52	0,8817	0,1436	0,9247
Sobretom/combinação	0,54	0,9648	0,0783	0,9758	0,59	0,8475	0,2952	0,8533
Combinação	0,55	0,9628	0,0444	0,9846	0,55	0,8646	0,2629	0,8828

Como os menores valores de RMSECV obtidos na regressão linear múltipla para os quatro gases foram aqueles cujas variáveis foram selecionadas através da região espectral completa, optou-se por utilizar esses modelos para previsão da concentração dos gases nas amostras certificadas. A Figura 38 apresenta os espectros dos gases puros, na região de 1500 a 2650 nm e as variáveis selecionadas para cada hidrocarboneto.

A Tabela 28 mostra os valores dos coeficientes de regressão (P) e o coeficiente independente (P_0) encontrados, para as variáveis selecionadas (λ) na região entre 1500 e 2650 nm a partir da regressão linear múltipla.

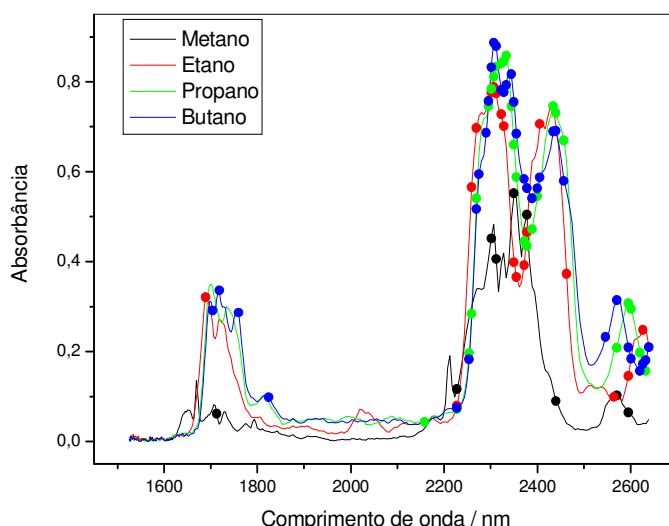


Figura 38. Espectros dos gases puros na região entre 1500 e 2650 nm. Os pontos indicam as variáveis selecionadas para cada gás.

Tabela 28. Valores de coeficientes dependentes e independente obtidos para as variáveis selecionadas a partir da região espectral entre 1500 e 2160 nm.

METANO (9)		ETANO (18)		PROPANO (28)		BUTANO (35)			
λ (nm)	P	λ (nm)	P	λ (nm)	P	λ (nm)	P	λ (nm)	P
1713	46,48	1689	53,66	1716	-95,78	1704	-118,22	2440	-12,71
2228	-1,23	2228	-7,35	1743	56,29	1719	63,48	2457	27,70
2301	-6,91	2259	8,50	2158	-23,84	1760	56,08	2546	-11,21
2312	-23,29	2269	7,38	2228	1,80	1824	53,11	2570	2,03
2350	33,06	2301	4,53	2254	17,71	2228	-5,50	2595	-22,99
2378	-34,71	2307	5,99	2259	-23,46	2254	6,80	2601	-1,61
2350	-11,63	2312	-7,61	2269	-1,24	2269	-21,00	2620	-7,30
2570	2,30	2323	-8,81	2296	-9,21	2275	11,67	2626	16,87
2595	-35,31	2328	-14,42	2301	2,22	2291	-6,65	2638	10,14
$P_0 = 128,87$		2350	-11,55	2307	9,56	2296	6,52		
		2355	0,61	2312	-6,90	2301	5,55		
		2372	8,87	2323	8,80	2307	4,34		
		2377	-9,39	2328	12,79	2312	-21,45		
		2406	36,88	2334	11,54	2323	10,66		
		2463	-20,86	2350	8,14	2328	9,29		
		2564	-7,29	2355	-15,99	2333	5,53		
		2595	-3,26	2372	-26,03	2344	13,32		
		2626	1,33	2378	-3,38	2350	-8,08		
		$P_0 = -2,62$		2389	-1,62	2355	5,47		
				2400	11,61	2372	-9,66		
				2434	-20,12	2378	-6,06		
				2440	-1,45	2389	-10,49		
				2457	20,94	2400	-17,27		
				2570	-6,15	2406	9,617		
				2595	9,34	2434	22,61		
				$P_0 = 32,51$		$P_0 = 5,39$			

