

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



## TESE DE DOUTORADO

**Um sistema em fluxo para preparação de misturas gasosas e análise *screening* de GNV e GLP com respeito ao conteúdo de metano e propano usando espectrometria NIR e quimiometria**

**Hebertty Vieira Dantas**

**João Pessoa – PB - Brasil  
Junho/2014**



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



## TESE DE DOUTORADO

**Um sistema em fluxo para preparação de misturas gasosas e análise *screening* de GNV e GLP com respeito ao conteúdo de metano e propano usando espectrometria NIR e quimiometria**

**Hebertty Vieira Dantas\***

Tese de doutorado, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química, área de concentração Química Analítica.

**Orientador: Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo**

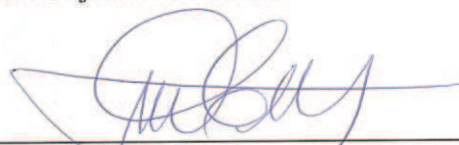
**Co-Orientador: Prof. Dr. Pablo Nogueira Teles Moreira**

\* Bolsista da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

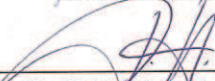
**João Pessoa – PB - Brasil  
Junho/2014**

## **Um sistema em fluxo para análise screening de GNV e GLP com respeito ao conteúdo de metano e propano usando espectrometria NIR e quimiometria.**

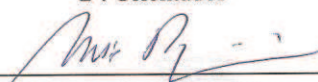
Tese de Doutorado de Herbetty Vieira Dantas aprovada pela banca examinadora em 02 de junho de 2014:



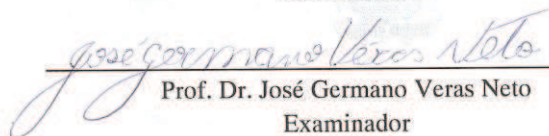
Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo  
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Pablo Nogueira Teles Moreira  
2º. Orientador



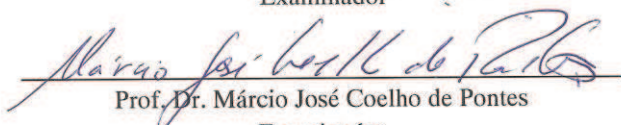
Prof. Dr. Célio Pasquini  
Examinador



Prof. Dr. José Germano Veras Neto  
Examinador



Prof. Dr. Edvan Cirino da Silva  
Examinador



Prof. Dr. Márcio José Coelho de Pontes  
Examinador

## DEDICATÓRIA



Ao Deus,

Todo poderoso, que excede em amor e misericórdia para conosco.  
Que me iluminou, deu-me graça e coragem de vencer.  
E que me sustentou e me deu saúde, equilíbrio emocional e espiritual.  
É o mesmo Deus que me recolherá debaixo de suas asas para sempre.  
Amém.

A minha amada esposa, Camila,

Pelo amor, sinceridade e lealdade.  
Por acreditar na minha capacidade.  
Por sempre me incentivar e apoiar.  
E pela compreensão nos diversos momentos de ausência.

Aos meus pais, Edeildo e Cimar, e toda minha família,

Pela forma que me educaram e me ensinaram a viver.  
Pelo incentivo e por sempre acreditarem em mim.  
Os quais, sempre me ajudaram e jamais se afastarão.

Grato e com amor,  
Eu dedico.

## AGRADECIMENTOS



- A Deus, por mais uma vitória alcançada.
- Aos meus pais, Edeildo Pinheiro e Francisca Vieira, e meus irmãos, Stênio, Elly Dennis e Tallyta, por sermos uma família de vitórias.
- A minha querida esposa, Camila Buanna, pelo amor para comigo e incentivo sem tamanho.
- Ao Prof. Dr. Mário Ugulino pela oportunidade de trabalho, orientação, apoio, confiança e amizade.
- Ao amigo Pablo Moreira, pela ajuda, mais do que imprescindível, para a realização deste trabalho.
- Aos demais professores do LAQA pelas contribuições acadêmico-científicas.
- A meus colegas Marcelo Batista, Sófacles Figueredo, Maurício Monteiro, Inakã Barreto, Stefani de Andrade, Urijatan Souto e Anderson da Silva pelo companheirismo e amizade.
- A Mayara Ferreira pelo auxílio nos experimentos e companheirismo nos momentos de aprendizagem.
- A todos que fazem o LAQA pela boa convivência, brincadeiras e também pela troca de idéias, de conhecimentos e experiências.
- A CAPES pelo fornecimento da bolsa.
- Enfim, a todos que, de maneira direta ou indireta, contribuíram com essa realização profissional.

Muito Obrigado!

# SUMÁRIO



LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO 1 .....	19
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Objetivo geral .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2. Objetivos Específicos .....</b>	<b>3</b>
<b>1.3. ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
<b>1.3.1. Gases .....</b>	<b>4</b>
1.3.1.1. Gases ideais .....	5
1.3.1.2. Gases reais .....	5
1.3.1.3. Mistura de gases .....	7
<b>1.3.2. Combustíveis gasosos .....</b>	<b>9</b>
1.3.2.1. Gás natural .....	10
1.3.2.2. Gás liquefeito de petróleo .....	12
1.3.2.3. Controle de qualidade de combustíveis gasosos .....	14
<b>1.3.3. Análise de espécies gasosas .....</b>	<b>17</b>
1.3.3.1. Amostragem gasosa e instrumentação .....	17
1.3.3.2. Cromatografia gasosa .....	20
1.3.3.3. Espectroscopia de Infravermelho próximo .....	22
1.3.3.4. Aplicações do infravermelho próximo a análises gasosas .....	24
<b>1.3.4. Quimiometria .....</b>	<b>28</b>
1.3.4.1. Métodos de reconhecimento de padrões e classificação .....	29
1.3.4.2. PCA .....	30
1.3.4.3. SIMCA .....	31
1.3.4.4. APS-LDA .....	33
<b>1.3.5. Análise <i>Screening</i> .....</b>	<b>35</b>

CAPÍTULO 2 .....	37
<b>2. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>38</b>
<b>2.1. Instrumentação de análise.....</b>	<b>38</b>
2.1.1. Cromatografia.....	38
2.1.2. NIR.....	39
2.2. Célula de análise gasosa .....	40
2.3. Recipientes coletores de gás natural.....	41
2.4. Sistema de introdução e mistura de amostras gasosas .....	42
2.5. Automatização do sistema de misturas gasosas .....	45
2.5.1. Funcionamento do SAIMG.....	48
2.5.2. Interface de gerenciamento.....	51
2.5.3. Software de gerenciamento.....	52
2.5.4. Descrição visual do software desenvolvido.....	53
2.5.5. Planejamento da mistura gasosa teórica .....	56
2.5.6. Criação da mistura gasosa reais.....	61
2.5.7. Criação de rotinas automáticas .....	62
CAPÍTULO 3 .....	63
<b>3. APLICAÇÕES ANALÍTICAS .....</b>	<b>64</b>
<b>3.1 Avaliação e otimização de parâmetros do Sistema Automático de Introdução e Mistura Gasosa - SAIMG.....</b>	<b>64</b>
3.1.1 Calibração da pressão para o GasMixer .....	64
3.1.2 Ajuste de parâmetros de configuração .....	65
3.1.3 Precisão e exatidão da introdução gasosa .....	67
3.1.4 Qualidade da homogeneidade gasosa .....	68
3.1.5 Estudo da análise de metano através da cromatografia .....	69
3.1.5.1 Validação da calibração do metano .....	70
3.1.6 Estudo da análise de metano através da espectrometria NIR.....	75
<b>3.2 Análise <i>screening</i> de amostras de GLP através da espectrometria NIR em relação a concentração de propano<sup>[121]</sup> .....</b>	<b>76</b>
3.2.1 Amostras de padrões .....	76
3.2.2 Metodologia.....	77
3.2.3 Software para análise quimiométrica.....	78
3.2.3 Resultados e discussão.....	79
3.2.3.1 Análise cromatográfica.....	79

3.2.3.2	Análise por espectrometria NIR.....	80
3.2.3.3	Análise <i>Screening</i> .....	82
3.2.3.4	Conclusão.....	83
3.3	Análise <i>screening</i> de amostras de GN através da espectrometria NIR em relação a concentração de metano <sup>[124]</sup> .....	84
3.3.1	Amostras de padrões.....	84
3.3.2	Instrumentação utilizada.....	85
3.3.3	Metodologia.....	87
3.3.3.1	Análise de amostras comerciais de GNV.....	87
3.3.3.2	Preparação e análise de misturas de gases.....	87
3.3.3.3	Pré-processamento dos dados espectrais.....	88
3.3.4	Resultados e discussão.....	89
3.3.4.1	Análise cromatográfica.....	89
3.3.4.2	Análise NIR.....	90
3.3.4.3	Análise <i>Screening</i> .....	91
3.3.4.4	Conclusão.....	94
CAPÍTULO 4	.....	96
4	CONCLUSÃO.....	97
4.1	Propostas para continuidade da pesquisa.....	99
5	REFERÊNCIAS.....	101
6	ANEXOS.....	112



## LISTA DE FIGURAS



<b>Figura 1.1</b>	Diagrama esquemático das classes principais de amostragem gasosa e suas respectivas características. (Adaptada de CRUZ, 2008 <sup>[6]</sup> )	<b>18</b>
<b>Figura 1.2</b>	Diagrama de fluxo apresentado como opção para amostragem padrão (ASTM) de combustíveis gasosos de forma ativa para recipiente de volume fixo. (Adaptada de ASTM: D5287–08 <sup>[8]</sup> )	<b>20</b>
<b>Figura 1.3</b>	Esquema de separação da coluna. As irregularidades nas paredes da coluna simbolizam a resistência química e física da fase estacionária contra o fluxo da mistura de moléculas injetadas. Fonte: modificado de (SETTLE, F.A., 1997) <sup>[58]</sup>	<b>21</b>
<b>Figura 1.4</b>	Região do Infravermelho no espectro eletromagnético. (Adaptada de VOLMER, 2001 <sup>[9]</sup> )	<b>23</b>
<b>Figura 1.5</b>	Relação entre a faixa espectral desde o visível até o infravermelho com diferentes tipos de diodos <i>lasers</i> semicondutores. (Adaptada de WERLE, P. <i>et al</i> , 2002 <sup>[81]</sup> )	<b>26</b>
<b>Figura 1.6</b>	Representação das classes de amostras para o <i>SIMCA</i> . Fonte: modificado de (BRERETON <i>et al</i> , 1998) <sup>[89]</sup>	<b>32</b>
<b>Figura 2.1</b>	Cromatógrafo Gasoso, Shimadzu, modelo GC-2014.	<b>39</b>
<b>Figura 2.2</b>	Espectrômetro FTIR, Perkin Elmer, Spectrum GX.	<b>39</b>
<b>Figura 2.3</b>	Esquema gráfico da montagem da célula de análise NIR.	<b>40</b>
<b>Figura 2.4</b>	Esquema gráfico com as dimensões da célula de análise NIR.	<b>41</b>

- Figura 2.5** Fotografias e esquema gráfico dos cilindros amostradores para coleta de amostras de GNV. 42
- Figura 2.6** Sistema de injeção de amostra gasosa para análise NIR e cromatografia. (a) espectrômetro NIR; (b) célula de medida; (c) suporte do sistema de injeção e o (d) cromatógrafo gasoso. 43
- Figura 2.7** Esquema gráfico detalhado do sistema de introdução de amostras gasosas. (a) suporte do sistema de introdução; (b) regulador da pressão de saída para o cromatógrafo; (c) manômetro digital; (d) fluxômetro; (e) confluência de entrada; (f) registro de saída para o exaustor; (g) registro de entrada do ar comprimido; (h) registro de entrada do gás; (i) conexão entrada de gás na célula de análise; (j) conexão de saída do gás da célula de análise e (k) registro de saída. 44
- Figura 2.8** Diagrama de fluxo do sistema de introdução de amostras. (a) Reguladores de pressão do fluxo de passagem dos cilindros; (b) válvulas de abertura e fechamento; (c) Confluência dos gases de entrada; (d) fluxômetro; (e) registro de entrada do gás; (f) célula de medida; (g) manômetro digital; (h) registro de saída do gás; (i) regulador de pressão de saída para o cromatógrafo; (j) válvula de injeção automática; (k) *Loop* de amostragem. 45
- Figura 2.9** Organograma didático dos principais componentes do Sistema Automático de Introdução e Mistura Gasosa-SAIMG. 46

- Figura 2.10** Diagrama esquemático do sistema Sistema Automático de Introdução e Mistura Gasosa-SAIMG, associado ao NIR e o CG. (a) válvula solenóide de controle automático; (b) válvula de auto-  
operação de retenção de fluxo; (c) conexão rosqueada 3/8" BSP-bronze; (d) purga de saída de gás; (e) válvula agulha; (f) célula de  
fluxo de gás para análise NIR; (g) bomba diafragma à pistão; (h) manômetro digital; (i) coletor de admissão de gás; (j) injetor  
automático de amostras; (l) Interface de gerenciamento. A linha sólida com diâmetro inferior referem-se a conexões rígidas. A  
linha sólida com diâmetro superior refere-se as mangueiras flexíveis de aço inoxidável, e as com marcações refere-se a  
magueira empacotada com esferas poliméricas. A linha tracejada refere-se as conexões de sinais elétricos com a interface de  
gerenciamento. **47**
- Figura 2.11** Fotografias das principais partes do SAIMG com referências do Diagrama esquemático. (f) célula de fluxo de gás para análise NIR;  
(g) bomba diafragma à pistão; (h) manômetro digital; (i) coletor de admissão de gás; (j) injetor automático de amostras; (l) Interface  
de gerenciamento. **48**
- Figura 2.12** Representação simplificada do SAIMG com indicações numéricas das válvulas. **49**
- Figura 2.13** Imagens da tela principal (a) do software GasMixer e as telas básicas de banco de dados (e) e conversão de unidades (d).  
Principais botões de acesso para o simulador de misturas (b) e o painel de controle do SAIMG (c), além do botão de sair (f). **54**
- Figura 2.14** Imagens da tela de simulação teórica do software GasMixer. As indicações entre parênteses indicam os principais componentes. **55**

- Figura 2.15** Imagens da tela de simulação teórica do software GasMixer. As indicações entre parênteses indicam os principais componentes. **56**
- Figura 3.1** Calibração da resposta eletrônica com a medida real da pressão manométrica interna no SAIMG. **65**
- Figura 3.2** Resultados das análises de diferentes alíquotas da mistura gasosa de metano e etano  $50,0 \pm 0,9\%$  (mol/mol) a partir de procesos de homogeneização de forma dinâmica (a) ou estática (b). **69**
- Figura 3.3** Gráficos de resíduos para os modelos de calibração de metano baseados nas esquações de estado dos gases ideais (a) e de Redlich-Kwong (b). **73**
- Figura 3.4** Diagrama de fluxo do sistema de introdução de amostras. (a, c, f) válvulas de abertura e fechamento; (b) reguladores de pressão do fluxo de passagem de cilindros; (d) confluência dos gases de entrada; (e) fluxometro; (g) NIR; (h) célula de medida; (j) manômetro digital; (l) regulador de pressão de saída para o (m) cromatógrafo gasoso. **78**
- Figura 3.5** Resultados cromatográficos da concentração de propano das 57 amostras de GLP, com desvio padrão de repetição da análise igual a  $0,55\%$  mol/mol. As linhas sólidas e pontilhadas indicam os limites mínimos e máximo da concentração de propano nas classes de GLP rico e GLP pobre, respectivamente. **80**
- Figura 3.6** (a) Espectros NIR das amostras ricas (azul) e pobres (vermelho) de GLP e o (b) gráfico PC1xPC2 obtido a partir dos dados NIR. A variância explicada por cada PC está descrita entre parênteses. As amostras de GLP rico e pobre foram representadas por círculos (azul) e quadrados (vermelho), respectivamente. **81**
- Figura 3.7** Gráfico de pesos associados a PC1 e a PC2 obtido a partir dos espectros NIR das amostras de GLP rico e pobres. **82**

- Figura 3.8** (a) Valor da função de custo do algoritmo APS-LDA para a seleção de comprimentos de onda e os (b) valores de absorvância das 57 amostras de GLP no único comprimento de onda selecionado ( $8175\text{ cm}^{-1}$ ). As amostras de GLP rico e pobre foram representadas por círculos e quadrados, respectivamente. **83**
- Figura 3.9** (A) fotografia e (B) diagrama esquemático do sistema de amostragem e mistura de gases associado ao NIR e o CG. (a) cilindro de amostras de GNV ou metano, (b) ar comprimido, (c) nitrogênio e (d) fluido de isqueiro ou etano; (e) válvula esfera; (f) conexão rosqueada 3/8" BSP-bronze, (g) manômetro; (h) mangueiras flexíveis de aço inoxidável; (i) coletor de admissão de gás; (j) purga de saída de gás; (k) fluxômetro; (l) válvula agulha; (m) célula de fluxo de gás para análise NIR; (n) manômetro digital; (o) espectrômetro NIR; (p) injetor automático de amostras; (q) cromatógrafo gasoso; (r) sistema de misturas de gases; (s) cilindro de coleta de amostras de GNV. **86**
- Figura 3.10** Concentração de metano (%mol/mol) das amostras de GNV e das misturas gasosas. As amostras e GNV com concentrações acima e abaixo do limite de especificação estão indicados por GNV- e GNV+, respectivamente. **90**
- Figura 3.11** Espectros NIR de uma amostra de GNV e quatro misturas gasosas, em um intervalo de  $9100\text{-}4800\text{ cm}^{-1}$  e regiões expandidas de (A)  $8925\text{-}8425$ ,  $7600\text{-}7075$  (B) e (C),  $6150\text{-}5500\text{ cm}^{-1}$ . As indicações em (A) correspondem a (i) amostra de GNV e quatro misturas com (ii) de nitrogênio, (iii) ar comprimido, (iv) fluido de isqueiro e (v) etano. Foi adicionado um offset de 0,05 unidades de absorvância entre os espectros afim de facilitar a visualização. **91**

- Figura 3.12** Espectros NIR de (i) metano (99,995% mol/mol) e uma (ii) amostra de GNV em comparação com o perfil dos (III) loadings de PC1, em faixas expandidas de (A) 9000-8500, (B) 7600-7000 e (C) 6150-5900  $\text{cm}^{-1}$ . As linhas tracejadas referem-se as bandas espectrais (C-H) admitidas para o metano na fase gasosa: 6006, 7514, 8604, 8807 e 8900  $\text{cm}^{-1}$ . Foi adicionado um offset entre os espectros afim de facilitar a visualização. **86**
- Figura 3.13** Gráfico PC1  $\times$  PC2 de todas as amostras analisadas. O percentual de variância explicada é indicado em cada eixo. **93**
- Figura 3.14** Gráfico Si  $\times$  Hi das amostras de GNV e misturas de gases do conjunto de teste do modelo desenvolvido. A inserção é uma expansão da região indicada com um retângulo tracejado. A linha vertical e a horizontal indicam os limites da classe de GNV a um nível de confiança de 95%. **94**

## LISTA DE TABELAS



<b>Tabela 1.1</b>	Parâmetros de qualidade do GN segundo a ANP.	<b>11</b>
<b>Tabela 1.2</b>	Parâmetros de qualidade do GLP segundo a ANP.	<b>13</b>
<b>Tabela 3.1</b>	Comparativo estatístico entre experimentos pela variação do parâmetro tempo OFF do SAIMG. Cada experimento foi realizado sete vezes.	<b>66</b>
<b>Tabela 3.2</b>	Equações para ANOVA aplicada a um modelo obtido pelo método dos mínimos quadrados.	<b>70</b>
<b>Tabela 3.3</b>	Análise de variância (ANOVA) para o modelo linear obtido por CG e a equação de estado ideal dos gases.	<b>72</b>
<b>Tabela 3.4</b>	Análise de variância (ANOVA) para o modelo linear obtido por CG e a equação de estado de Redlich-Kwong.	<b>72</b>
<b>Tabela 3.5</b>	Coefficientes de regressão e intervalos de confiança para os valores populacionais ( $\beta_0$ e $\beta_1$ ) do modelo linear ( $y = b_0 + b_1 x$ ) obtido por CG e a respectiva equação de estado dos gases.	<b>73</b>
<b>Tabela 3.6</b>	Resultados cromatográficos da concentração de metano (%mol/mol) calculados a partir de modelos referenciados pelas equações de estado dos gases ideais (I) e de Redlich-Kwong (R-K).	<b>74</b>
<b>Tabela 3.7</b>	Resultados espectrais (NIR) da concentração de metano (%mol/mol) calculados a partir de modelos referenciados pelas equações de estado dos gases ideais (I) e de Redlich-Kwong (R-K).	<b>75</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS



ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	Sociedade Americana de testes e materiais ( <i>American Society for Testing and Materials</i> )
BTU	Unidade Térmica Britânica ( <i>British Thermal Unit</i> )
CG	Cromatografia gasosa
FAR	Infravermelho Distante ( <i>Far Infrared</i> )
FT-IR	Infravermelho com Transformada de Fourier ( <i>Fourier transform Infrared</i> )
GN	Gás Natural
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GNV	Gás Natural Veicular
<i>HCA</i>	Análise de Agrupamento Hierárquico ( <i>Hierarchical Cluster Analysis</i> )
IR	Infravermelho ( <i>InfraRed</i> )
<i>KS</i>	Kennard-Stone
<i>LDA</i>	Análise Discriminatória Linear ( <i>Linear Discriminant analysis</i> )



## RESUMO



**Título:** Um sistema em fluxo para preparação de misturas gasosas e análise *screening* de GNV e GLP com respeito ao conteúdo de metano e propano usando espectrometria NIR e quimiometria.