Diferentemente da seleção de variáveis realizada no conjunto de espectro obtido com o espectrofotômetro com célula de múltiplas reflexões, para as quatro espécies gasosas foram selecionados comprimentos de onda localizados na região do primeiro sobretom, indicando que essa região possui informações não redundantes para a construção de modelos de previsão. Uma possível explicação para este fato pode estar relacionada à grande quantidade de ruído observada nessa região para a célula de múltiplas reflexões, devido a uma menor intensidade luminosa da fonte de radiação e também pela menor absorção dos gases nessa região.

Os coeficientes mostrados na Tabela 28 foram utilizados para prever a concentração dos gases presentes nas amostras certificadas. A Tabela 29 apresenta os valores de RMSEP, coeficiente de correlação, coeficiente angular e linear obtidos após a previsão dos gases nas quatro replicatas das amostras certificadas (n=16).

Tabela 29. Valores de RMSEP, coeficiente de correlação, coeficiente angular e linear obtidos para as 4 amostras certificadas (n=16) a partir da RLM com variáveis selecionadas na região entre 1500 e 2650 nm.

Gás	RMSEP % (v/v)	Correlação	Linear	Angular
Metano	1,43	0,9972	-14,762	1,1587
Etano	0,51	0,9945	0,2507	0,9805
Propano	0,41	0,9689	-0,4724	1,1004
Butano	0,66	0,8830	-0,8606	1,6641

Para avaliar a influência da razão sinal/ruído sobre a previsão dos gases certificados, foi realizado o cálculo do espectro médio para as quatro replicatas de cada amostra. Este espectro médio foi utilizado para prever a concentração de cada hidrocarboneto gasoso na amostra certificada. A Tabela 30 apresenta os novos resultados da previsão utilizando o modelo por regressão linear múltipla para a média espectral das amostras certificadas.

Tabela 30. Valores de RMSEP, coeficiente de correlação, coeficiente angular e linear obtidos para as 4 amostras certificadas (n=16) a partir da RLM com variáveis selecionadas na região entre 1500 e 2650 nm (espectro médio de 4 replicatas).

Gás	RMSEP % (v/v)	Correlação	Linear	Angular
Metano	1,32	0,9996	-14,762	1,1587
Etano	0,41	0,9966	0,2166	0,9797
Propano	0,34	0,9823	-0,4724	1,1004
Butano	0,42	0,9911	-0,8608	1,6641

Comparando os valores de RMSEP obtidos, observa-se que, em média, houve uma ligeira redução dos valores de RMSEP. Também foi visto um aumento nos coeficientes de correlação, sendo obtidos valores superiores a 0,98. A diferença mais significativa foi observada para o gás butano, cujo coeficiente de correlação se alterou de 0,88 para 0,99. Esses resultados mostram que a razão sinal/ruído causa diferença na previsão dos gases, principalmente para aqueles em baixa concentração nas misturas. A melhora na razão sinal/ruído é função da raiz quadrada no número de replicatas espectrais. Todo espectro obtido nesse estudo é resultado de uma média de cinco replicatas, ou seja, implicando em uma razão sinal/ruído igual a 2,24. Para vinte replicatas (5 varreduras para cada uma das 4 amostras certificadas), esse valor aumenta para 4,47, o que explica a melhora dos parâmetros na previsão da concentração das espécies gasosas contidas nas amostras certificadas.

A Tabela 31 apresenta os valores de concentração dos gases nas amostras certificadas que foram previstas pelos modelos de regressão linear múltipla. Também são apresentados os valores indicados pelo fabricante e os erros relativos correspondentes.

Tabela 31. Valores de concentração dos gases previstos pelos modelos de RLM, valores indicados pelo fabricante, erros relativos para as amostras certificadas e desvio padrão para a amostra prevista (n=4).