**Autor:** Hebertty Vieira Dantas

**Orientadores:** Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo

Prof. Dr. Pablo Nogueira Teles Moreira

A preocupação com os problemas ambientais impulsionaram a busca por novas fontes de energia e consequentemente provocaram um aumento no uso de combustíveis gasosos como o gás natural veicular (GNV) e gás liquefeito de petróleo (GLP). Diante dessa realidade, cresce também a demanda pelo monitoramento da qualidade e fiscalização desse tipo de combustível. Esse trabalho propõe um sistema em fluxo para a análise *screening* de amostras de GLP e GNV através da espectrometria no infravermelho próximo (NIR), a fim de verificar a qualidade desses combustíveis em relação a concentração de seus hidrocarbonetos majoritários, o propano e o metano, respectivamente. Para tanto, foram desenvolvidos uma célula espectrofotométrica de fluxo para gás, sete recipientes coletores de GNV e um sistema em fluxo para introdução e mistura de gases, bem como sua automação (SAIMG) e criação de um software de gerenciamento (GasMixer). Os equipamentos de manipulação gasosa e o sistemas em fluxo possibilitaram o desenvolvimento dos modelos SIMCA e SPA-LDA para análise *screening* de amostras de GLP e GNV. Os modelos de classificação foram construídos e testados com amostras comerciais que foram agrupadas e analisadas previamente por cromatografia gasosa. Também foram criadas misturas adulteradas de GNV com nitrogênio, ar comprimido, etano e fluido de isqueiro. As amostras de GLP foram agrupadas em duas classes distintas em função da concentração de propano, as quais foram denominadas “GLP rico” e “GLP pobre”. As amostras de GNV foram analisadas de acordo com o limite especificado para a concentração de metano, o que resultou em casos negativos (GNV -) e positivos (GNV +) quando são considerados respectivamente superiores ou inferiores aos limites estabelecidos. Os resultados demonstraram que a análise *screening* foi eficaz e robusta, alcançando 100% de acerto em relação as amostras de teste de GLP e GNV. Além disso, a automação do sistema em fluxo otimiza todas as etapas da análise e potencializa seu uso em aplicações futuras.

**Palavras-chave:** Infravermelho próximo, Gás natural veicular, gás liquefeito de petróleo, análise gasosa, *screening*.

## ABSTRACT



**Title** A flow system for the preparation of gas mixtures and screening of NG and LPG analysis with respect to the content of methane and propane using NIR spectroscopy and chemometrics.


**Author:** Hebertty Vieira Dantas

**Advisors:** Dr. Mário César Ugulino de Araújo

Dr. Pablo Nogueira Teles Moreira

Concern about environmental problems triggered the search for new sources of energy and consequently caused an increase in the use of gaseous fuels such as natural gas (NG) and liquefied petroleum gas (LPG). Given this reality, there is growing demand for quality monitoring and supervision of this type of fuel. This paper proposes a flow system for the *screening* of samples of LPG and NG by near infrared spectrometry (NIR) analysis in order to verify the quality of these fuels in relation to its major concentration of hydrocarbons, propane and methane, respectively. For this, one spectrophotometric flow cell for gas, seven NG containers collectors and one flow system for injection and mixture of gases, as well as its automation (SAIMG) and building management software (GasMixer) were developed. The gas handling equipment and systems for flow enabled the development of SPA-LDA and SIMCA models for *screening* analysis of samples of LPG and NG. The classification models were constructed and tested with commercial samples that have been previously grouped and analyzed by gas chromatography. Adulterated NG mixtures with nitrogen, compressed air, ethane and lighter fluid were also created. LPG samples were grouped into two different classes depending on the concentration of propane, which have been termed "rich LPG" and "poor LPG" The NG samples were analyzed according to the specified limit for the concentration of methane, which resulted in negative cases (NG-) and positive (NG+) when they are considered respectively higher or lower than the limits set limit. The results showed that the *screening* analysis was efficient and robust, reaching 100% accuracy compared samples of LPG and NG test. In addition, the automation of the flow system optimizes all stages of the analysis and enhances their use in future applications.

**Keywords:** Near infrared, natural gas, liquefied petroleum gas, gas analysis, screening.



**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUÇÃO**

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da química analítica sempre foi fortalecido pelas inovações tecnológicas e também pelo surgimento de novos materiais, métodos ou técnicas de análise<sup>[1]</sup>. Embora as primeiras experiências científicas, das quais surgiram muitas teorias fundamentais, tenham sido iniciadas através de observações em sistemas gasosos, as aplicações de cunho analítico para gases ainda estão em amplo desenvolvimento. A matriz gasosa necessita de um cuidado especial para cada uma das etapas da análise química, quais sejam, a manipulação gasosa, a preparação das amostras, a homogeneização e o uso de técnicas analíticas específicas<sup>[2]</sup>.

Um número crescente de publicações científicas que envolvem aplicações com matrizes gasosas, especialmente na área ambiental e monitoramento atmosférico, trazem inovações analíticas e instrumentais para a análise desse tipo de matriz<sup>[3]</sup>. Além disso, existem também aplicações na área clínica, toxicológica e de combustíveis gasosos<sup>[3-5]</sup>. Contudo, há em cada uma dessas aplicações uma especificidade na amostragem e na manipulação da matriz que as torna pouco genéricas, o que dificulta a eleição de um método direcionado para aplicações gasosas. Por causa dessas particularidades, surgem diversos estudos que, muitas vezes, estão associados diretamente à aplicação, as quais apresentam técnicas específicas de amostragem, monitoramento e análise gasosa<sup>[6-8]</sup>.

A matriz gasosa depende de uma instrumentação específica para sua manipulação, mesmo em procedimentos simples que ocorrem em outras matrizes (líquidas ou sólidas). Além disso, a manipulação gasosa precisa estar associada ao controle e monitoramento de parâmetros como pressão, temperatura e medidas de fluxo<sup>[2,4]</sup>. Essa necessidade ocorre por causa das características físico-químicas dos gases, como por exemplo, o volume relativo, a difusão e efusão, a expansão e compressibilidade e a densidade gasosa<sup>[3]</sup>. Por causa disso, encontram-se poucos estudos analíticos dedicados a esta matriz e diversos métodos que dependem das circunstâncias da análise.

*Um sistema em fluxo para preparação de misturas gasosas e análise screening de GNV e GLP com respeito ao conteúdo de metano e propano usando espectrometria NIR e quimiometria*  
*H.V. Dantas*

Na análise química, seja quantitativa ou qualitativa, a técnica usada é quase sempre determinada pela matriz e pela demanda. Portanto, várias técnicas são usadas para análise de matrizes gasosas, como por exemplo, espectroscopia de fluorescência molecular e UV-Vis, absorção atômica e, uma mais específica e aceita como referência nestes casos, a cromatografia gasosa (CG)<sup>[6]</sup>.

Uma exigência crescente, quase que generalizada entre as aplicações modernas, tais como, a velocidade analítica, a miniaturização das técnicas, a especificidade e os baixos limites de quantificação, favoreceram o desenvolvimento de técnicas que possibilitassem tais características, como é o caso da espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)<sup>[9]</sup>. A técnica NIR se fortaleceu por possibilitar boas características analíticas, como por exemplo, a alta velocidade analítica; análises não-destrutivas e não-invasivas; adequação às aplicações em linha de produção; aplicabilidade ampla e mínimas exigências com a preparação da amostra, quando comparada a outras técnicas de referência<sup>[10-11]</sup>.

As análises no NIR estão fundamentadas na espectroscopia vibracional, uma vez que os espectros obtidos são derivados de transições entre os níveis de energia vibracionais de ligações moleculares<sup>[9-10]</sup>. A partir da década de 80, essa técnica se desenvolveu mais rapidamente por causa dos avanços nas tecnologias eletrônicas e computacionais, além do progresso na quimiometria como ferramenta indispensável para aplicações químicas mais modernas<sup>[10]</sup>. Embora o NIR tenha ganhado muito espaço entre as publicações científicas e aplicações comerciais ou industriais, seu emprego para matrizes gasosas ainda está se desenvolvendo para demandas ambientais e de combustíveis<sup>[11-13]</sup>.

A combinação das vantagens da técnica NIR com a análise denominada como *screening* pode potencializar algumas características favoráveis nas aplicações analíticas. A análise *screening* é uma ferramenta analítica rápida, do tipo binário (sim ou não, por exemplo), que aponta se um determinado parâmetro em questão estaria acima ou abaixo de um limite pré-

estabelecido. Esta análise pode minimizar os custos operacionais e de análise em procedimentos de referência e principalmente possibilitar respostas rápidas para etapas de processamento, transporte, estocagem e fiscalização de gases como os combustíveis GLP e GNV.

### 1.1. Objetivo geral

Desenvolver um sistema em fluxo, bem como os equipamentos periféricos para manipulação gasosa, a fim de realizar uma análise *screening* de amostras de GLP e GNV através da espectrometria NIR e da quimiometria com respeito a concentração de propano e metano, respectivamente.

### 1.2. Objetivos Específicos

- Desenvolvimento de amostradores portáteis para coleta de gás natural;
- Desenvolvimento de uma célula de fluxo para análise espectrométrica dos gases;
- Desenvolvimento de um sistema de introdução para análise dos gases;
- Automatização do sistema de introdução e mistura gasosa;
- Desenvolvimento de um software de gerenciamento do sistema automático de introdução e mistura gasosa;
- Avaliar o sistema automatizado e o software desenvolvido;
- Construção e avaliação dos modelos SIMCA e SPA-LDA na análise *screening* da qualidade do GLP e do GNV em relação à concentração do propano e metano, respectivamente.

### 1.3. ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 1.3.1. Gases

O estado gasoso é classificado como o mais simples possível, no qual a matéria pode ser observada. Idealmente, as moléculas que formam o gás se movem livremente e interagem entre si apenas quando ocorrem as colisões elásticas entre elas. A compressibilidade é uma importante propriedades gasosa, uma vez que qualquer substância gasosa não tem um volume definido para uma quantidade de matéria, podendo ser confinado em recipientes com diferentes volumes, sem alterar suas principais características<sup>[14]</sup>.

As primeiras observações mais consistentes a cerca dos gases remontam à Grécia Antiga. Contudo, os primeiros estudos científicos com a matriz gasosa só surgiram a partir de 1662 com Robert Boyle e seus estudos que relacionavam a pressão e o volume dos gases. Esses estudos foram somados com os de Gay-Lussac em 1802 e a relação entre a pressão e a temperatura. Além disso, muitas outras descobertas foram realizadas, o que culminou na primeira teoria molecular dos gases descrita por Avogadro em 1811. Posteriormente, os químicos e físicos aplicaram os conhecimentos desenvolvidos em processos industriais, o que ajudou ao aperfeiçoamento das teorias através da prática dos processos<sup>[14]</sup>.

O desenvolvimento dos estudos com gases apontou inúmeras características desse tipo de amostra, as quais sugerem um cuidado especial, principalmente em aplicações analíticas ou em processos da indústria<sup>[14]</sup>. A volatilidade dos gases provocou o aperfeiçoamento de materiais que garantam a estaqueidade ou o controle do fluxo gasoso. As variações de efusão e difusão gasosa desafiam a homogeneidade em sistemas em fluxo para elaboração de misturas padrão de gases. A diferença da densidade dos gases pode provocar uma estratificação dos componentes em cilindros comerciais de gases, além da liquefação. Portanto, a matriz gasosa necessita de um cuidado especial em cada uma das etapas da análise química, quais sejam, a

manipulação do gás, a preparação das amostras, a homogeneização e o uso de técnica analíticas específicas<sup>[2]</sup>.

### 1.3.1.1. Gases ideais

Os primeiros modelos matemáticos desenvolvidos para sistemas gasosos foram denominados leis dos gases. Esses estudos relacionavam a temperatura, o volume e a pressão dos gases. Os principais nomes citados nestes estudos são: Robert Boyle, Jacques Charles e Joseph-Louis Gay-Lussac<sup>[15]</sup>.

A combinação desses estudos pioneiros resultou em uma lei dos gases ideais, **Equação (1)**. Na qual observa-se a relação da pressão (P), volume (V) e temperatura (T) para um determinada quantidade de matéria (n) do gás. A constante universal (R) não depende da natureza do gás e corresponde a uma constante de proporcionalidade observada nas leis dos gases.

$$PV = nRT \quad \text{Eq.(1)}$$

Fundamentalmente, a lei dos gases ideais está associada ao modelo cinético dos gases que estabelece algumas hipóteses<sup>[16]</sup>:

- No estado gasoso, as moléculas estão em movimentos incessantemente aleatórios;
- O tamanho das moléculas é desprezível;
- As moléculas não interagem entre si, exceto quando se colidem.

### 1.3.1.2. Gases reais

O modelo ideal dos gases é suficiente para situações em que a pressão experimental tende a zero. Contudo, existem situações experimentais em que os gases podem ser liquefeitos em decorrência da redução da temperatura ou por compressibilidade<sup>[17]</sup>. Tal fato contraria as



hipóteses ideais e confirmam os desvios da idealidade gasosa. Na verdade, os desvios da idealidade estão relacionados às forças intermoleculares, sejam de atração ou repulsão<sup>[18]</sup>. A relação entre o volume molar de um gás real pelo volume molar de um gás ideal foi chamado de fator de compressibilidade ( $Z$ ), **Equação (2)**. Os desvios positivos ( $Z > 1$ ) da idealidade podem ser explicados pelo aumento das forças de repulsão entre as moléculas gasosas, enquanto que os desvios negativos ( $Z < 1$ ) podem ser explicados pelo aumento das forças de atração<sup>[18]</sup>.

$$Z = \frac{\bar{V}_{real}}{\bar{V}_{ideal}} \quad \text{Eq.(2)}$$

Muitos modelos matemáticos foram desenvolvidos para equacionar os desvios de idealidade na forma de equações de estado para gases reais, contudo, os que foram mais amplamente divulgados foram os modelos do Virial e de van der Waals, representados pelas **Equações (3)** e **(4)**, respectivamente. Os coeficientes  $B$  e  $C$  de Virial são determinados por ajuste de dados experimentais dependentes da temperatura<sup>[15]</sup>. No caso da equação de van der Waals, os coeficientes  $a$  e  $b$  independem da temperatura, sendo específico para cada gás, tornando-a mais usual. Tais coeficientes ( $a$ ,  $b$ ) estão associados as correções de desvios da idealidade ligados a atração e repulsão, respectivamente<sup>[15]</sup>.

$$P\bar{V} = RT \left( 1 + \frac{B}{\bar{V}} + \frac{C}{\bar{V}^2} + \dots \right) \quad \text{Eq.(3)}$$

$$\left( P + \frac{a}{\bar{V}^2} \right) (\bar{V} - b) = RT \quad \text{Eq.(4)}$$

Onde:

P: Pressão;

$\bar{V}$  : Volume molar;

R: constante universal dos gases perfeitos;

T: temperatura;

Com o desenvolvimento das equações cúbicas de estado para gases reais, iniciadas em 1949, outras equações de estado para gases reais foram sendo desenvolvidas para aplicações específicas de condensação, solubilização, vaporização e etc. Uma equação relativamente simples, mas que otimizou os parâmetros de van der Waals foi a equação de Redlich-Kwong<sup>[19]</sup> (**Equações (5)**).

$$\left( P + \frac{a}{T^{1/2} \bar{V}(\bar{V} + b)} \right) (\bar{V} - b) = RT \quad \text{Eq.(5)}$$

A equação de Redlich-Kwong superou as previsões de van der Waals, em sistemas gasosos<sup>[19]</sup>. O uso dessa equação de estado é insuficiente para sistemas de equilíbrio líquido-gás, mas consegue descrever satisfatoriamente sistemas de misturas gasosas. Historicamente, foram desenvolvidas centenas de equações de estado, algumas baseadas na equação de Redlich-Kwong, com o objetivo de criar uma equação geral para gases reais, mas na maioria das vezes, tais equações tornaram-se eficientes somente para as fases distintas de equilíbrio gás-gás ou líquido-líquido<sup>[18]</sup>.

### 1.3.1.3. Mistura de gases

A maioria dos produtos no estado gasoso presentes no cotidiano industrial ou doméstico são, na verdade, misturas gasosas. A combinação de gases pode ser exemplificada em processos de combustão doméstica ou industrial, em reações para geração de produtos comercializados, ou gases hospitalares e laboratoriais<sup>[14]</sup>. John Dalton foi o primeiro a apresentar estudos que relacionavam a pressão individual de cada componente de uma mistura gasosa com sua pressão total. Essencialmente, uma mistura de diferentes gases que não reagem entre si, comporta-se como um gás simples, principalmente sob condições não críticas<sup>[16]</sup>. A partir das considerações do modelo cinético de gases perfeitos ou ideais, Dalton descreveu o comportamento de misturas gasosas pela lei das pressões parciais<sup>[16]</sup>.

A pressão parcial de um gás é a fração da pressão total que esse gás exerce dentro de uma mistura gasosa equivalente à pressão exercida por ele se estivesse sozinho no recipiente que o contém<sup>[16]</sup>. Portanto, diferentes gases ( $a$ ,  $b$  ou  $n$  gases) possuem pressões parciais distintas ( $P_a$ ,  $P_b$  e  $P_n$ ), as quais se somam para formar a pressão total da mistura ( $P$ ), o que pode ser escrito matematicamente como a lei de Dalton, **Equação (6)**.

$$P = P_a + P_b + \dots + P_n \quad \text{Eq.(6)}$$

Portanto, a pressão parcial de um determinado gás ( $P_a$ ) em um mistura é na verdade uma fração ( $\chi_a$ ) da pressão total ( $P$ ).

$$P_a = \chi_a \cdot P \quad \text{Eq. (7)}$$

O comportamento das misturas exclusivamente gasosas e reais, em que os seus componentes não são reativos entre si, podem ser expressos de acordo com as teorias desenvolvidas para gases reais, como descrito na sessão 1.3.1.2. Em sistemas com pressões moderadas ou próximas das condições normais de temperatura e pressão ( $10^5$  Pa, 273,15 K), a equação de Redlich-Kwong prevê satisfatoriamente os dados experimentais<sup>[17,19]</sup>.

Os principais métodos de mistura de gases podem ser classificados em dois tipos: métodos estáticos e métodos dinâmicos<sup>[2]</sup>. Os métodos estáticos consistem basicamente na adição de seus componentes em um volume diluente para produção da mistura gasosa. As técnicas dinâmicas são caracterizadas pela combinação de diferentes componentes gasosos através da razão do fluxo desses componentes. Os principais problemas<sup>[2]</sup> associados à produção de misturas gasosas para o emprego em análises químicas, são:

- O efeito de memória dos gases componentes provocado tanto por processos de adsorção ou dessorção da superfície interna de recipientes, tubulações e conexões quanto pelo

aprisionamento de pequenas porções gasosas em conexões, deformações tubulares e manômetros de forma a interferir nas misturas posteriores;

- Dificuldade em estabelecer e manter a homogeneidade da mistura, pois a diferença de volatilidade ou a densidade dos gases componentes podem provocar estratificações da mistura gasosa;
- Dificuldade em garantir as mesmas condições operacionais nas etapas de transporte, introdução, mistura e amostragem dos gases.

### 1.3.2. Combustíveis gasosos

Nos laboratórios ou mesmo nas indústrias, diversos gases são usados para combustão, alguns na forma pura, outros na forma de misturas, de acordo com a necessidade de cada processo<sup>[14]</sup>. Alguns gases combustíveis são sinteticamente produzidos, refinados na indústria do petróleo ou misturados para melhorar o potencial energético da combustão. A indústria petroquímica é responsável pela maior parte da produção dos gases combustíveis comumente utilizados em aplicações comerciais, domésticas e automobilísticas<sup>[20]</sup>.

Nas maiores metrópoles, o metano ( $\text{CH}_4$ ) é o gás canalizado mais utilizado em aplicações domésticas, comerciais e industriais<sup>[21]</sup>. O propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) é mais familiar sob a forma líquida em cilindros pressurizados e é usado para fins domésticos. Já o butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ) é utilizado em misturas com o propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) para serem utilizados como propelente em aerossóis e como combustível para isqueiros<sup>[21]</sup>. Existem outras aplicações que merecem ser destacadas, como é o caso do tratamento de metais em fornos (siderurgia); a utilização do propano, isobutano e butano em misturas carburantes (automobilísticas); ou em misturas com formulações líquidas, tais como spray ou tintas, em latas de aerossol<sup>[14]</sup>. Tais compostos são extraídos do gás natural como produto da indústria petroquímica<sup>[14]</sup>.

### 1.3.2.1. Gás natural

O gás natural (GN) bruto é uma mistura de diversos compostos com concentrações variadas dependendo da localização do reservatório de petróleo e gás natural<sup>[21]</sup>. A indústria petroquímica utiliza o gás natural como matéria-prima para produção de diversos produtos gasosos<sup>[22-24]</sup>. No processamento do GN, os gases dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e sulfeto de hidrogênio (H<sub>2</sub>S) são removidos por lavagem com líquidos adsorventes. Outros gases como o etano (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), eteno (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) e outros compostos insaturados são separados e purificados por apresentarem demanda industrial e grande valor de mercado<sup>[21]</sup>.

A cadeia industrial do GN está organizada em etapas como a exploração, produção, processamento, armazenamento e transporte<sup>[25]</sup>. Durante a exploração e produção, o GN pode ser classificado em ‘gás associado’ ou ‘gás não-associado’, o que está relacionado as características do reservatório a ser explorado<sup>[25]</sup>. O GN pode estar predominantemente dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás no reservatório, neste caso, classifica-se como gás associado. Dessa forma, o GN produzido está basicamente atrelado à produção do óleo onde grande parte deste é utilizado pelo próprio sistema de produção, podendo ser usado em processos conhecidos como reinjeção (gás *lift*), com a finalidade de aumentar a recuperação de petróleo do reservatório, ou mesmo consumida para geração de energia para a própria unidade de produção, que normalmente fica em locais isolados. O GN não-associado ocorre em reservatórios que estão livres ou com concentrações muito pequenas de óleo<sup>[25-26]</sup>.

O GN é um dos combustíveis gasosos mais utilizados no Brasil. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP estabelece normas e regulamentos técnicos para a produção, importação, distribuição, transporte e comercialização do GN. Na resolução nº 16, de 17 de junho de 2008, a ANP estabelece especificações técnicas (**Tabela 1.1**) para o gás natural de origem nacional ou importado a ser comercializado no Brasil.

**Tabela 1.1.** Parâmetros de qualidade do GN segundo a ANP.

Parâmetro de qualidade	Unidade	Limites		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul
Poder calorífico superior	kJ/ m <sup>3</sup>	34.000 a 38.400	35.000 a 43.000	
	kWh/m <sup>3</sup>	9,47 a 10,67	9,72 a 11,94	
Índice de Wobbe	kJ/m <sup>3</sup>	40.500 a 45.000	46.500 a 53.500	
Número de metano, mín.		anotar	65	
Metano, mín.	% mol.	68,0	85,0	
Etano, máx.	% mol.	12,0	12,0	
Propano, máx.	% mol.	3,0	6,0	
Butanos e mais pesados, máx.	% mol.	1,5	3,0	
Oxigênio, máx.	% mol.	0,8	0,5	
Inertes (N <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> ), máx.	% mol.	18,0	8,0	6,0
CO <sub>2</sub> , máx.	% mol.	3,0		
Enxofre Total, máx.	mg/m <sup>3</sup>	70		
Gás Sulfídrico (H <sub>2</sub> S), máx.	mg/m <sup>3</sup>	10	13	10
Ponto de orvalho de água a 1atm, máx.	°C	-39	-39	-45
Ponto de orvalho de hidrocarbonetos a 4,5 MPa, máx.	°C	15	15	0
Mercúrio, máx.	µg/m <sup>3</sup>	anotar		

Em relação ao controle de qualidade, está previsto que o carregador (pessoa jurídica que contrata o serviço de transporte de gás natural) deve enviar os dados das especificações técnicas, como um certificado de qualidade, para o transportador (pessoa jurídica autorizada pela ANP para atuar nas instalações de transporte). Este, por sua vez, deve emitir um boletim de

conformidade e ambos devem enviar os dados adquiridos para a ANP. As distribuidoras são responsáveis pela adição do odorante característico do gás natural e também deve confirmar os dados da qualidade e os limites permitidos para os compostos de enxofre<sup>[26]</sup>.

### 1.3.2.2. Gás liquefeito de petróleo

O gás liquefeito de petróleo (GLP) é mais comumente utilizado em ambientes domésticos, por isso é também chamado de "gás de cozinha". Esse gás é geralmente comercializado em botijões, de forma liquefeita, e torna-se gasoso à pressão atmosférica e temperatura ambiente<sup>[27]</sup>. O GLP é caracterizado por sua grande aplicabilidade como combustível, graças à facilidade de armazenamento e transporte em botijões, cilindros ou tanques<sup>[27]</sup>.

A mistura de gases liquefeitos, por muito tempo considerado como resíduo de produção, é recuperada no processamento do GN e no refino do petróleo, principalmente nas etapas de destilação fracionada. Na prática, a composição do GLP é uma mistura de hidrocarbonetos gasosos contendo predominantemente, em percentuais variáveis, propano e butano (e podendo conter ainda propeno e/ou buteno). Se a proporção de propano for maior do que a de butano, tem-se um GLP chamado de “rico”, com maior pressão e menor densidade. Se ocorrer o inverso, tem-se um GLP chamado de “pobre”, com menor pressão e maior densidade<sup>[28-30]</sup>. A explicação se baseia no fato do propano ser um hidrocarboneto menor e mais leve que o butano e que se ele estiver em maior quantidade será possível o envase de GLP a pressões maiores (mais combustível) mesmo mantendo o baixo peso. No entanto se ocorrer o inverso, tem-se o que se conhece por “GLP pobre”, envasado com maior peso e menor pressão (menos combustível).

O controle de qualidade desse combustível no Brasil é baseado na Resolução da ANP, nº18, de 2004, a qual estabelece as especificações técnicas (**Tabela 1.2**) dos parâmetros de qualidade desse produto. A resolução não define claramente os limites das composições,

deixando muita margem para que o controle de qualidade desse combustível não seja tão eficiente, nem para os produtores e nem para os distribuidores legalmente responsáveis pela apresentação de laudos de análise e fiscalização.

**Tabela 1.2.** Parâmetros de qualidade do GLP segundo a ANP.

Parâmetros de qualidade	Unidade	Propano Comercial	Butano Comercial	Mistura propano/butano	Propano Especial
Pressão de Vapor a 37,8°C, máx.	kPa	1430	480	1430	1430
Ponto de Ebulição	°C	-38,3	2,2	2,2	-38,3
Butanos e mais pesados, máx	% vol.	2,5	-	-	2,5
Pentanos e mais pesados, máx;	% vol.	-	2,0	2,0	-
Resíduo, 100 ml evaporados, máx.	mL	0,05	0,05	0,05	0,05
Teste da Mancha		Passa	-	-	Passa
Enxofre Total , máx.	mg/kg	185	140	140	123
H <sub>2</sub> S	-	Passa	Passa	Passa	Passa
Corrosividade ao Cobre a 37,8°C (1 hora, máximo)	-	1	1	1	1
Massa Específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	Anotar	Anotar	Anotar	Anotar
Propano	%vol.	-	-	-	90 (mín)
Propeno	%vol.	-	-	-	5 (máx).
Umidade	-	Passa	-	-	Passa
Água Livre	-	-	Ausente	Ausente	-
Odorização	-	20% LIF			



Semelhantemente ao GN, o GLP deve ser analisado pelo produtor ou pelo importador. Estes são obrigados a emitirem um certificado de qualidade que é enviado para a ANP e para o distribuidor, o qual precisa emitir um boletim de conformidade que será arquivado para possível verificação<sup>[30]</sup>.

A composição do GLP é ainda mais variável que a do GN, pois é mais dependente da produção do gás natural e do processamento do petróleo. Portanto, exige um maior controle de qualidade, embora os parâmetros de qualidade da ANP permitam uma grande variação da composição ou não definem limites máximos ou mínimos de alguns componentes. Assim como para o GN, as distribuidoras são responsáveis pela adição do odorante característico do GLP e também devem confirmar os dados da qualidade e os limites permitidos para os compostos de enxofre<sup>[29]</sup>.

### 1.3.2.3. Controle de qualidade de combustíveis gasosos

Assim como a maioria dos produtos comercializados, os combustíveis gasosos necessitam de um controle de qualidade mais rigoroso. Tal controle deve ser realizado desde as etapas iniciais da extração e produção até a obtenção do produto final, a fim de garantir a qualidade do combustível e a segurança no processamento, transporte, distribuição, comercialização e aplicação<sup>[27]</sup>.

No caso da indústria de gases combustíveis essa preocupação é ainda maior. Existem dificuldades singulares na aplicação de metodologias analíticas e na operação de equipamentos de manipulação dos fluxos gasosos<sup>[14]</sup>. As propriedades dos gases dificultam os procedimentos analíticos e a manipulação desse tipo de amostra. Dessa forma, as análises ficam mais caras e dependentes de instrumentos mais sofisticados. Nas indústrias de gases são usadas diferentes técnicas de análise<sup>[14,28]</sup>, como a cromatografia, espectroscopias de infravermelho, Raman,

reflectância interferométrica, espectrometria de massa e através de células eletroquímicas, entre outras.

Os parâmetros essenciais para o controle de qualidade dos combustíveis gasosos são o poder calorífico e a concentração de compostos de enxofre, que dependem da composição do gás e de sua finalidade. O poder calorífico está relacionado com a quantidade de energia térmica que é liberada quando o combustível é queimado. Já a concentração de enxofre está relacionada com o potencial de formação do SO<sub>2</sub>, que deve ser o menor possível, por questões ambientais (gases do efeito estufa) e de segurança no trabalho (cancerígenos). O poder calorífico e o teor de enxofre são determinados pela queima em calorímetros específicos. Estes equipamentos realizam o controle dos parâmetros físico-químicos dos gases de maneira demorada, laboriosa com custos elevados e baixa precisão e reprodutibilidade dos resultados<sup>[14]</sup>.

O controle da qualidade e a fiscalização das indústrias de combustíveis gasosos se diferencia para cada país. Considerando que ainda não foi regulamentada uma norma global, as normas e procedimentos desenvolvidos nos Estados Unidos e na Inglaterra servem como modelo para os outros países<sup>[29-30]</sup>.

A forma com que os gases combustíveis são comercializados favorecem a uma maior atenção a qualidade desse produto. Em alguns países, a exemplo dos Estados Unidos, o preço do gás natural é definido pelo potencial energético do combustível que chega ao consumidor, por isso, existe a necessidade de garantir a qualidade do combustível comercializado<sup>[31-32]</sup>. No Brasil, a venda de gases combustíveis se baseia no montante, em volume, transportado por gasoduto, vasilhames, depósitos ou qualquer outro tipo de transporte<sup>[30]</sup>.

Os programas de monitoramento de combustíveis líquidos já se encontram bem estabelecidos no Brasil. Porém para os combustíveis gasosos, por se tratar de uma fonte de energia que começou a ser explorada recentemente, os programas de monitoramento ainda estão sendo implementados. Deste modo, existem apenas documentos acerca dos dados estatísticos

relativos a vendas, importações e produção de gás natural no Brasil. Dificilmente são encontrados dados sobre a fiscalização ou a qualidade desse tipo de combustível<sup>[33-34]</sup>. Os principais motivos que dificultam a implantação desse tipo de análise são os problemas com a manipulação dos combustíveis gasosos, alto custo dos instrumentos e das análises, além da falta de portabilidade dos equipamentos e a lentidão na aquisição dos resultados<sup>[38]</sup>.

Os problemas relativos à adulteração de combustíveis líquidos já são bem conhecidos devido a sua repercussão na sociedade. A adulteração de combustíveis se constitui num crime de estelionato e sonegação, pois traz prejuízos aos cofres públicos. Além disso, também traz prejuízos ambientais e danos aos veículos e equipamentos industriais. Diante desse quadro é importante ressaltar a necessidade de uma fiscalização rigorosa, sejam combustíveis líquidos ou gasosos<sup>[33-35]</sup>.

A indústria é um dos consumidores que sofre com a falta de qualidade desses combustíveis, uma vez que a variação da sua composição afeta diretamente o poder calorífico do combustível e conseqüentemente, o resultado da produção e a qualidade do produto final<sup>[36-38]</sup>. No caso de veículos, os problemas mais comuns são a perda do desempenho e mau funcionamento do motor, aumento do consumo do combustível, depreciação dos demais componentes mecânicos dos automóveis e variações na emissão de poluentes no meio ambiente<sup>[36-38]</sup>.

Diante deste cenário, novas tecnologias têm surgido visando melhorar a qualidade dos combustíveis que chegam aos consumidores (por exemplo, a indústria), bem como as condições de análise para uma fiscalização mais eficiente. Um exemplo destas novas tecnologias é o uso da espectroscopia no infravermelho para análise de combustíveis gasosos<sup>[39-41]</sup>.

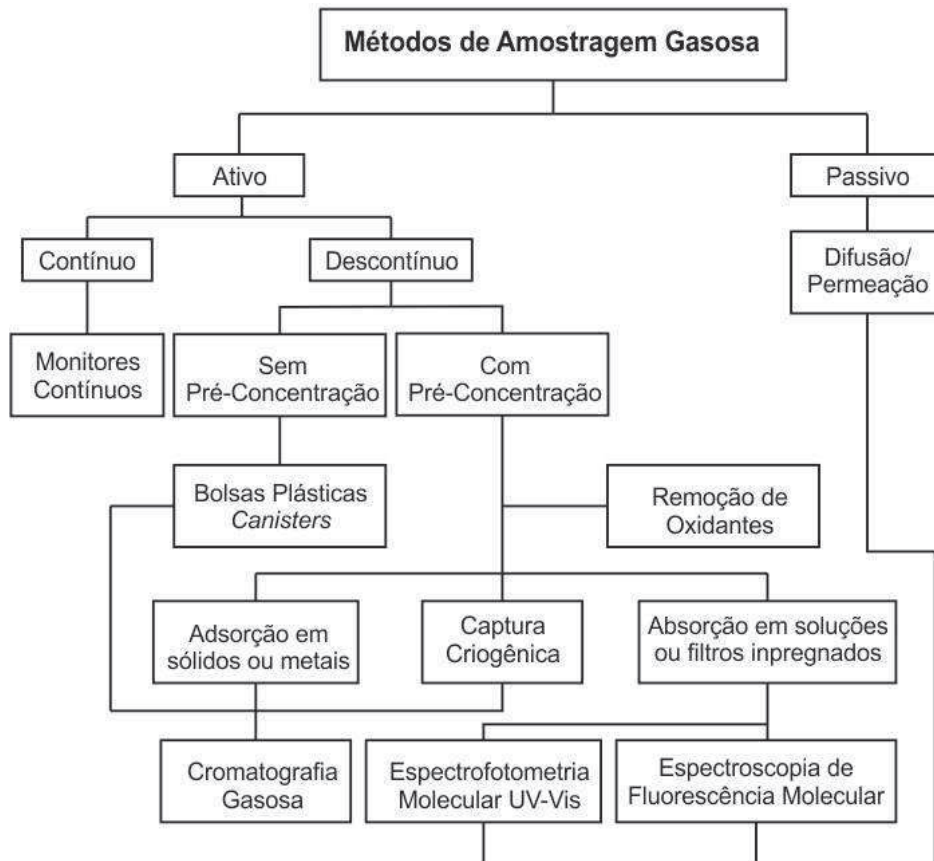
### 1.3.3. Análise de espécies gasosas

#### 1.3.3.1. Amostragem gasosa e instrumentação

De forma genérica, para qualquer metodologia analítica, a amostragem é uma das etapas mais importantes da análise química. Nesta etapa, a amostra deve ter todas as características proporcionais da população, ou seja, deve ser uma amostra representativa<sup>[1]</sup>. A amostragem gasosa se torna mais difícil ao passo que se considera as características físico-químicas da matriz gasosa<sup>[42-44]</sup>, associada com homogeneização e representatividade da população que se deseja analisar, por exemplo, o ar de um determinado ambiente, o resíduo gasoso do escapamento de motores, os gases combustíveis liquefeitos e etc. Além disso a amostragem gasosa envolve instrumentos e métodos tão diferentes entre si que se tornam específicos para cada aplicação analítica<sup>[8]</sup>.

Cruz, 2008<sup>[6]</sup>, elaborou um esquema geral com os principais métodos de amostragem gasosa (**Figura 1.1**). O esquema apresentado na **Figura 1.1** está em consonância com a terminologia e descrição do método padrão de amostragem da *American Society for Testing and Materials* (ASTM)<sup>[8]</sup>. A amostragem gasosa pode ser subdividida em três tipos principais: passiva, ativa (contínua e descontínua) e sensoriamento remoto.

A amostragem ativa de gases caracteriza-se pelo uso de bombas de sucção como sistema de aquisição de amostra para a análise. Tal amostragem necessita também de medidores de fluxo de gás para determinação do volume ou taxa de amostragem gasosa. Essa característica dificulta as aplicações em áreas remotas, pois exige o uso de baterias ou outras fontes de energia. Contudo, a amostragem ativa é usada para análise de traços de analitos gasosos ou monitoramento de ambientes. Em contrapartida à amostragem ativa, a passiva, está relacionada com a difusão e permeação dos gases, através de um processo físico, em uma superfície fixadora de gases<sup>[45]</sup>, o que não envolve o movimento ativo de gases pelo amostrador<sup>[46]</sup>.