	Esperado	Previsto	Erro	Esperado	Previsto	Erro
Gás	Amostra Certificada A		relativo (%)	Amostra Certificada B		relativo (%)
Metano	95,79	96 ± 1	0,2	92,67	93 ± 1	0,4
Etano	2,503	2,8 ± 0,4	12	4,012	4,4 ± 0,4	10
Propano	1,204	1,1 ± 0,3	-9	2,512	1,9 ± 0,3	-24
Butano	0,503	-0,2 ± 0,4	-	0,806	0,7 ± 0,4	-13
Gás	Amostra Certificada C		Erro relativo (%)	Amostra Certificada D		Erro relativo (%)
Metano	86,06	84 ± 1	-2	78,42	76 ± 1	-3
Etano	9,01	8,3 ± 0,4	-8	15,01	15,2 ± 0,4	1
Propano	3,504	3,6 ± 0,3	3	4,52	4,6 ± 0,3	2
Butano	1,406	1,5 ± 0,4	7	2,05	2,5 ± 0,4	22

Na Tabela 31, são observados valores de erro relativo variando entre -3 e 0,4% para a previsão do gás metano. Para o gás etano, esses valores ficam entre -8 e 12%. Na previsão do gás propano, erros relativos variam entre -24 e 3 %. Para o gás butano, foi visto um alto valor de erro relativo para sua previsão na amostra certificada A, -139%, enquanto para as demais amostras estes valor ficou compreendido entre -13 e 22%. O alto valor de erro relativo para o gás butano na amostra A pode ser explicado pelo seu baixo teor quando comparado as demais amostras, estando próximo ao valor do limite de detecção encontrado anteriormente (pg 64).

A Tabela 32 apresenta a comparação entre os valores de RMSEP encontrados na previsão dos gases, por PLS-1 utilizando todas as variáveis da região espectral entre 1500 e 2650 nm e RLM utilizando as variáveis selecionadas pelo algoritmo APS.

Tabela 32. Comparação dos valores de RMSEP para a previsão dos gases pelos modelos PLS-1 na região entre 1500 e 2650 nm e RLM utilizando as variáveis selecionadas nessa região.

Gás	RMSEP (% (v/v))	
	PLS-1 (1500 a 2650 nm)	RLM (seleção variáveis)
Metano	1,49	1,32
Etano	0,28	0,41
Propano	0,32	0,34
Butano	0,32	0,42

Os valores em vermelho indicam modelos semelhantes com 95% de confiança. Com valor de F_t igual a 3,007 para 16 graus de liberdade do modelo mais exato e 4 graus de liberdade para o modelo menos exato e valor de F_t igual a 5,844 para 4 graus de liberdade do modelo mais exato e 16 graus de liberdade para o modelo menos exato.

É visto que, para a previsão da concentração dos quatro gases nas amostras certificadas, os modelos utilizando toda a faixa espectral ou somente as variáveis selecionadas são semelhantes. Deste modo, é visto que é possível utilizar entre 2 e 13% do total de comprimentos de onda de um espectro, através de um método mais simplificado de regressão como o RLM e sem pré-tratamento nos dados espectrais para realizar a determinação dos hidrocarbonetos gasosos nas amostras certificadas.

5. CONCLUSÃO

Os estudos realizados demonstram a possibilidade do emprego da espectroscopia NIR em conjunto com ferramentas quimiométricas para a determinação da composição de misturas gasosas contendo metano, etano, propano e butano em concentrações semelhantes às aquelas encontradas no gás natural.

O uso do espectrofotômetro com célula de medida de múltiplas reflexões no estudo inicial possibilitou o trabalho em baixas concentrações dos gases com alta sensibilidade, através do caminho óptico de 28,8 m. Na construção dos modelos

de calibração multivariada por PLS-1 foram encontrados valores de RMSEP de 1,8% (v/v) para a previsão do gás metano, 0,7% (v/v) para a previsão do gás etano e 0,5% (v/v) para os gases propano e butano, demonstrando ser possível a previsão da concentração desses gases com erros absolutos inferiores a 2%.