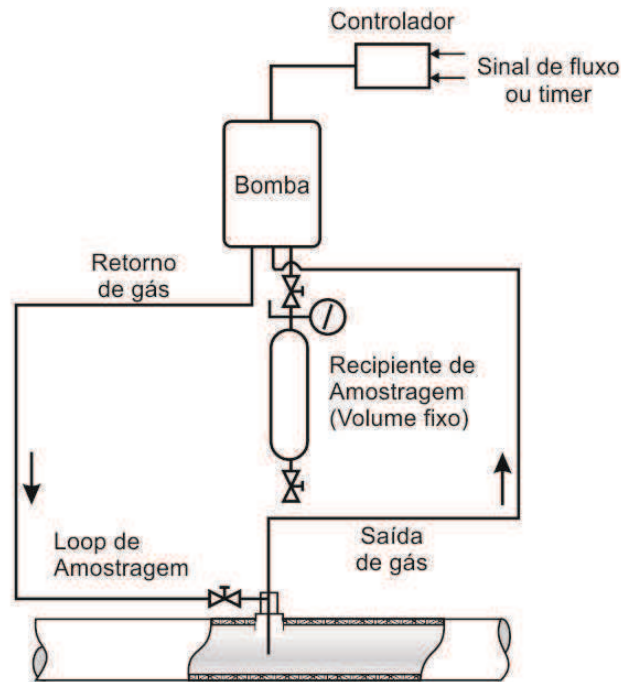
**Figura 1.1.** Diagrama esquemático das classes principais de amostragem gasosa e suas respectivas características. (Adaptada de CRUZ, 2008<sup>[6]</sup>)

Inicialmente, a amostragem passiva foi muito usada para monitoramento da exposição a gases específicos, em ambientes de trabalho, embora, já seja aplicada também em análises externas<sup>[45]</sup>. O uso da amostragem passiva tem crescido por causa das vantagens que essa técnica pode proporcionar, como por exemplo, simplicidade, baixo custo, pequenas dimensões, facilidade no transporte para locais de difícil acesso, não exigem corrente elétrica e dispensa pessoal técnico permanente no local de amostragem<sup>[47-48]</sup>. Contudo, entre as principais desvantagens dos amostradores passivos, destacam-se que os resultados são valores médios de semanas ou meses de monitoramento, o que não permite observar episódios transitórios de altas e baixas concentrações ao longo de um período. Além disso, os amostradores passivos não permitem controle de fluxo de amostragem e não são indicados como métodos de referência nas normas nacionais e internacionais<sup>[6]</sup>.

Os métodos de amostragem ativa podem ser subdivididos em contínuos e descontínuos (**Figura 1.1**). A amostragem contínua está relacionada com o uso de sistemas automatizados que amostram e analisam automaticamente, por um período pré-determinado. Essa técnica é bastante difundida em análises de monitoramento do ar e de ambientes coletivos<sup>[6]</sup>. A metodologia de análise e monitoramento de gases combustíveis está muito mais relacionada com a amostragem descontínua, onde os gases são condicionados em recipiente evacuados, como ampolas de vidro, botijões de aço inoxidável ou alumínio, bolsas plásticas, com as quais as amostras são armazenadas e transportadas para a análise em laboratórios<sup>[49-51]</sup>. Em especial, as bolsas plásticas, chamadas de Tedlar são muito usadas em laboratórios acadêmicos, mas têm mostrado evidências de perdas de até 70% de certos analitos durante o armazenamento<sup>[52-53]</sup>.

Outra opção de amostragem gasosa é a pré-concentração das espécies de interesse fazendo passar a amostra (gás ou ar) por um meio sorvente (soluções, filtros impregnados com sólidos ou metais) ou por um sistema criogênico<sup>[54-56]</sup>. Esse último procedimento de amostragem está associado a determinações de baixas concentrações do analito em estudo, principalmente em amostras de ar<sup>[57]</sup>.

O método padrão<sup>[8]</sup> para amostragem de gases combustíveis apresenta uma metodologia ativa do tipo descontínua, ou seja, a análise é realizada em um procedimento posterior à amostragem. Em relação aos recipientes de volume fixo (**Figura 1.2**), a ASTM orienta observar os procedimentos de limpeza com gases inertes, além do material das paredes do recipiente (reação ou adsorção), pressão de amostragem e válvula de purga do amostrador.



**Figura 1.2.** Diagrama de fluxo apresentado como opção para amostragem padrão (ASTM) de combustíveis gasosos de forma ativa para recipiente de volume fixo. (Adaptada de ASTM: D5287-08<sup>[8]</sup>)

### 1.3.3.2. Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa (CG) estabeleceu-se como o principal técnica para a análise de combustíveis gasosos<sup>[30]</sup>. Isto se deve pelas características desta técnica a qual . Esta técnica é recomendada pelos principais órgão reguladores como a *ASTM*, a qual dispõe de diversas normas que utilizam esse método de análise, tais como: D2504, D3612, D1945, D1946, D2163, D2426, D2427, D2505, D2593, D2712, e D4424. A técnica CG é usada principalmente para obter informações sobre os componentes individuais (ou composição) dos combustíveis gasosos<sup>[24,31-32]</sup>, o que é bastante importante para prever suas características físico-químicas<sup>[31]</sup>.

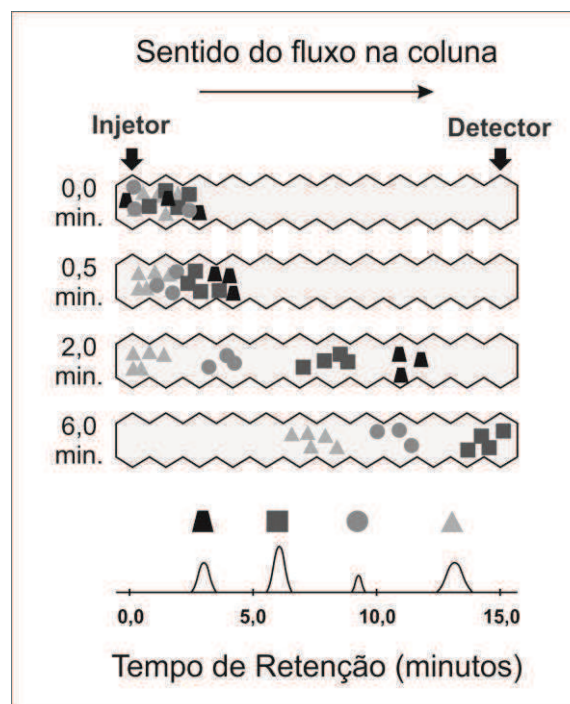
A CG permite a separação de diferentes componentes de um mistura gasosa ou, até mesmo, de amostras líquidas (**Figura 1.3**). Para isso, uma pequena quantidade da amostra é injetada no cromatógrafo gasoso e em seguida um gás inerte, normalmente chamado de gás de arraste como o hélio ou hidrogênio, leva a amostra por uma extensa bobina em forma de espiral, onde ocorrem os processos de separação. Esta bobina, chamada de coluna cromatográfica, é

*Um sistema em fluxo para preparação de misturas gasosas e análise screening de GNV e GLP com respeito ao conteúdo de metano e propano usando espectrometria NIR e quimiometria.*

*Dantas, H.V.*



preenchida por um material absorvente, tecnicamente denominada fase estacionária, que é responsável por garantir a separação dos diferentes componentes da mistura. Os componentes que são mais susceptíveis às interações com a fase estacionária são retidos por mais tempo, ao passo que outros componentes fluem mais facilmente, chegando ao detector cromatográfico. O registro da análise descreve cada componente ao longo do tempo em que os componentes ficaram retidos pela coluna cromatográfica até a sua chegada ao detector<sup>[31,58]</sup>.



**Figura 1.3.** Esquema de separação da coluna. As irregularidades nas paredes da coluna simbolizam a resistência química e física da fase estacionária contra o fluxo da mistura de moléculas injetadas. Fonte: modificado de (SETTLE, F.A., 1997)<sup>[58]</sup>

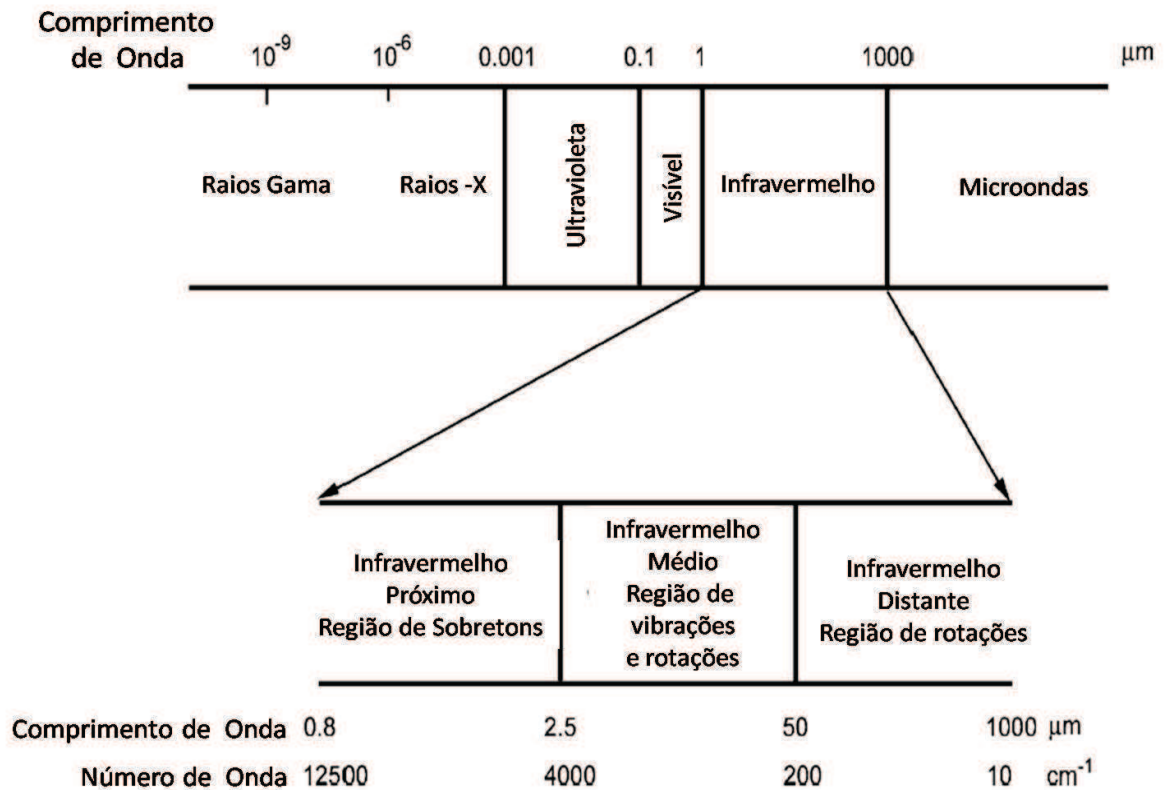
Entre as vantagens do uso da cromatografia gasosa, pode-se destacar a robustez da técnica e o volume de conhecimento já descrito na literatura. Esta técnica é adequada para amostras voláteis, com componentes que possam ser evaporados a temperatura de até 450°C. Dependendo da coluna utilizada, esta técnica pode ser altamente seletiva para um grande número de analitos. Além disso, muitos instrumentos de CG permitem o acoplamento de outras técnicas ou de outros detectores interligados<sup>[31-32]</sup>.



Entretanto, uma das limitações da CG é que muitas amostras requerem pré-tratamento antes que sejam injetadas no cromatógrafo. O uso dessa técnica exige que a amostra ao ser analisada esteja totalmente vaporizada e principalmente homogênea no momento da injeção e partição (*split / splitless*) da amostra. Caso contrário, os resultados obtidos terão valores subestimados ou superestimados<sup>[58]</sup> e com baixa repetibilidade e reprodutibilidade. Em amostras mais complexas, os interferentes podem somar-se aos analitos de interesse, dificultando a medida quantitativa. O tempo de duração das análises para amostras relativamente complexas pode variar de 5 minutos até 2 horas<sup>[32]</sup>.

### 1.3.3.3. Espectroscopia de Infravermelho próximo

A espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) está diretamente relacionada com o estado de energia vibracional e/ou rotacional das ligações moleculares<sup>[9]</sup>. Essa faixa de energia estende-se de  $2,65 \times 10^{-19}$  a  $7,96 \times 10^{-20}$ J e corresponde a faixa de comprimentos de onda de 750 to 2500nm (números de onda:  $13300$  to  $4000 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[10]</sup>. Na **Figura 1.4** são apresentadas as três sub-faixas da região espectral chamado de infravermelho, a qual se localiza entre as regiões do visível e do microondas. A faixa mais próxima da região espectral do visível foi denominada infravermelho próximo (*Near InfraRed - NIR*).



**Figura 1.4.** Região do Infravermelho no espectro eletromagnético. (Adaptada de VOLMER, 2001<sup>[9]</sup>)

A espectroscopia *NIR* foi muitas vezes definida como limitada, enquanto técnica analítica, por causa da sua complexidade espectral advinda das informações de sobretons, bandas de combinação de níveis energéticos vibracionais. Além disso, observam-se grandes sobreposições e fracas bandas de absorção<sup>[10]</sup>. Os espectros *NIR* também estão correlacionados com as propriedades físicas das amostras, o que dificulta ainda mais a interpretação direta dos dados obtidos. Desse modo, tornou-se imprescindível o uso de ferramentas matemáticas e estatísticas da quimiometria para extrair informações relevantes dos espectros *NIR*<sup>[11]</sup>.

Os estudos e aplicações analíticas baseadas na espectroscopia *NIR* tiveram início em 1930, mas somente a partir da década de 80 essa técnica se desenvolveu mais rapidamente por causa dos avanços nas tecnologias eletrônicas e computacionais, além dos progressos na quimiometria<sup>[41]</sup>. Os métodos analíticos baseados na espectroscopia *NIR* refletem suas características mais importantes, tais como a rapidez das medidas, as análises são não-

destrutivas e não-invasivas; é adequado para aplicações em linha de produção; tem aplicabilidade quase universal e pouca exigência em relação à preparação da amostra<sup>[10]</sup>. Vale ainda destacar uma das características mais importantes da técnica NIR e principalmente para análise de gases que é a possibilidade de análises *in situ*, com o desenvolvimento de sistemas de monitoramento de produção<sup>[11]</sup>.

A espectrometria NIR é auxiliada pela quimiometria nas mais variadas aplicações analíticas, como no pré-processamento dos dados ou valores espectrais, planejamento e otimização de experimentos<sup>[59-60]</sup>, processamento de sinais<sup>[61-62]</sup>, seleção de variáveis<sup>[63-65]</sup> e amostras<sup>[66]</sup>, calibração multivariada<sup>[65-66]</sup>, reconhecimento de padrões<sup>[67-68]</sup> e classificação de amostras<sup>[69-70]</sup>.

#### 1.3.3.4. Aplicações do infravermelho próximo a análises gasosas

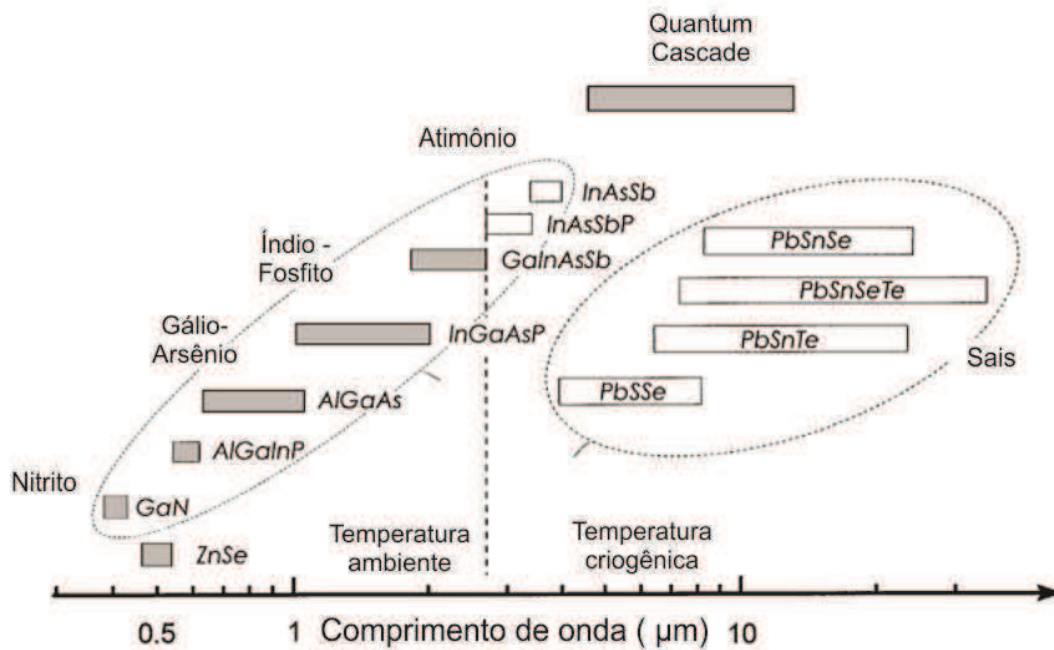
O NIR se tornou popular em todas as áreas da ciência e ainda tem se desenvolvido de forma versátil em diversas aplicações, como na agricultura<sup>[71-72]</sup>, em produtos farmacêuticos<sup>[73]</sup>, no controle de processos<sup>[32]</sup>, etc. Embora o desenvolvimento da ciência tenha favorecido a técnica NIR, seu emprego em análises gasosas ainda é limitado<sup>[41]</sup>. Alguns trabalhos iniciais de análise de gases ambientais foram realizados explorando a região do infravermelho médio (MIR), principalmente porque no MIR é possível obter maior seletividade e as moléculas apresentam 10 a 100 vezes mais absorvidade que na região no NIR<sup>[75-78]</sup>. A exemplo dessas características em outros trabalhos, os espectros MIR foram medidos em célula com caminho óptico de 1,8 metros, enquanto que os espectros de NIR foram medidos célula de 20 metros de caminho óptico multireflexivo<sup>[9-10]</sup>.

Entre os principais motivos que causam a baixa quantidade de publicações relacionadas com a análise gasosa destacam-se a dificuldade na amostragem gasosa<sup>[41]</sup> e a necessidade de instrumentos específicos para o controle do fluido gasoso durante os procedimentos da

análise<sup>[4,41]</sup>. Tais dificuldades estão diretamente relacionadas com as propriedades físico-química dos gases, por exemplo, efusão, difusão e a expansão gasosa<sup>[12,42]</sup>. Tais características tornam qualquer procedimento analítico mais difícil, o que ainda pode ser agravado quando são utilizadas técnicas ópticas como a espectroscopia *NIR*<sup>[76]</sup>. A análise *NIR* de gases depende necessariamente do controle do fluido gasoso até uma célula de análise e, principalmente, do gerenciamento de parâmetros como a temperatura e a pressão, os quais devem permanecer constantes durante a análise<sup>[42]</sup>.

Com o desenvolvimento tecnológico, eventuais aplicações práticas usando a espectrometria *NIR* provocaram importantes impactos no monitoramento de gases<sup>[3]</sup>. Um exemplo disso são as tentativas de monitoramento de gases ambientais como monóxido e dióxido de carbono<sup>[79]</sup> ou vapores de água<sup>[80]</sup>, usando diodos emissores de laser (1,3-1,5  $\mu\text{m}$ ) em sistemas de fibras ópticas para determinações de baixas concentrações ou como sensores qualitativos.

Os diodos *laser* semicondutores foram desenvolvidos a partir de 1960 e, em seguida, aplicados em sistemas de absorção espectroscópicas de alta resolução<sup>[81]</sup>. Como pode ser visto na **Figura 1.5**, em grande parte da faixa espectral do visível e do infravermelho, existem lasers semicondutores de diversos compostos, os quais são principalmente arseneto de gálio, índio, fosfito de antimônio e sais de chumbo. A maior desvantagem para aplicações industriais dos espectrómetros baseado em lasers é a baixa qualidade e a limitação dos diodos *laseres* de alta potência em todas as regiões espectrais de interesse<sup>[81]</sup>.



**Figura 1.5.** Relação entre a faixa espectral desde o visível até o infravermelho com diferentes tipos de diodos *lasers* semicondutores. (Adaptada de WERLE, P. *et al*, 2002<sup>[81]</sup>)

WERLE, P. *et al* <sup>[81]</sup> avaliaram diferentes *lasers* semicondutores para as regiões espectrais *NIR* e *MIR*, como por exemplo, de arseneto de gálio e antimônio. Os autores apresentaram uma aplicação para detecção de baixas concentrações de CO<sub>2</sub> em ar atmosférico com indicações de sensibilidade para detecção de carbono isotópico (<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>12</sup>CO<sub>2</sub>), como proposta para aplicações de diagnóstico clínico. Estes resultados foram obtidos através de uma célula multireflexiva que resultaram em 181 reflexões por análise, correspondendo a 100 metros. Embora esse trabalho não seja especificamente quantitativo, o autor menciona um nível mínimo de detecção igual a 350 ppm de CO<sub>2</sub><sup>[81]</sup>.

Outro trabalho importante, dentro deste contexto, foi proposto em 2001 por ZHOU e BRONW<sup>[82]</sup>, onde foi compilada uma biblioteca de 100 espectros de misturas gasosas em 17 misturas de dois, três ou quatro componentes, utilizando uma célula de múltipla reflexão de aproximadamente 20 metros de caminho óptico variável, somando 1024 varreduras numa mesma amostra.

*Um sistema em fluxo para preparação de misturas gasosas e análise screening de GNV e GLP com respeito ao conteúdo de metano e propano usando espectrometria NIR e quimiometria.*  
Dantas, H.V.

Existem poucos trabalhos científicos que enfatizam especificamente a análise de gases combustíveis utilizando técnica de espectroscopia *NIR*, dentre estes, destacam-se o monitoramento de gás natural para determinação da quantidade de *BTUs* (*British Thermal Unit*), ou seja, o potencial energético do gás natural na linha de distribuição<sup>[83]</sup>. No Brasil, um trabalho recente propôs a calibração de compostos majoritários de gás natural utilizando células de múltiplas reflexões de aproximadamente 1,0 m (um metro) de caminho ótico, utilizando filtro ótico-acústico sintonizável (*AOTF - Acousto-Optical Tunable Filter*) para construção de fotômetros para análises de gás natural<sup>[84]</sup>.

Makhoukhi e colaboradores<sup>[85]</sup> estudaram o emprego de espectroscopia *NIR*, *MIR* e de diferentes métodos de calibração multivariada na determinação de metano, etano e propano em misturas sintéticas de composição semelhante ao gás natural. Eles concluíram que a técnica *NIR*, juntamente com métodos quimiométricos de calibração, fornecem os melhores resultados quando comparada à técnica *MIR*.

Um trabalho publicado em 2008 na *Advances in Space Research*<sup>[86]</sup> apresenta o potencial desta técnica. Neste trabalho, espectros de reflectância nos comprimentos de onda visível e infravermelho próximo fornecem um meio rápido e barato para a determinação de anomalias da superfície terrestre provocadas por microexudações de hidrocarbonetos que se relacionam com possíveis reservatórios de petróleo e gás. Esta idéia foi aplicada na China utilizando sensores do satélite NASA EO-1<sup>[86]</sup>.

#### 1.3.4. Quimiometria

De uma maneira geral, a quimiometria pode ser definida como um ramo da ciência que se utiliza de ferramentas ou técnicas matemáticas e estatísticas para obter informações a partir de dados químicos de um sistema, processo ou análise<sup>[87-90]</sup>. O desenvolvimento dessa área, juntamente com os avanços tecnológicos, determinaram sua potencialidade e a disseminação de aplicações em diferentes ramos da química<sup>[91]</sup>. A partir daí, o uso da quimiometria foi difundido em muitos estudos científicos, como por exemplo, na química ambiental, química dos alimentos, geoquímicos e química forense<sup>[91]</sup>. Isso estimulou o desenvolvimento de programas e algoritmos para o suporte tecnológico dessa ferramenta<sup>[91]</sup>.

A análise multivariada é uma ferramenta poderosa para manipulação de conjuntos de dados que foram obtidos a partir de sistemas ou instrumentos que são capazes de produzir grandes quantidades de informação por amostra<sup>[87,92-93]</sup>. Neste tipo de análise são desenvolvidos modelos matemáticos capazes de estimar propriedades de amostras ou objetos, os quais são construídos a partir de dados experimentais. Tais modelos podem se tornar ferramentas rotineiras em laboratórios químicos para resolver problemas analíticos com sucesso<sup>[87]</sup>. Como por exemplo, na determinação da concentração de um ou mais compostos, na classificação de amostras e na predição de uma propriedade física ou química.

Antes de qualquer manipulação quimiométrica, pode ser necessário realizar um pré-processamento dos dados<sup>[87]</sup>. O objetivo do pré-processamento é remover ou reduzir variações aleatórias e sistemáticas, desvios na linha de base do sinal e ruídos instrumentais, a fim de evidenciar os dados relevantes para as aplicações de técnicas e algoritmos de modelagem quimiométrica<sup>[89]</sup>. A aplicação das técnicas de pré-processamento pode influenciar um determinado modelo quimiométrico de forma positiva ou negativa<sup>[91]</sup>, o que reforça a necessidade de estudar as diferentes técnicas de pré-processamento.

Os métodos mais utilizados para pré-processar os dados espectrais de cada amostra são: normalização, ponderação, suavização e correção da linha de base. A normalização é comum quando existem variações sistemáticas entre amostras. Enquanto que a ponderação se torna necessária quando o objetivo é observar e enfatizar uma amostra sobre as outras, ou seja, atribuir importância a determinadas amostras. A suavização e correção da linha de base são utilizadas para remover ou amenizar os ruídos e variações sistemáticas<sup>[90-91]</sup>.

Nas variáveis, a principal ferramenta para pré-processar os valores das colunas da matriz de dados é a centralização dos dados pela média. Centrar os dados na média significa processar os valores das variáveis de cada uma das amostras, de forma que, todas se relacionem em função da média dos valores variáveis do conjunto de dados<sup>[89,91-92]</sup>.

As técnicas quimiométricas podem ser agrupadas em diferentes classes de aplicações, quais sejam, planejamento e otimização experimental, análise exploratória, reconhecimento de padrão, classificação de amostras e desenvolvimento de modelos de calibração multivariada<sup>[89]</sup>.

#### 1.3.4.1. Métodos de reconhecimento de padrões e classificação

Com o desenvolvimento tecnológico e a sofisticação da instrumentação, a química analítica conseguiu obter dados mais complexos e ricos em informações químicas. Isso possibilitou os estudos de manipulação de dados e processamento de informações, que conseqüentemente, provocou a ampliação das linhas de pesquisas e as formas de abordagem dos problemas científicos<sup>[94-95]</sup>.

Antes que o termo quimiometria tivesse sido introduzido no meio científico, os métodos de reconhecimento de padrão e classificação já tinham sido aplicados em diversas áreas<sup>[93]</sup>. Tais métodos ganharam crescente interesse em diversos ramos como na classificação de materiais usando dados de NIR<sup>[95]</sup>, análise bioquímica, aplicações médicas e a análise multivariada de imagens<sup>[16]</sup>.



As técnicas de reconhecimento de padrão podem ser classificadas em supervisionadas e não-supervisionadas<sup>[96]</sup>. As técnicas não-supervisionadas avaliam a existência de agrupamentos de dados sem conhecimento prévio de qualquer classe pré-existente<sup>[62,67]</sup>. As técnicas de reconhecimento de padrões supervisionado exige a identificação dos objetos da classe criando um conjunto chamado de treinamento com o objetivo de construir modelos capazes de apontar amostras desconhecidas e classificá-la em um determinado agrupamento de amostras<sup>[94]</sup>.

#### 1.3.4.2. PCA

A *PCA (Principal Component Analysis)* é um método não-supervisionado e também considerado como um dos mais importantes métodos de análise de dados multivariados<sup>[87]</sup>. Através da PCA calcula-se um novo sistema de coordenadas dos dados formado por vetores ortogonais chamados de componentes principais (*principal components - PCs*)<sup>[87]</sup>. Nas *PCs* as dimensões mais informativas são registradas como responsáveis por explicar numericamente o maior percentual dos dados, enquanto que os dados com valores aleatórios (ruídos) ou de menor correlação explicam os menores percentuais dos dados. Um dos objetivos principais da *PCA* é permitir que as componentes principais associadas a ruídos, possam ser desconsideradas ou descartadas da análise numérica afim de aumentar a dimensionalidade dos dados relevantes e minimizar o efeito dos erros relativos à medida instrumental<sup>[87,93]</sup>.

A análise da dimensionalidade dos dados através das *PCs* é utilizada para:

- Facilitar a visualização de dados multivariados em gráficos bidimensionais ou tridimensionais;
- Transformar a alta correlação entre as variáveis, em um conjunto de menor número de variáveis correlacionadas, as quais podem ser utilizadas por outros métodos;
- Separar a informação relevante (descrita por uma determinada variável) do ruído;

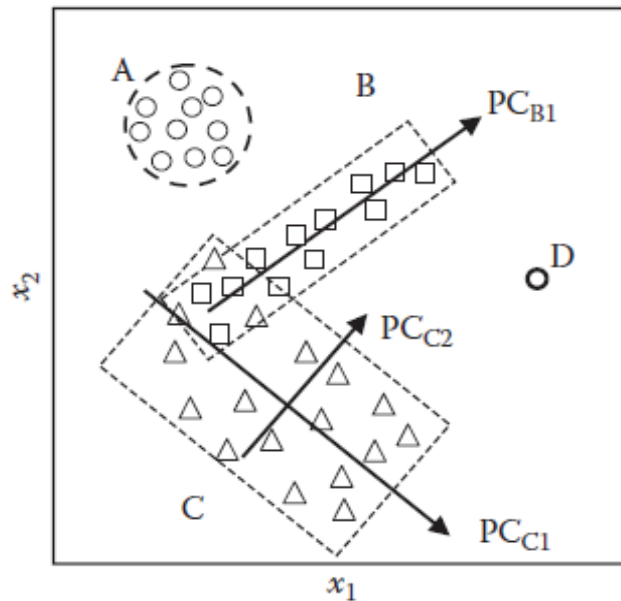
- Combinar diversas variáveis que caracterizam uma substância química ou um processo tecnológico em uma única ou poucas variáveis.

Os novos vetores que descrevem a dimensionalidade intrínseca das amostras possuem coordenadas relativas aos novos eixos (*PCs*) e são denominados de escores. Outro parâmetro importante para a descrição das *PCs* é o peso (*loading*) de cada variável original sobre uma determinada *PC*. Os pesos podem ser definidos como o cosseno do ângulo entre o eixo da variável e o eixo da *PC*. As *PCs* descrevem os dados através da variância, de forma que a segunda *PC* busca descrever os dados residuais da primeira *PC*<sup>[89-91]</sup>.

Uma das características da *PCA* é a sua habilidade em relação a identificação de amostras anômalas (*outliers*). Tais amostras provocam erros nos modelos de reconhecimento de padrões e precisam ser detectadas e removidas da matriz de dados<sup>[89]</sup>.

#### 1.3.4.3. SIMCA

O *SIMCA* (*Soft Independent Modeling of Class Analogy*)<sup>[98]</sup> é um método de classificação baseado em componentes principais que tem como objetivo principal, descrever dados multivariados diminuindo sua dimensionalidade espacial através das *PCs*. Esse método de classificação é muito utilizado em diferentes áreas da ciência<sup>[99-104]</sup>. Na **Figura 1.6** é possível observar três conjuntos distintos de objetos (A, B e C), os quais são didaticamente limitados por uma linhas pontilhadas. Cada classe tem um perfil multidimensional particular e as *PCs* descrevem tais objetos em poucas dimensões, como no caso das classes de B e C. A partir da visualização bidimensional apresentada, as classes B e C parecem estar sobrepostas, o que não ocorre com a classe A. O objeto D exemplifica a presença de uma amostra anômala, ou seja, diferente do perfil multidimensional de qualquer uma das classes, seja A, B ou C.



**Figura 1.6.** Representação das classes de amostras para o SIMCA. Fonte: modificado de (BRERETON *et al*, 1998)<sup>[89]</sup>

Uma característica do SIMCA é a aplicação da PCA em cada grupo separadamente, bem como a escolha individual do número ideal de PCs para cada classe. Dessa forma cada agrupamento pode ter diferentes formas espaciais descritas pelas PCs. Isso permite estabelecer fronteiras entre dimensões de cada grupo dando origem a classes de amostra e, conseqüentemente, possibilita o seu uso em conjuntos de dados de grandes dimensões, mesmo que este possua poucas amostras<sup>[89,92]</sup>.

A classificação SIMCA é feita por comparação da variância residual de uma amostra com a variação residual média de todas as amostras em uma determinada classe. Dessa forma, determina-se a distância numérica de uma amostra em comparação a um grupo de amostras definindo a classe. Essa comparação fornece uma medida direta da proximidade numérica de uma amostra em relação a uma classe particular de amostras. Para determinar as proximidades numéricas, o SIMCA adota o teste  $F$  para confrontar a variância residual da amostra com a média da variância residual da classe. O resultado final é um conjunto de probabilidades de associação de amostras a diferentes classes apresentadas em gráficos  $S_i \times H_i$  e tabelas de classificação<sup>[89]</sup>.

*Um sistema em fluxo para preparação de misturas gasosas e análise screening de GNV e GLP com respeito ao conteúdo de metano e propano usando espectrometria NIR e quimiometria.*  
Dantas, H.V.

Existem várias vantagens em usar o *SIMCA* para classificação de objetos. Se a variância residual da amostra exceder o limite superior para cada classe no conjunto de treinamento, a amostra não seria atribuída a nenhuma uma dessas classes. Portanto pode se tratar de uma amostra anômala (*outlier*), ou pertence a uma classe que não está representada no conjunto de treinamento. Por outro lado, as classes de dados podem não estar bem definidas no espaço multidimensional e dessa forma, o *SIMCA* classificaria uma amostra a dois ou mais grupos<sup>[87,92]</sup>.

#### 1.3.4.4. APS-LDA

A *LDA* (*Linear Discriminant Analysis*) de Fisher<sup>[105]</sup> é um método de reconhecimento de padrão supervisionado muito utilizado em diferentes aplicações<sup>[106-111]</sup>. Essencialmente, o *LDA* busca as direções do espaço multidimensional que separam os dados formando classes utilizando o máximo de informações disponíveis. Em outras palavras, um vetor é traçado no espaço multidimensional de forma que a diferença entre os grupos seja máxima em relação a variação dentro de cada classe. Esse vetor é a base desse algoritmo e é chamado de função discriminante linear (*Linear Discriminant Function – LDF*), a qual maximiza a variância entre as classes e minimiza a variância dentro de cada classe<sup>[61,112]</sup>.

Assim como na análise *PCA*, a *LDA* também reduz a dimensionalidade dos dados. Na *PCA*, o objetivo é encontrar uma direção que tenha a máxima variância dos dados e o mínimo de dimensões relacionadas. Na *LDA*, seleciona-se uma direção que consegue separar ao máximo as classes em questão<sup>[61,105]</sup>.

Embora a *LDA* tenha sido usada em diversas aplicações, existe uma desvantagem em relação aos outros métodos de reconhecimento de padrão. O *LDA* é apropriado apenas para conjuntos de dados de pequenas dimensões, além de problemas de colinearidade dos dados. Essa desvantagem limita o seu uso em aplicações com dados espectrométricos, os quais geram

muitas variáveis por amostra. Uma alternativa para solucionar esse problema é a redução de dimensionalidade através da seleção de variáveis<sup>[92,105]</sup>.

A partir dessa problemática da classificação pelos modelos *LDA* em conjuntos de dados com muitas variáveis, foi proposto<sup>[61,67]</sup> e usado em alguns trabalhos<sup>[113-114]</sup> uma junção da seleção de variáveis pelo Algoritmo de Projeções Sucessivas (*SPA: Successive Projections Algorithm*) com a habilidade de classificação da *LDA*<sup>[61]</sup>.

O algoritmo criado para execução dos cálculos de classificação com o *SPA-LDA* utiliza três conjuntos de dados separadamente: conjuntos de treinamento, validação e de teste. Como o seu objetivo é a construção de subconjuntos de variáveis com base no critério de minimização de colinearidade, o *SPA-LDA* cria uma seqüência de projeções vetoriais aplicadas às colunas da matriz de treinamento, a fim de encontrar quais são as variáveis mais importantes para o modelo<sup>[67]</sup>.

Um dos procedimentos comuns nestes cálculos é a necessidade de que os dados de uma mesma classe sejam centrados na média. Além disso, todas as classes precisam ser indexadas para garantir a eficiência do treinamento do modelo através dos erros no conjunto de validação e de teste <sup>[61,67]</sup>.

O algoritmo *SPA* seleciona as melhores variáveis para classificação, guiado por uma função de custo, **Equação (8)**, que é definida como o risco médio de uma classificação incorreta pelo *LDA*. A função de custo utiliza o conjunto de validação do modelo de classificação para executar os cálculos. Na **Equação (8)**,  $g_k$  é o risco de uma classificação incorreta de uma amostra de validação ( $x_k$ ), o qual é descrito na **Equação (9)**.

$$G = \frac{1}{Kv} \sum_{k=1}^{Kv} g_k \quad \text{Eq.(8)}$$

$$g_k = \frac{r^2(x_k, \mu_{Ik})}{\min_{Ij \neq Ik}(x_k, \mu_{Ij})} \quad \text{Eq.(9)}$$

A **Equação (9)** utiliza o cálculo de Mahalanobis,  $r$ , para medir a distância entre o objeto,  $x_k$  e a média de sua classe,  $\mu_k$ , ou ao centro da classe errada mais próxima. Idealmente,  $g_k$ , deverá ter um valor menor possível, porque dessa forma, o objeto  $x_k$  estará mais próximo de sua classe e mais distante da classe vizinha. A distância de Mahalanobis pode ser calculada pela **Equação (10)**. A média da amostra,  $\mu_k$ , e a covariância são calculadas a partir dos conjuntos de dados de calibração.

$$r^2(x_k, \mu_k) = (x_k - \mu_k) \sum^{-1} (x_k - \mu_k)^T \quad \text{Eq.(10)}$$

### 1.3.5. Análise *Screening*

Entre as características das análises químicas modernas destacam-se a necessidade pela rapidez, redução de custos e a confiabilidade dos resultados. Os métodos de análises convencionais fornecem um detalhamento muito grande de informações qualitativas e/ou quantitativas, no entanto, na maioria das vezes, esse detalhamento torna-se dispensável diante dos requisitos solicitados pelo problema<sup>[116]</sup>.

Os métodos de triagem, ou mais comumente chamados de *screening*, são ferramentas analíticas rápidas, do tipo binário (sim ou não, por exemplo), que apontam se um determinado analito em questão estaria acima ou abaixo de uma concentração limite pré-estabelecida num procedimento ou de acordo com alguma lei. Esse tipo de método analítico vem se desenvolvendo rapidamente ao longo dos anos, principalmente pelas vantagens econômicas, ambientais e rapidez das análises<sup>[117-118]</sup>.