O espectrofotômetro com célula de medida de caminho óptico fixo demonstrou maior robustez e facilidade de operação, além de baixo custo das células.

A análise exploratória (PCA) dos dados obtidos nesse espectrofotômetro mostrou não haver diferenciação entre o conjunto de espectros das misturas preparadas no laboratório e o conjunto de espectros das amostras certificadas (White Martins). Indicando que ambas possuem o mesmo padrão espectral e, deste modo, pode-se verificar a não ocorrência de erros instrumentais, químicos ou físicos durante o preparo das misturas sintéticas ou durante o procedimento de obtenção dos espectros.

Foram obtidos resultados satisfatórios para os modelos quimiométricos multivariados desenvolvidos por PLS-1. Na previsão dos hidrocarbonetos gasosos nas amostras certificadas, foram obtidos erros absolutos iguais a 1%, 0,3%, 0,2% e 0,2% (v/v) para os gases metano, etano, propano e butano, respectivamente.

Em comparação com a técnica cromatografia gasosa, a espectrofotometria no NIR apresentou melhor precisão para a previsão do gás metano nas amostras certificadas (desvios padrão relativo variando entre 0,3 e 0,7%). Para o gás etano, ambas as técnicas apresentam valores semelhantes de precisão, entre 1 e 3% para a cromatografia gasosa e entre 0,5 e 7% para a espectrofotometria NIR. Contudo, para os gases de menor concentração, etano, propano e butano, a cromatografia gasosa se destaca apresentando menores valores de desvio padrão relativo (entre 0,5 e 5% para propano e entre 1 e 17% para butano).

Uma diferença significativa entre os conjuntos de dados obtidos com as diferentes células de medida é a melhora na razão sinal/ruído que ocorre quando

há a diminuição no caminho óptico. O que ocasiona o melhor poder de previsão dos modelos que utilizam os dados obtidos na célula de caminho óptico fixo.

No processo de seleção de variáveis, em ambos os conjuntos de dados o número de comprimento de onda foi reduzido para no máximo 13% do número inicial.

Para o conjunto de espectros obtidos com a célula de múltiplas reflexões, os modelos de RLM construídos a partir da seleção de variáveis não se mostrou eficaz para a previsão dos hidrocarbonetos propano e butano, para os quais foram encontrados valores de erros absolutos maiores que aqueles obtidos pelos modelos que utilizaram toda a região espectral.

Os modelos por RLM construídos a partir das variáveis selecionadas com o conjunto de espectros obtidos na célula de caminho óptico fixo mostraram a mesma capacidade de previsão para os gases metano, etano, propano e butano nas amostras certificadas, quando comparados com os modelos por PLS-1 que utilizam toda a região espectral sem pré-tratamento. Foram obtidos valores de erros absolutos de 1%, 0,4%, 0,3% e 0,4% (v/v) para os gases metano, etano, propano e butano, respectivamente.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CONPET - *Programa Nacional de Racionalização do Uso dos Derivados de Petróleo e do Gás Natural*, disponível no endereço eletrônico www.conpet.gov.br, consultado em 20/06/2008.
2. Petrobras – *Petróleo Brasileiro S.A.*, disponível no endereço eletrônico: http://www2.petrobras.com.br/portal/Produtos_Servicos.htm, consultado em 07/06/2008.
3. AGA - *American Gas Association*, disponível no endereço eletrônico: <http://www.aga.org>, consultado em 07/06/2008.
4. ANEEL - *Agência Nacional de Energia Elétrica*, disponível no endereço eletrônico: [http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/09-Gas_Natural\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/09-Gas_Natural(2).pdf), consultado em 07/06/2008.
5. Nogueira, L.A.H., *Produção e processamento de petróleo e gás natural no Brasil: perspectivas e sustentabilidade nos próximos 20 anos*, disponível no endereço eletrônico <http://libdigi.unicamp.br/document/?view=18>, consultado em 20/06/2008.
6. Cecci, J. C., *Indústria Brasileira de Gás Natural: Regulação Atual e Desafios Futuros*, Agência Nacional do Petróleo, ANP, Rio de Janeiro 2001, disponível no endereço eletrônico: http://www.anp.gov.br/doc/gas/livro_ANP_SCG.doc, consultado em 07/06/2008.
7. Hage, J. A. A., *Bolívia, Brasil e a Guerra do Gás*, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, SP, 2006.
8. EIA – *Energy Information Administration*, disponível no endereço eletrônico: www.eia.doe.gov, consultado em 05/07/2008.
9. Fernandes, E., Fonseca, M.V.A., Alonso, P.S.R., *Energy Policy*, 33 (2005) p. 365.
10. Correa, E.L., *A Viabilidade Econômica do Gás Natural - Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2002.
11. Petrobras – *Petróleo Brasileiro S.A.*, disponível no endereço eletrônico: <http://www2.petrobras.com.br/espacoconhecer/APetrobras/atividades.asp>, consultado em 07/06/2008.
12. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo e Gás Natural 2007, Rio de Janeiro, 2007.
13. Sant'Anna, M.S., *Plangas, Plano de Antecipação da Produção de Gás*, 3ª. Conferência Anual de Mercado de Gás, 2007, disponível no endereço eletrônico: http://www.cogensp.com.br/cogensp/workshop/2007/Plangas_30012007.pdf, consultado em 07/06/2008.
14. Petrobras - *Main Petrobras Projects in the Growth Acceleration Plan (GAP)*, disponível no endereço eletrônico: <http://www.petrobras.com.br/ri/English>, consultado em 07/06/2008.

15. Szklo, A.S., Soares, J.B., Tolmasquim, M.T., *Energy Policy*, 32 (2004) p. 1415.
16. BEN 2007 - *Balanço Energético Nacional*, Ministério de Minas e Energia, 2007.
17. ANP – Nota Técnica 033/2002-SCG, *Panorama da Indústria de Gás Natural no Brasil: Aspectos Regulatórios e Desafios*, Rio de Janeiro, 23 de junho de 2002. Disponível no endereço eletrônico http://www.anp.gov.br/doc/notas_tecnicas/Nota_Tecnica_ANP_016_2002.pdf, consultado em 07/06/2008.
18. Vieira, P. L., Garcia, C.B., Guimarães, H.B., Torres, E.A., Pereira O.L.S., *Gás natural: benefícios ambientais no estado da Bahia*, Solisluma Design e Editora, Salvador, **2005**.
19. Yeh, S., *Energy Policy*, 35 (2007) p. 5865.
20. IANGV - *International Association of Natural Gas Vehicles*, disponível no endereço eletrônico: <http://www.iangv.org/>, consultado em 20/06/2008.
21. Alonso, P.S.R., *Centro de Tecnologia do Gás*, disponível no endereço eletrônico: www.ctgas.com.br, consultado em 20/06/2008.
22. Mendoça, M. J. C., Gutierrez, M. B. S., *O Efeito Estufa e o Setor Energético Brasileiro*, Rio de Janeiro, 2000, IPEA, Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada, disponível no endereço eletrônico: http://www.ipea.gov.br/pub/td/2000/td_0719.pdf, consultado em 01/06/2008.
23. Lapidus, A.I., Krylov, I.F., Tonkonogov, B.P., *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 41, 3 (**2005**) p. 165.
24. ASTM D 1945 - Standard Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography.
25. Portaria Agência Nacional do Petróleo (ANP), Regulamento Técnico Nº 104, de 8 de julho de **2002**.
26. ASTM D 3588 - Standard Practice for Calculating Heat Value, Compressibility Factor, and Relative Density of Gaseous Fuels.
27. ISO 6976, Natural gas -- Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition, **1995**.
28. ISO 6974, Natural Gas – Determination of Composition with Defined Uncertainty by Gas Chromatography: Part 3. Determination of Hydrogen, Helium, Inert Gases and Hydrocarbons up to C8, International Organization for Standardization, **1995**.
29. ASTM D 5504 Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence.
30. ISO 6326, Natural Gas - Determination of Sulfur Compounds, Parts 1 to 5.
31. ASTM D 5454 – Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence.
32. ISO 15403, Natural Gas - Designation of the quality of natural gas for use as a compressed fuel for vehicles, **2000**.