Os principais objetivos da análise de triagem são:

- Fornecer respostas rápidas em sistemas de medidas de propriedades específicas. Para obter medidas globais do conjunto de amostras e evitar o processamento de todas as amostras para tomada de decisão;

- Minimizar as operações preliminares de um processo de análise convencional, que normalmente são tediosos, demorados, e com grandes fontes de erros sistemáticos e aleatórios, e representam perigo ao analista e ao meio ambiente;
- Minimizar as despesas com o uso permanente de instrumentos sofisticados e manutenção cara.

O procedimento de triagem de uma amostra está baseado na decisão a ser tomada, diante do resultado da análise. Dessa forma, após uma análise, a amostra é avaliada se pertence ou não a um intervalo de concentração aceitável e então julgada válida ou não, por exemplo<sup>[119-120]</sup>.

Apesar de suas características vantajosas não foram encontrados na literatura trabalhos que utilizem metodologias de triagem usando a espectroscopia *NIR* e quimiometria para fins de classificação de combustíveis gasosos.



**CAPÍTULO 2**  
**EXPERIMENTAL**



## 2. EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os instrumentos planejados e desenvolvidos para execução das aplicações a serem expostos no capítulo posterior. Afim de tornar menos repetitivo, os detalhes a respeito das aplicações, como amostras, padrões e métodos analíticos utilizados, serão apresentados apenas no capítulo dedicado às aplicações.

As análises de compostos gasosos são certamente mais laboriosas do que com matrizes líquidas ou sólidas, pois os gases dependem de etapas que nestas não são tão significativas, como por exemplo, um recipiente adequado para contenção e transporte; transferência de recipientes; coleta de alíquotas; mistura para homogeneização e limpeza dos equipamentos de manipulação. Portanto, foi necessário planejar alguns equipamentos ou adquirir instrumentos adequados para manipulação gasosa e principalmente para coleta de amostra e análise.

### 2.1. Instrumentação de análise

#### 2.1.1. Cromatografia

Para analisar a composição das amostras gasosas, foi utilizado um cromatógrafo gasoso, da marca *Shimadzu*, modelo GC, série 2014 (**Figura 2.1**). As análises foram realizadas através de um detector de ionização de chama (Flame Ionization Detector - FID) e uma coluna capilar de 30 m ( GC - GASPRO ) com um diâmetro interno de 0,32 mm. As injeções de GC foram realizadas com uma válvula de amostragem (Valco E60) com um loop de amostragem de 25  $\mu$ L.



**Figura 2.1.** Cromatógrafo Gasoso, Shimadzu, modelo GC-2014.

### 2.1.2. NIR

Para aquisição dos espectros *NIR*, foi utilizado um espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*), da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum, Série GX (**Figura 2.2**).

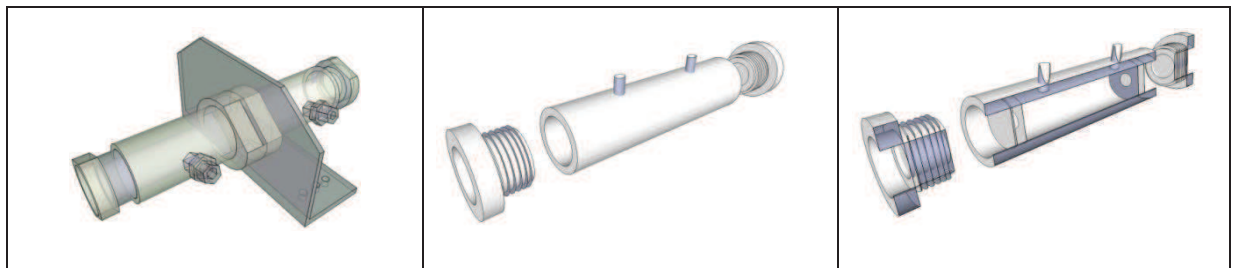


**Figura 2.2.** Espectrômetro FTIR, Perkin Elmer, Spectrum GX.

*Um sistema em fluxo para preparação de misturas gasosas e análise screening de GNV e GLP com respeito ao conteúdo de metano e propano usando espectrometria NIR e quimiometria.*  
*Dantas, H.V.*

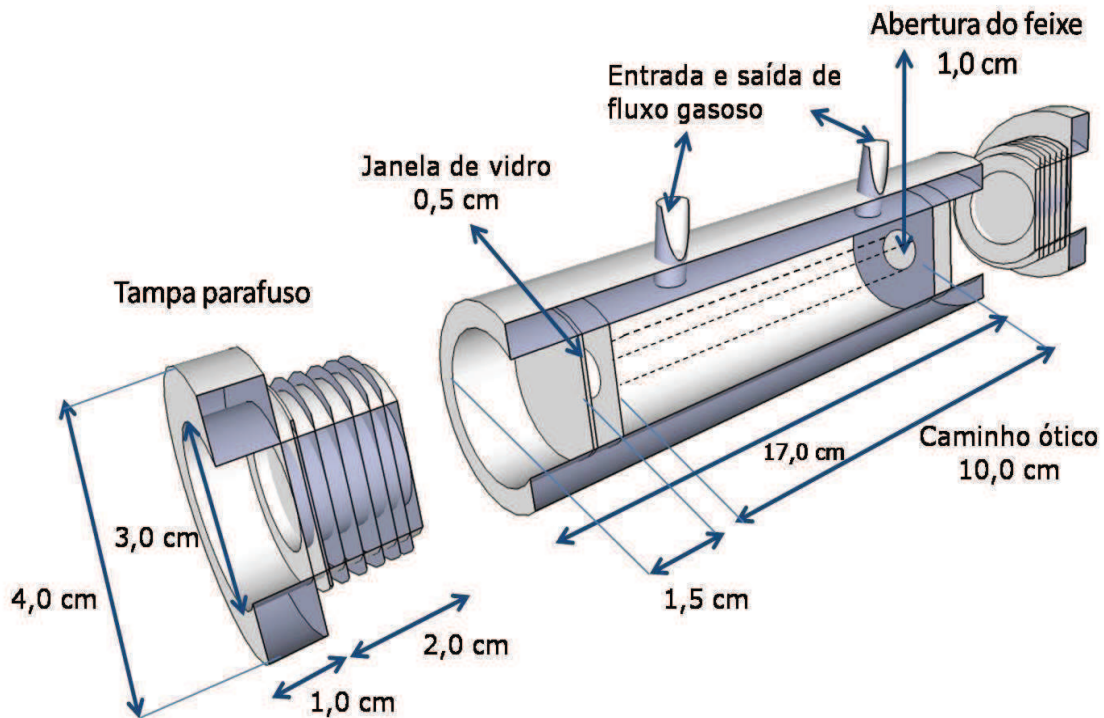
## 2.2. Célula de análise gasosa

Durante a análise NIR, uma alíquota da amostra deve estar submetida à radiação da fonte de emissão do instrumento e para isso tal alíquota é confinada em uma célula com volume fixo, a qual deve permitir que a radiação interaja apenas com amostra durante a análise. Sendo assim, uma célula de análise NIR foi projetada e desenvolvida com o objetivo de conter o gás durante a análise (**Figura 2.3**).



**Figura 2.3.** Esquema gráfico da montagem da célula de análise NIR.

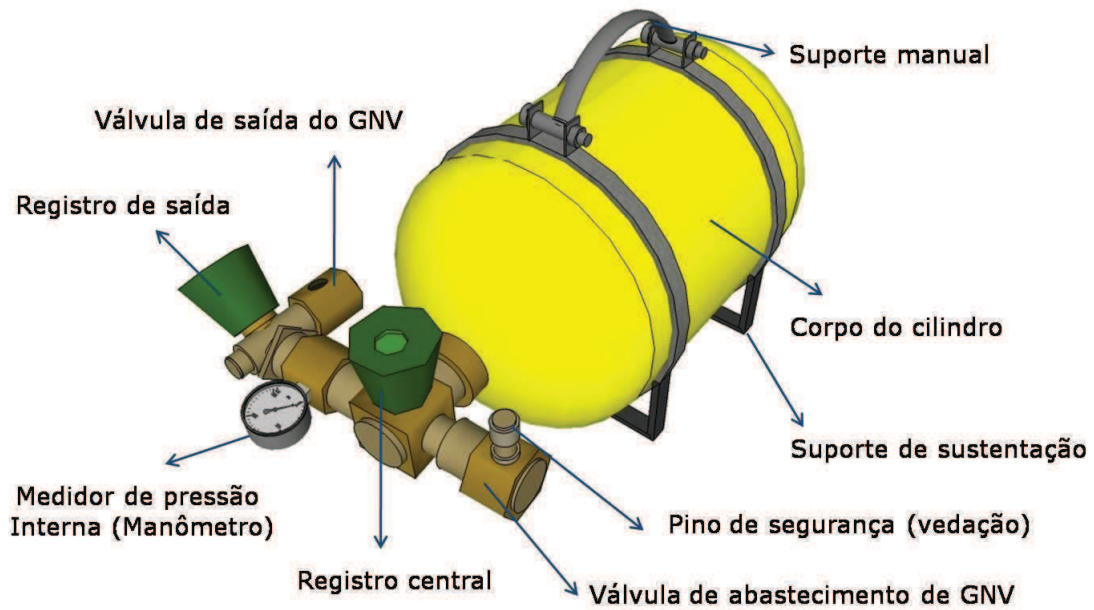
A célula foi construída em aço inoxidável com conexões rosqueadas e janelas de vidro (**Figura 2.4**). A célula possui um caminho ótico de 10,0cm e diâmetro interno de 1,0cm. O aço inoxidável é aconselhado para aplicações com gases, especialmente para gases corrosivos, neste caso a célula poderá ser aplicada em qualquer situação e para qualquer gás. Vale salientar também a robustez desta célula em relação a pressão interna durante as análises, a qual não poderia ser suportada por materiais poliméricos.



**Figura 2.4.** Esquema gráfico com as dimensões da célula de análise NIR.

### 2.3. Recipientes coletores de gás natural

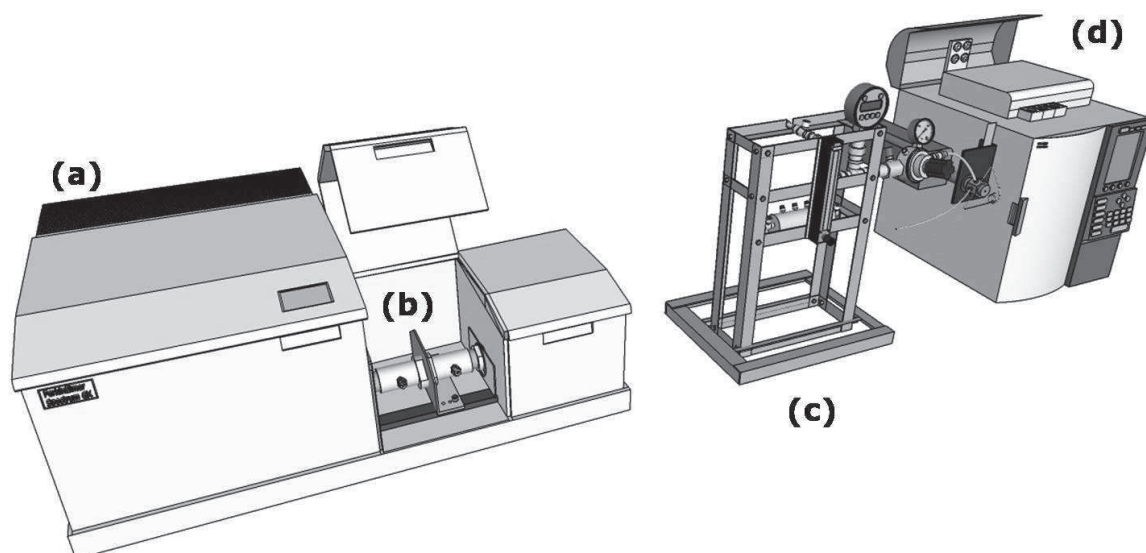
Para realizar a coleta do GN em postos de combustíveis da região, foi necessário desenvolver um sistema de amostragem que suportasse a pressão do gás natural veicular (GNV) nesses postos, que é de aproximadamente 220 bar. A utilização dos recipientes coletores facilitou a coleta e a adaptação para as análises no cromatógrafo e no espectrometro *NIR*. Para tanto, foram encomendados, à empresa *White Martins*, sete cilindros amostradores adaptados para manuseio (Catálogo de Cilindros para GNV, modelo 7.197.300 M), descrito na **Figura 2.5**. Os cilindros suportam pressões de até 500 bar e foram confeccionados com uma liga de aço revestida por teflon, minimizando os vazamentos dos gases contidos. As adaptações permitiram que a coleta de amostras fosse feita diretamente nas bombas de GNV, uma vez que a entrada do gás é semelhante às utilizadas nos automóveis.



**Figura 2.5.** Esquema gráfico dos cilindros amostradores para coleta de amostras de GNV.

#### 2.4. Sistema de introdução e mistura de amostras gasosas

O sistema de introdução desenvolvido permite análises seqüenciais, no espectrômetro *NIR* e no cromatográfico gasoso, respectivamente (**Figura 2.6**). O sistema de introdução dos gases e a célula de medida foram interligados por mangueiras flexíveis de aço inoxidável. A **Figura 2.7** ilustra os principais componentes do sistema montado.

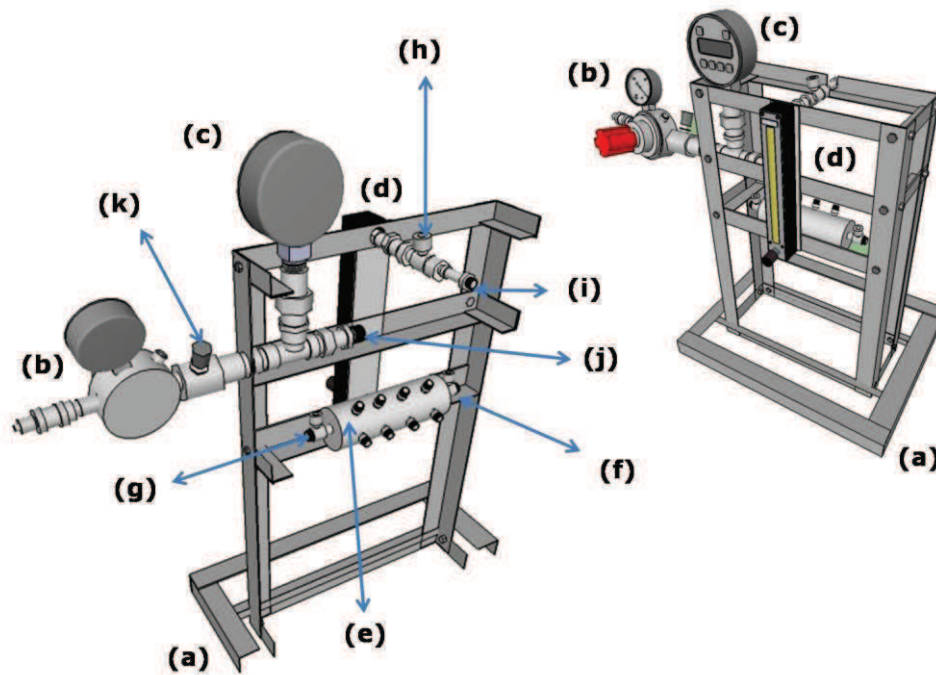


**Figura 2.6.** Sistema de introdução de amostra gasosa para análise NIR e cromatografia. (a) espectrômetro NIR; (b) célula de medida; (c) suporte do sistema de introdução e o (d) cromatógrafo gasoso.

O sistema construído permite a conexão de até oito amostras ao mesmo tempo, aumentando a velocidade analítica. Esse sistema também permitiu preparar misturas gasosas, por pressão parcial, assim como foi utilizado para adulteração das amostras de GNV e GLP.

Para aumentar a eficiência e diminuir os custos com a limpeza do sistema, foi instalada uma entrada de ar comprimido que minimizavam as impurezas e resíduos gasosos, e depois disso, o sistema era purgado com gás nitrogênio puro para finalizar a limpeza.

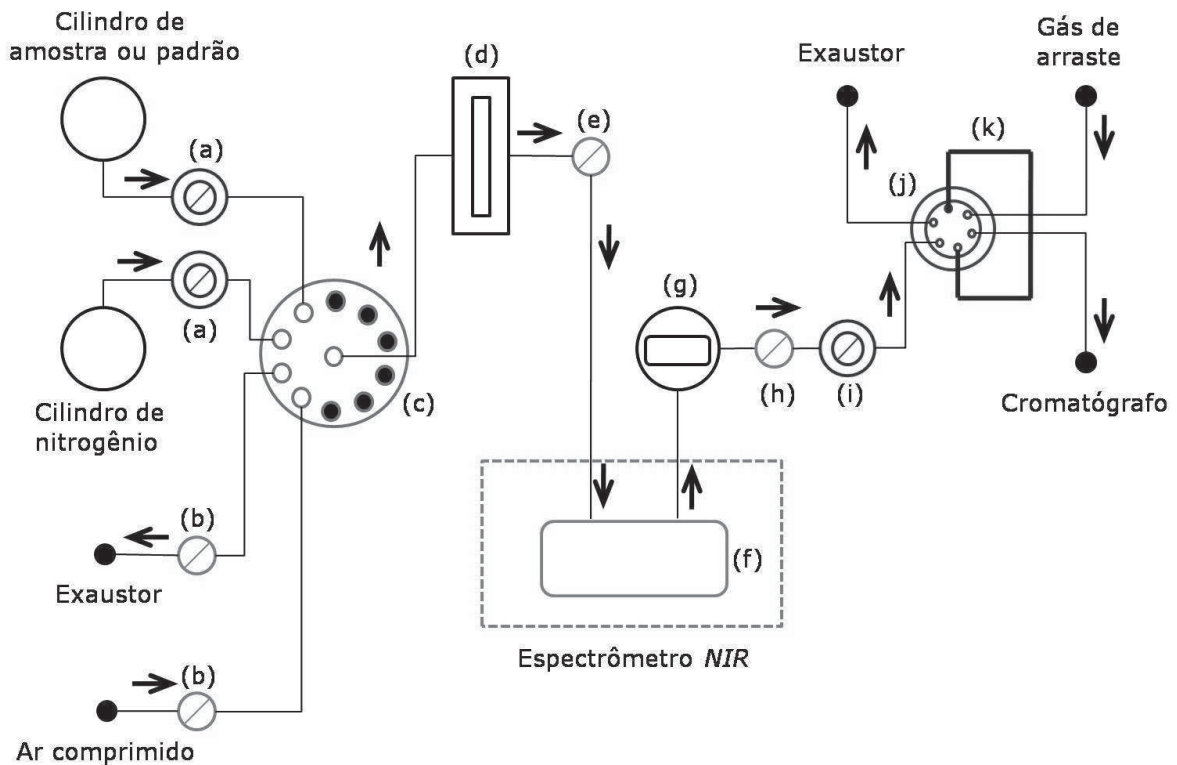




**Figura 2.7.** Esquema gráfico detalhado do sistema de introdução de amostras gasosas. (a) suporte do sistema de introdução; (b) regulador da pressão de saída para o cromatógrafo; (c) manômetro digital; (d) fluxômetro; (e) confluência de entrada; (f) registro de saída para o exaustor; (g) registro de entrada do ar comprimido; (h) registro de entrada do gás; (i) conexão entrada de gás na célula de análise; (j) conexão de saída do gás da célula de análise e (k) registro de saída.