33. ISO 6974, Natural Gas - Determination of Composition with Defined Uncertainty by Gas Chromatography: Part 1. Guidelines for Tailored Analysis, International Organization for Standardization, **1995**.
34. ISO 6974, Natural Gas - Determination of Composition with Defined Uncertainty by Gas Chromatography: Part 2. Measuring system Characteristics and Statistics for Data Treatment, International Organization for Standardization, **1995**.
35. ISO 6974, Natural Gas - Determination of Composition with Defined Uncertainty by Gas Chromatography: Part 4. Determination of Nitrogen, Carbon Dioxide and Hydrocarbons (C1 up to C5 and C6+) for a Laboratory and On-Line Measuring System, International Organization for Standardization, **1995**.
36. ISO 6974, Natural Gas - Determination of Composition with Defined Uncertainty by Gas Chromatography: Part 5. Determination of Nitrogen, Carbon Dioxide and Hydrocarbons (C1 up to C5 and C6+) for a Laboratory and On-Line Process Application, International Organization for Standardization, **1995**.
37. ISO 6974, Natural Gas - Determination of Composition with Defined Uncertainty by Gas Chromatography: Part 6. Capillary Gas Chromatographic Procedure, International Organization for Standardization, **1995**.
38. ISO 6975, Natural Gas - Extended Analysis—Gas-Chromatographic Method, International Organization for Standardization, **1997**.
39. ISO 10723, Natural Gas - Performance Evaluation for On-Line Analytical Systems, International Organization for Standardization, **1995**.
40. McNair, H.M., Miller, J.M., *Basic Gas Chromatography*, John Wiley & Sons Inc., Estados Unidos, **1998**.
41. Collin, C. H.; Braga, G.L., Bonato, P.S., “*Introdução a métodos cromatográficos*”, 7^a ed., Campinas, S.P, Editora da Unicamp, **1997**.
42. Grob, R.L., *Modern Practice of Gas Chromatography*, 3^a ed., John Wiley & Sons, Inc., Canada, **1995**.
43. Ulbig, P., Hoburg, D., *Thermochimica Acta*, 382 (**2002**) p. 27.
44. Vargha, G.; Milton, M.; Cox, M.; Kamvissis, S., *Journal of Chromatography*, 1017, 1/2 (**2003**) p. 131.
45. Ozaki, Y.; Sasic, S.; Jiang, J. H., *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 9 (**2001**) p. 63.
46. Donahue S.M., Brown, C.W., Caputo, B., M.D. Modell, *Analytical Chemistry*, 60 (**1988**) p. 1873.
47. Brown, C.W., Lo, X.-C., *Applied Spectroscopy*, 47 (**1993**) p. 812.
48. Brown C.W., Mangal, A., Barnett, S.M., *Applied Spectroscopy*, 52 (**1998**) p. 746.
49. Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., *Introduction to Spectroscopy – A Guide for Students of Organic Chemistry*, 3^a. edição, Brooks/Cole – Thomson Learning, Estados Unidos, **2001**.
50. Hollas, J.M., *Modern Spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2^a. ed., Inglaterra, **1992**.

51. Atkins, P., de Paula, J., *Físico-Química*, Vol. 2, 7^a. edição, LTC Editora, Rio de Janeiro, **2004**.
52. Shoemaker, D. P., Garland, C.W., Nibler, J.W., *Experiments in Physical Chemistry*, 5a. edição, McGraw-Hill, Estados Unidos, **1989**.
53. Eisberg, R., Resnick, R., *Física Quântica*, Rio de Janeiro, **1979**.
54. Willians, P. e Norris, K., *Near-infrared technology in the agricultural and food industries*, editado por American Association of Cereal Chemists, Inc., Estados Unidos, **1987**.
55. Osborne, B.G., Fearn, T., Hindle, P.H., *Practical Near Spectroscopy with applications in food and beverage analysis*, 2a. edição, Longman Scientific & Technical, Inglaterra, **1993**.
56. Skoog, D. A., Holler, F.J., Nieman, T. A., *Princípios de Análise Instrumental*, 5^a edição, Bookman, Porto Alegre, **2002**.
57. Burns, D. A. e Ciurxak, E. W., *Handbook of Near Infrared Analysis*, 2^a edição, Marcel Dekker Inc., Nova York, **2001**.
58. Mullins, O. C., Joshi, N. B., Grodenzi, H., Daigle, T., Crowell, C., Joseph, M.T. and Jamaluddin, A., *Applied Spectroscopy*, 54 (**2000**) p. 624.
59. Workman, J.J., Mobvley, P.R., Kowalski, B.R. and Bro, R., *Applied Spectroscopy*. Reviews, 31, 1/2 (**1996**) p. 73.
60. Blanco, M., Villarroya, I., *Trends in Analytical Chemistry*, 21, 4 (**2002**) p. 240.
61. Pasquini, C., *Journal of Brazilian Chemistry Society*, 14, 2 (**2003**) p. 198.
62. McClure, W.F., *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 11 (**2003**) p. 487.
63. Tran, C. D., *Analytical Chemistry*, 64 (**1992**) p. 971A.
64. Malinen, J., Käsäkoski, M., Rikola, R., Eddison, C. G., *Sensors and Actuators B*, 51 (**1998**) p. 220.
65. DiFoggio, R., *Applied Spectroscopy*, 54, 3 (**2000**) p. 94A.
66. Lavine, B. K.; Workman, J. Jr., *Analytical Chemistry*, 74 (**2002**) p. 12.
67. Breitzkreitz, M. C., Raimundo Jr., I.M.; Rohwedder, J.J.R.; Pasquini, C.; Dantas Filho, H.A.; José, G.E., Araújo, M.C.U., *Analyst*, 128 (**2003**) p. 1204.
68. Bokobza, L. J., *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, 6 (**1998**) p.3.
69. Reich, G., *Advanced Drug Delivery Reviews*, 57 (**2005**) p. 1109.
70. Makhoukhi, N., Péré, E., Creff, R., Pouchan, C., *Molecular Structure*, 744-747 (**2005**) p. 855.
71. van Agthoven, M. A., Fujisawa, Go, Rabbito, P., Mullins, O. C., *Applied Spectroscopy*, 56, 5 (**2002**) p. 593.
72. Rest, A.J., Warren, R., Murray, S.C., *Applied Spectroscopy*, 50 (**1996**) p.517.
73. Boelens, H. F. M., Kok, W. T., de Noord, O. E., Smilde, A. K., *Applied Spectroscopy*, 54, 3 (**2000**) p. 406.
74. Lavine, B. K.; Chemometrics, *Analytical Chemistry*, 72 (**2000**) p. 91R.
75. Geladi, P.; *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*; 58, 5 (**2003**) p. 767.

76. Beebe, K. R.; Pell, R. J. e Seasholtz, M. B., *Chemometrics: A Practical Guide*, 1ª edição, John Wiley & Sons, Inc., Estados Unidos, **1998**.
77. Geladi, P., *Journal of Chemometrics*, 2 (**1998**) p. 231.
78. Workman, J. J., *Applied Spectroscopy Reviews*, 31 (**1996**) p. 3.
79. Unscrambler – EX Use's Guide, v. 9.2, Camo A/S, Trondheim.
80. Ferreira, M. M. C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P. L. O., *Química Nova*, 22, 5 (**1999**) p.724.
81. Barros N., B., Scarminio, I.S., Bruns, R.E., *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, Editora Unicamp, Campinas, **2001**.
82. Brimrose catálogo, Estados Unidos, Janeiro, 1995.
83. NIST (National Institute of Standards and Technology), <http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines1.pl> , consultado em 04/01/2007.
84. Nielsen, J. R., Thornton, V., Dale, E.B., *Reviews of Modern Physics*, 16, 3/4 (**1944**) p. 307.
85. Araújo, M. C. U., Saldanha, T. C. B., Galvão, R. K. H., Yoneyama, T., Chame, H. C., Visani, V. *The Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 57 (**2001**) p. 65.