Na **Figura 2.8** está representado um diagrama de fluxo didático do sistema de introdução desenvolvido. Para realizar as adulterações das amostras, um cilindro com a amostra de GNV ou GLP é acoplado à confluência (c), que a partir da válvula (a), é liberado para o sistema. Com a abertura da válvula (e), o gás começa a entrar no sistema. O fluxômetro (d) refina o controle de entrada do gás, de forma lenta e gradual para a célula de medida (f). A pressão parcial de cada componente da mistura é medida através do manômetro digital (g), da marca Zurich, com precisão igual a 0,05%. A amostra (GLP ou GNV) fica confinada na cela de medida (f), entre as válvulas (e) e (h). Seqüencialmente, o adulterante é adicionado da mesma forma, observando a pressão final da mistura gasosa, que é a soma das pressões parciais dos componentes da mistura. Depois que a amostra ou a mistura adulterada é analisada no espectrômetro *NIR*, ela é transferida para o *loop* de amostragem (k), a partir da válvula (h),

ajustando a pressão de saída com o regulador (i). A válvula de injeção automática (j) é acionada pelo cromatógrafo que carrega a amostra através do gás de arraste.



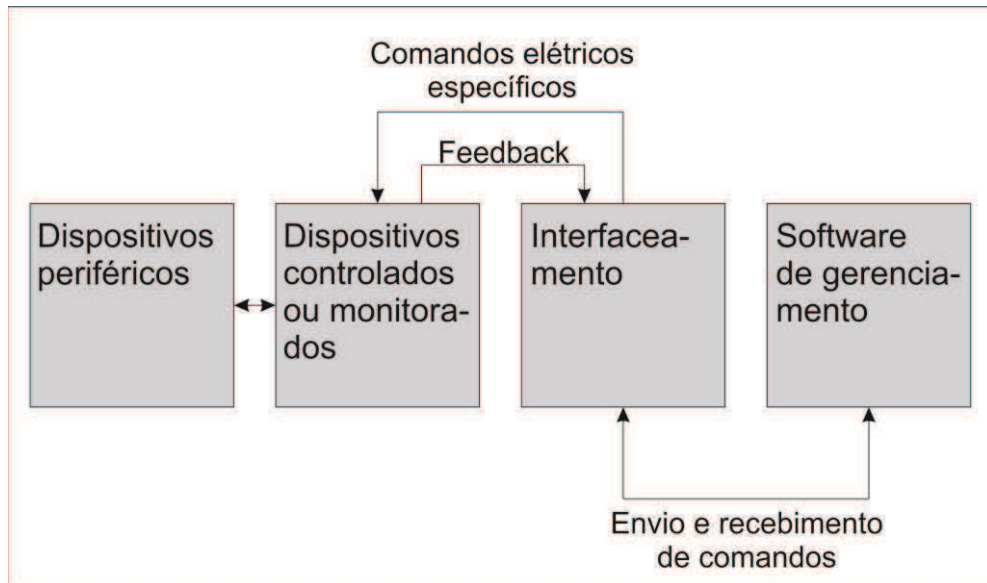
**Figura 2.8.** Diagrama de fluxo do sistema de introdução de amostras. (a) Reguladores de pressão do fluxo de passagem dos cilindros; (b) válvulas de abertura e fechamento; (c) Confluência dos gases de entrada; (d) fluxômetro; (e) registro de entrada do gás; (f) célula de medida; (g) manômetro digital; (h) registro de saída do gás; (i) regulador de pressão de saída para o cromatógrafo; (j) válvula de injeção automática; (k) Loop de amostragem.

## 2.5. Automatização do sistema de misturas gasosas

Os instrumentos apresentados anteriormente foram utilizados para realizar estudos preliminares que posteriormente culminaram de aplicações analíticas com análises *screening* de GNV e GLP. A partir desses estudos, observou-se a potencialidade de automatizar tais operações, tornando-as analiticamente mais robustas e confiáveis. Para isso, foi necessários desenvolver um conjunto de dispositivos instrumentais e de gerenciamento para o sistema denominado: Sistema automático de introdução e mistura gasosa - SAIMG. A **Figura 2.9** relaciona didaticamente os principais componentes do sistema proposto.

*Um sistema em fluxo para preparação de misturas gasosas e análise screening de GNV e GLP com respeito ao conteúdo de metano e propano usando espectrometria NIR e quimiometria.*  
Dantas, H.V.



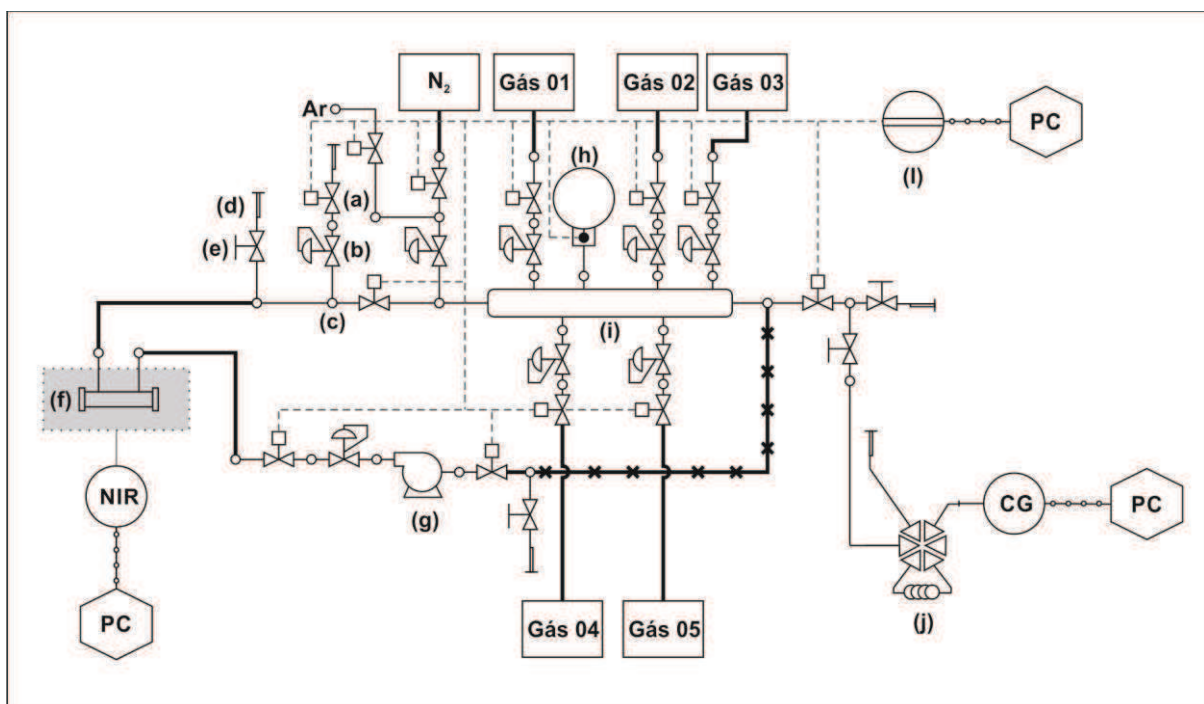


**Figura 2.9.** Organograma didático dos principais componentes do Sistema Automático de Introdução e Mistura Gasosa-SAIMG.

Os dispositivos denominados periféricos são fundamentais para a montagem do sistema proposto e foram assim denominados para separá-los dos dispositivos controlados ou monitorados no sistema automático de introdução e mistura gasosa. O interfaceamento do sistema promove um intercâmbio elétrico de comandos entre o software de gerenciamento e os dispositivos a serem monitorados e controlados. A **Figura 2.10** detalha os dispositivos e apresenta a disposição de cada parte do sistema proposto. Neste contexto, pode-se classificar os seguintes itens como dispositivos periféricos: conexões rosqueáveis **(c)**, mangueiras flexíveis (linhas sólidas) ou empacotada com esferas poliméricas (com marcações), válvulas manuais do tipo agulha **(e)**, válvulas de retenção **(b)**, coletor de admissão de gás **(i)**; injetor automático de amostras para o CG **(j)**.

A interface de gerenciamento **(l)** conecta os dispositivos a serem monitorados, quais sejam, as válvulas solenóides de controle automático **(a)**, a bomba diafragma pistão **(g)** e monitora o manômetro digital **(h)**. A partir do software desenvolvido, os comandos são enviados para a interface e este executa a ação solicitada.

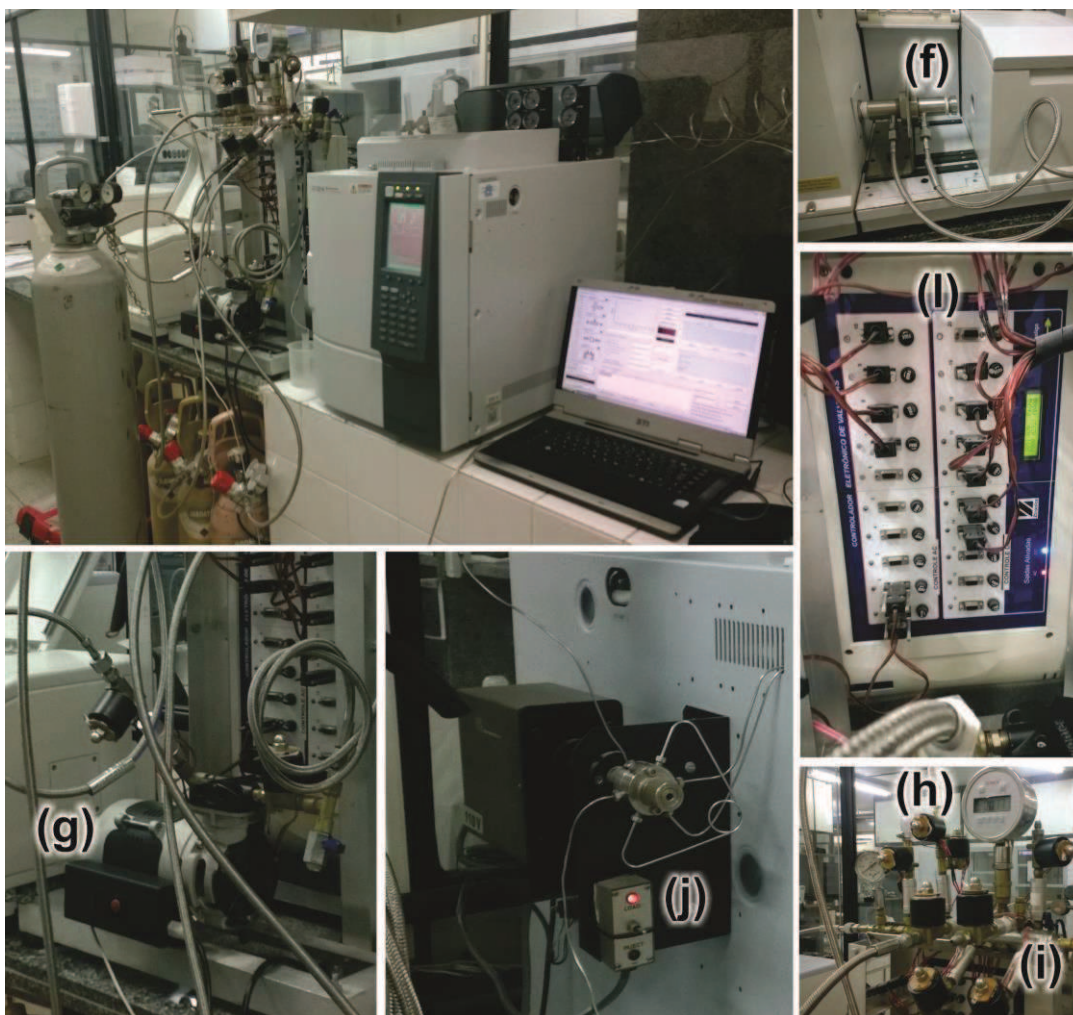
As válvulas de auto-operação de retenção **(b)** de fluxo funcionam como válvulas de segurança para garantir o fluxo unidirecional e evitar possíveis vazamentos de gases do sistema. O SAIMG foi projetado com algumas purgas de saída de gás **(d)** para garantir a segurança do sistema e possibilitar a evacuação manual a partir das válvulas agulha **(e)** em várias partes do sistema. A bomba diafragma pistão **(g)** proporciona uma dinâmica fundamental para realização de misturas gasosas, afim de garantir uma homogeneidade mais rápida e eficiente. O SAIMG possibilita uma combinação de até cinco gases diferentes, além do gás diluente que é o nitrogênio. O ar poderá ser usado como fluido de limpeza para o sistema, diminuindo os custos com gases especiais. A **Figura 2.11** apresenta as fotografias das partes do SAIMG, fazendo referência as indicações da **Figura 2.10**.



**Figura 2.10.** Diagrama esquemático do sistema Sistema Automático de Introdução e Mistura Gasosa-SAIMG, associado ao NIR e o CG. (a) válvula solenóide de controle automático; (b) válvula de auto-operação de retenção de fluxo; (c) conexão rosqueada 3/8" BSP-bronze; (d) purga de saída de gás; (e) válvula agulha; (f) célula de fluxo de gás para análise NIR; (g) bomba diafragma à pistão; (h) manômetro digital; (i) coletor de admissão de gás; (j) injetor automático de amostras; (l) Interface de gerenciamento. A linha sólida com diâmetro inferior referem-se a conexões rígidas. A linha sólida com diâmetro superior refere-se as mangueiras flexíveis de aço inoxidável, e as com marcações refere-se a magueira empacotada com esferas poliméricas. A linha tracejada refere-se as conexões de sinais elétricos com a interface de gerenciamento.

*Um sistema em fluxo para preparação de misturas gasosas e análise screening de GNV e GLP com respeito ao conteúdo de metano e propano usando espectrometria NIR e quimiometria.*

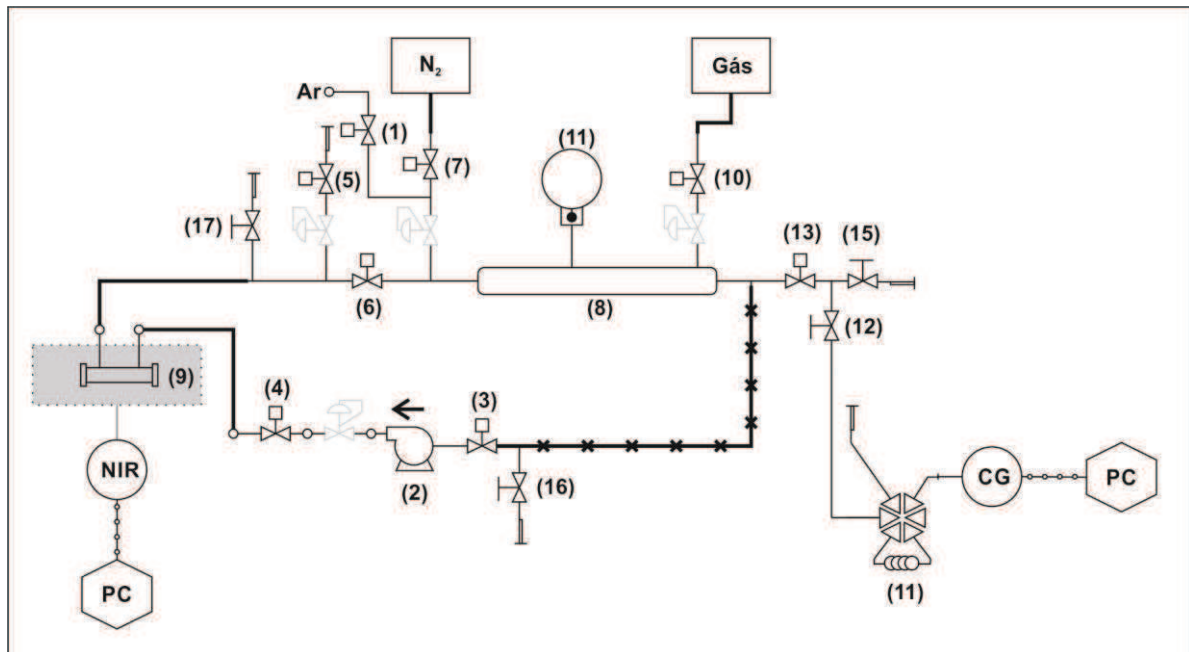
*Dantas, H.V.*



**Figura 2.11.** Fotografias das principais partes do SAIMG com referências do Diagrama esquemático. (f) célula de fluxo de gás para análise NIR; (g) bomba diafragma à pistão; (h) manômetro digital; (i) coletor de admissão de gás; (j) injetor automático de amostras; (l) Interface de gerenciamento.

### 2.5.1. Funcionamento do SAIMG

O SAIMG funciona basicamente em quatro etapas bem definidas: limpeza, introdução, homogeneidade e análise. A **Figura 2.12** é uma representação simplificada do SAIMG que vai permitir referenciar cada válvula a ser acionada para descrição de algumas dessas etapas.



**Figura 2.12.** Representação simplificada do SAIMG com indicações numéricas das válvulas.

A etapa de limpeza do sistema consiste numa sequência de rotinas que iniciam com injeções sucessivas de ar através da abertura da válvula (1) em harmonia com o acionamento para sucção da bomba (2) e válvulas (3) e (4), afim de retirar a maior parte da mistura gasosa ainda interna ao sistema pela válvula (5). Posteriormente, considerando todas as válvulas fechadas e por acionamento das válvulas (3) e (4), a bomba provoca etapas de evacuação por pressurização negativa em parte do sistema (desde a válvula (6) até a liberação do gás em (5)), para melhorar a remoção de composições anteriores. Esta rotina é realizada três vezes consecutivas. O nitrogênio (7) é então utilizado para diluir a concentração e arrastar os resíduos da mistura gasosas restante. Além disso, foi observado que rotinas de limpeza por difusão melhoraram a eficiência da limpeza, por isso o sistema permanecia pressurizado com nitrogênio por um determinado tempo (3 minutos). Posteriormente a bomba é acionada a partir de (3) e (4), que em movimentos circulares do sistema, por abertura de (6), o fluido de limpeza com nitrogênio permeia todas as partes, inclusive o coletor de admissão (8) e a célula de análise NIR (9) até sua evacuação através de (5). Esta rotina é realizada duas vezes consecutivas. A variação

da pressão observada nesta etapa foi de 0,4 a 2,0 bar e o tempo de limpeza foi estimando em aproximadamente oito minutos.

Na etapa de introdução, tem-se a intrudução dos gases dentro do SAIMG, através de válvulas como a (10) que, por pressão parcial, observa-se a entrada de cada gás dentro do sistema. A pressão parcial do gás é monitorada de forma automática através de um manômetro digital (11). O gás é injetado no sistema com a válvula (6) aberta para aumentar o volume de preenchimento, ou seja, o gás ou a mistura fica confinada inicialmente de (3) até (4), passando por (6). Foi admitida uma pressão máxima de introdução igual a 2,0 bar. A etapa de mistura é iniciada posteriormente à introdução de cada gás com sua pressão parcial correspondente. Para isso, a bomba (2) é acionada por (3) e (4), provocando uma dinâmica no fluido interno, o qual passa pela célula de análise (9) e também pelo coletor de admissão (8) por um determinado tempo (1,5 minutos). Vale salientar a presença de uma magueira

A etapa de análise é realizada inicialmente através do espectrômetro NIR através da célula de análise (9). A pressão de análise é sempre igual a 1,0 bar. Em seguida, a análise cromatográfica é realizada através do preenchimento do loop de amostragem (11) da válvula de injeção automática interligada ao CG. Para o preenchimento do loop de amostragem, com a válvula (12) aberta, a válvula (13) é acionada através de pulsos de abertura para o preenchimento do loop de amostragem à pressão ambiente. As válvulas (15-17) manuais e suas respectivas purgas de saída de gás podem ser acionadas em situações eventuais de falta de comunicação eletrônica ou problemas adversos, afim de garantir segurança no manusei dos gases.



### 2.5.2. Interface de gerenciamento

A interface de gerenciamento, **Figura 2.10 (I)**, foi tecnicamente projetada para controlar 20 dispositivos através de 10 contatos elétricos com corrente alternada e outros 10 contatos com corrente contínua. Tal característica possibilita um controle mais eficiente quando as pequenas oscilações alternadas da corrente afetam o controle ou o monitoramento de um dispositivo. Além disso, a interface apresenta um pequeno display com informações sobre configurações e comandos enviados.

A interface de gerenciamento é capaz de executar as seguintes ações:

- Acionar válvulas;
- Acionar a bomba diafragma pistão;
- Controlar a velocidade de abertura das válvulas;
- Injetar gases no SAIMG;
- Monitora a pressão parcial do sistema durante a introdução;
- Enviar e receber dados via comunicação USB (Universal Serial Bus);

A interface de gerenciamento depende de três parâmetros fundamentais para seu funcionamento, os quais foram denominados “tempo ON”, “tempo OFF” e “fração de segurança”. Os parâmetros de tempo definem o intervalo em milissegundo que a válvula permanecerá aberta (ON) ou fechada (OFF) em um instante posterior a “fração de segurança” expressa em porcentagem da pressão parcial desejada para um determinado gás durante a introdução. Por exemplo, para um gás que deverá ser inserido no SAIMG, deve-se definir a pressão parcial do gás, mas, a partir do instante em que a pressão parcial deste gás atingir a fração de segurança determinada como parâmetro, a interface monitora a pressão parcial do SAIMG, abrindo (ON) e fechando (OFF) a válvula com o tempo configurado anteriormente. O

objetivo é inserir o gás em volumes discreto para garantir uma precisão da introdução em relação ao que for solicitado.

A interface do SAIMG depende de etapas de configuração e calibração para o bom funcionamento de suas ações, para isso, um software de gerenciamento foi desenvolvido para esta função. O detalhamento das etapas de configuração e calibração serão apresentadas posteriormente na sessão 3.3.

### 2.5.3. Software de gerenciamento

O software de gerenciamento foi desenvolvido em ambiente de compilação do Borland Delphi 7.0, e foi denominado GasMixer. A partir do arquivo executável, qualquer computador com plataforma Windows XP ou posterior, poderá ser usado para gerenciar o SAIMG. Tal software foi planejado de forma a garantir que este possa ser usando em diferentes aplicações, ou seja, ele é genérico o suficiente para qualquer aplicação que utilize o SAIMG para análise de gases. As principais funções incluídas no software são:

- Conversão de unidades de pressão;
- Conversão de unidades de temperatura;
- Conversão de unidades de volume;
- Banco de dados de gases;
- Simular mistura teórica de gases;
- Construir gráfico de proporção da mistura gasosa;
- Desenvolver o cálculo das pressões parciais dos gases da mistura pela equação dos gases ideais e pela equação dos gases reais de Wan der Walls e Redlich-Kwong.
- Construir gráfico de comparação das três leis utilizadas para os cálculos para as condições do experimento;

- Calcular valor para comparação discreta entre as três leis utilizadas nos cálculos da mistura teórica;
- Conectar e sincronizar dados com a interface de gerenciamento;
- Abrir ou fechar válvulas;
- Ligar ou desligar a bomba diafragma pistão;
- Enviar configurações para a interface de gerenciamento;
- Monitorar pressão do SAIMG em display virtual;
- Verificar a configuração da interface de gerenciamento;
- Calibrar a interface gerenciamento;
- Criar, editar e salvar sequências de comando desejados como rotinas identificadas;

#### 2.5.4. Descrição visual do software desenvolvido

O software GasMixer é composto de várias telas de interação com o usuário, acessando cada função a partir da tela principal. Na ilustração do GasMixer da **Figura 2.13**, o usuário pode acessar, na tela principal **(a)**, o banco de dados **(e)** dos gases que serão usados na aplicação analítica, a tela de conversão entre unidades **(d)**, o simulador de misturas teóricas **(b)** e o controle automático do SAIMG **(c)**. Para fechar o GasMixer o usuário aciona o botão **(f)**.

O banco de dados **(e)** guarda as informações fundamentais dos gases, tais como, o nome, a fórmula, a massa molar (g/mol), a pressão crítica (Atm) e a temperatura crítica (K). As informações do banco de dados são usadas em etapas de cálculos internos para simulação de misturas de gases. A tela de conversão de unidades pode ser usada pelo usuário para converter entre as unidades de pressão (Atm, Bar, mBar, (Kg.f.cm<sup>-2</sup>, Psi, Pa, Kpa, Mpa), temperatura (°C e K) e volume (mL, L, m<sup>3</sup>).





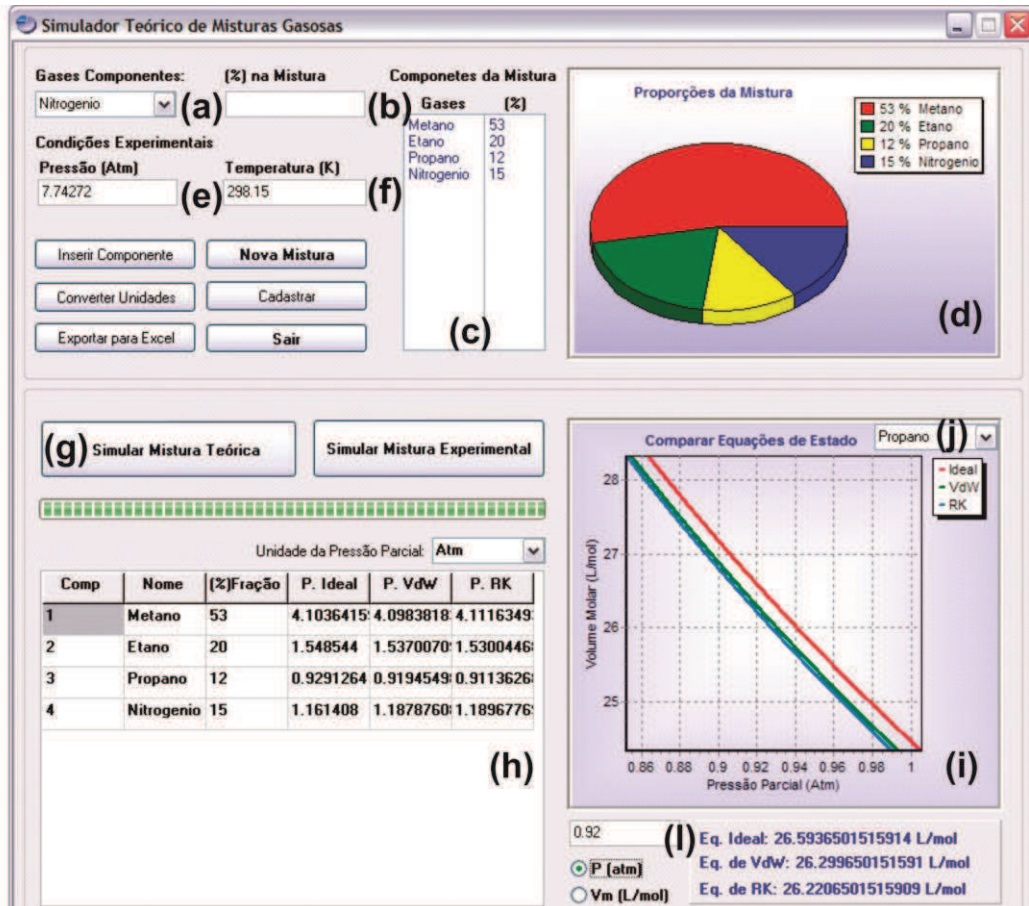
**Figura 2.13.** Imagens da tela principal (a) do software GasMixer e as telas básicas de banco de dados (e) e conversão de unidades (d). Principais botões de acesso para o simulador de misturas (b) e o painel de controle do SAIMG (c), além do botão de sair (f).

A **Figura 2.14** apresenta a tela da etapa de simulação teórica das misturas gasosas, a qual é fundamental para o uso do SAIMG. Nesta etapa a mistura é simulada com a adição individual de cada gás através do nome associado ao banco de dados em (a). Cada gás tem sua fração (%) na mistura indicada em (b) e todos os componentes são apresentados no painel (c) e no gráfico (d). Para simular a mistura, deve-se indicar a pressão final da mistura em (e) e a temperatura em (f). A partir de (g) a mistura é simulada e os resultados são apresentados no painel (h), onde cada gás é indicado pelo nome, com sua respectiva fração (%) e suas pressões parciais segundo as equações de estado de Van der Waals, Redlich-Kwong e dos gases ideais. A relação entre os três modelos matemáticos das equações de estados dos gases é representada

*Um sistema em fluxo para preparação de misturas gasosas e análise screening de GNV e GLP com respeito ao conteúdo de metano e propano usando espectrometria NIR e quimiometria.*

*Dantas, H.V.*

graficamente em (i), onde pode ser observado o comportamento de cada gás através da escolha em (j). Além disso, é possível calcular a relação pontual entre a pressão parcial e o volume molar teórico de cada gás no painel (l).



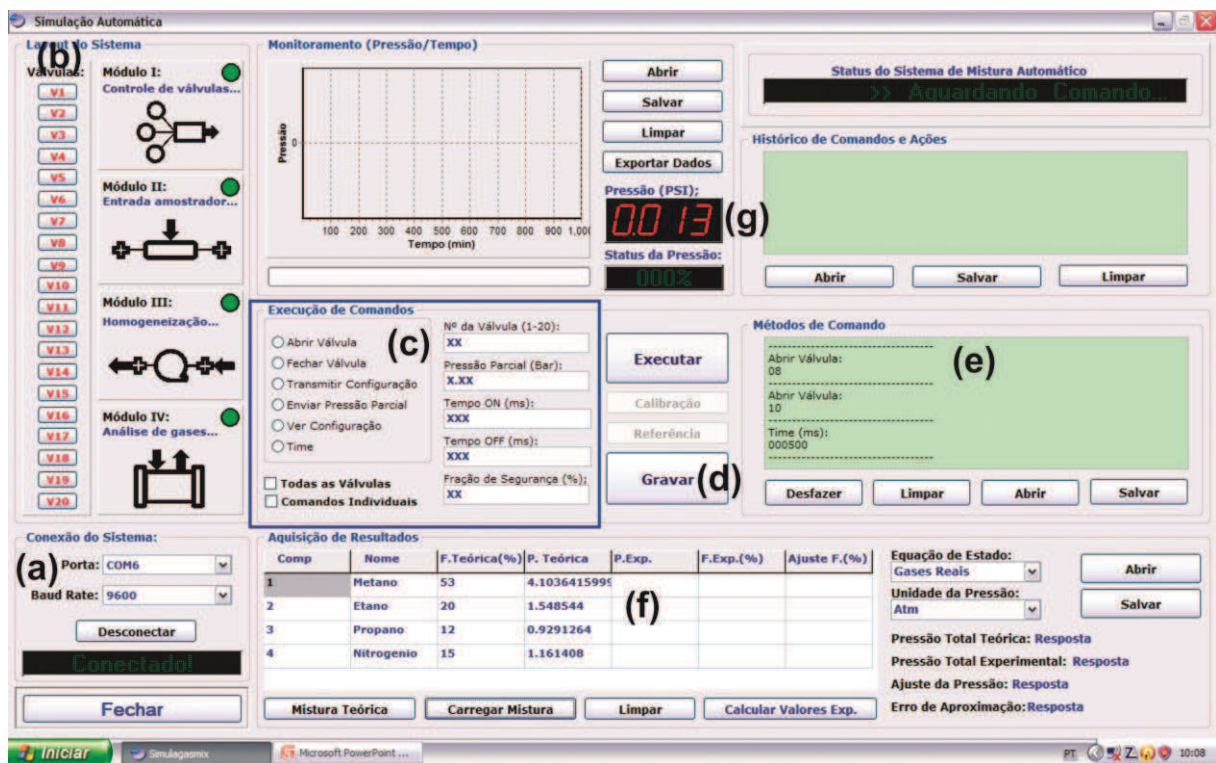
**Figura 2.14.** Imagens da tela de simulação teórica do software GasMixer. As indicações entre parênteses indicam os principais componentes.

A etapa de gerenciamento e controle automático do SAIMG pode ser observado na **Figura 2.15**. A conexão para sincronização entre o software GasMixer com a interface de gerenciamento é realizada a partir de comunicação USB, a qual é acionada em (a). A partir de botões dedicados (b) para cada saída da comando da interface é possível acionar qualquer válvula ou a bomba do SAIMG. As funções de abrir ou fechar válvulas, acinar ou desligar a bomba, transferir ou visualizar a configuração da interface, enviar uma pressão parcial para um gás e calibrar a interface, são realizadas de forma individual através de informações adicionadas

*Um sistema em fluxo para preparação de misturas gasosas e análise screening de GNV e GLP com respeito ao conteúdo de metano e propano usando espectrometria NIR e quimiometria.*

*Dantas, H.V.*

em campos editáveis localizados na região (c), indicada na **Figura 2.15**. Todas as ações podem ser gravadas (d) em linhas de comandos de alto nível, ou seja, não é necessário conhecer de linguagem de programação. Os comandos gravados ficam expostos em uma caixa de texto editável (e), o qual poderá ser gravado em arquivo de texto (.txt). Posteriormente, o arquivo pode ser importado para execuções futuras. A mistura simulada teoricamente pode ser observada na tabela (f) editável para adicionar as pressões parciais experimentais. A pressão sincronizada do SAIMG pode ser observado no display virtual (g).



**Figura 2.15.** Imagens da tela de simulação teórica do software GasMixer. As indicações entre parênteses indicam os principais componentes.

### 2.5.5. Planejamento da mistura gasosa teórica

O software GasMixer foi projetado para calcular as pressões parciais de cada um dos componentes de uma mistura a partir de três equações de estado gasoso. Sabendo que a pressão final da mistura é fixa, a relação entre as pressões parciais dos seus componentes variam de acordo com as frações percentuais desejadas e o modelo matemático utilizado para descrever o

*Um sistema em fluxo para preparação de misturas gasosas e análise screening de GNV e GLP com respeito ao conteúdo de metano e propano usando espectrometria NIR e quimiometria.*

*Dantas, H.V.*

comportamento gasoso. Tais modelos dependem fundamentalmente da variável volume molar, **Equação (11)**, que é a relação entre o volume ocupado por um gás ( $V$ ) e o número de mols ( $n$ ) deste gás, contudo, neste caso experimental, tal variável não pode ser determinada com eficiência. Para isso, foi desenvolvida uma metodologia matemática específica para possibilitar este cálculo.

$$\bar{V} = \frac{V}{n} \quad \text{Eq. (11)}$$

A **Equação (12)** descreve o comportamento ideal para um gás, a partir da qual também pode-se calcular a pressão parcial de um determinado gás numa mistura.

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T$$

ou

$$P = \frac{R \cdot T}{\bar{V}} \quad \text{Eq. (12)}$$

Onde:

P: Pressão;

V: Volume;

$\bar{V}$  : Volume molar;

n: número de mols do gás;

R: constante universal dos gases perfeitos;

T: temperatura;

Embora, bem fundamentada em suas hipóteses teóricas, a lei ideal dos gases não descreve com precisão o comportamento gasoso real, ou seja, na realidade os gases não se comportam como nas teorias ideais. Muitos outros cientistas propuseram suas equações e, muitas vezes, de forma específica ou necessariamente complexas.



Dentre muitas equações desenvolvidas para descrever tais comportamentos a de van der Waals (**Equação (13)**) e de Redlich-Kwong (**Equação (14)**) foram estudadas para descrever o sistema gasoso proposto, visto que as condições de estudo não são relativamente extremas. Nas suas equações, os gases apresentam diferenças em relação ao comportamento teórico e podem ser utilizadas para calcular a pressão parcial de um gás em uma mistura.

$$P = \frac{R.T}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}, \text{ onde, } a = \frac{27.R.T_c^2}{64.P_c} ; b = \frac{R.T_c}{8.P_c} \quad \text{Eq. (13)}$$

$$P = \frac{R.T}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V} \cdot (\bar{V} + b) \cdot T^{1/2}}$$

Eq. (14)

$$\text{onde, } a = \frac{0,42748.R^2.T_c^{5/2}}{P_c} ; b = \frac{0,08662.R.T_c}{P_c}$$

Onde:

P: Pressão;

V: Volume;

$\bar{V}$  : Volume molar;

n: número de mols do gás;

R: constante universal dos gases perfeitos ( $\text{bar.cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ );

T: temperatura;

$P_c$ : Pressão crítica para um determinado gás;

$T_c$ : Temperatura crítica para um determinado gás;

a: constante de correção relacionada com as forças de atração intermoleculares;

b: constante de correção relacionada com o volume molecular;

No SAIMG, as misturas gasosas são realizadas através das pressões parciais dos gases componentes. Observe-se portanto que, utilizando as equações de estado apresentadas anteriormente, pode-se calcular a pressão parcial em função do volume molar do gás

componente. Contudo, a determinação do volume do recipiente e do número de moléculas no SAIMG torna-se impraticável por causa da sua dimensão complexa e grande número de conexões mecânicas.

Então, sabendo-se que a partir do volume molar (**Equação (11)**), o número de mols (**Equação (15)**) de um gás é igual a relação entre o volume do recipiente e o volume molar, tem-se que:

$$n = \frac{V}{\bar{V}} \quad \text{Eq. (15)}$$

Além disso, numa mistura gasosa, o número de mols total (**Equação (16)**) será necessariamente a soma de todos os números de mols individuais de seus componentes:

$$n_T = \sum_1^z n = n_1 + n_2 + \dots + n_z \quad \text{Eq. (16)}$$

A partir das equações **(15)** e **(16)**, consideremos uma mistura homogênea com um determinado número de gases ( $z$ ), em um volume constante, com variação de temperatura e interação entre as partículas desprezíveis, temos, na **Equação (17)**, que:

$$n_T = \left(\frac{V}{\bar{V}_1}\right) + \left(\frac{V}{\bar{V}_2}\right) + \dots + \left(\frac{V}{\bar{V}_z}\right) \therefore n_T = V \cdot \left(\frac{1}{\bar{V}_1} + \frac{1}{\bar{V}_2} + \dots + \frac{1}{\bar{V}_z}\right) \quad \text{Eq. (17)}$$

Considerando agora que o volume experimental,  $V$ , é constante, poderemos dizer que existe uma proporcionalidade do número de mols de um componente qualquer ( $z$ ) com o inverso do seu volume molar, descrito na **Equação (18)**:

$$n_z \propto \frac{1}{\bar{V}_z} \therefore n_z \propto \bar{V}_z^{-1} \quad \text{Eq. (18)}$$

Em uma mistura gasosa, a soma dos mols de todos os componentes será sempre 100% das moléculas confinadas nesta mistura. Isso significa, obviamente, que cada componente é uma fração do todo. Portanto o número de mols de um determinado componente  $z$ , será proporcional a sua fração do todo, **Equação (19)**:

$$n_z = \chi_z \cdot n_T \quad \text{Eq. (19)}$$

A partir da equações encontrada em **(19)** observa-se que, para qualquer componente da mistura, seu número de mols será proporcional a sua fração em relação ao número de mols total ( $n_T$ ). Portanto, observa-se mais uma vez um fator comum a todos os componentes de uma mistura ( $n_T$ ), **Equação (20)**, o qual, por consequência, pode ser incluído na proporcionalidade da **Equação (18)** e relatividade entre os termos, resultando na **Equação (21)**.

$$\begin{aligned} n_T &= n_1 + n_2 + \dots + n_z \\ n_T &= \chi_1 \cdot n_T + \chi_2 \cdot n_T + \dots + \chi_z \cdot n_T \\ n_T &= n_T(\chi_1 + \chi_2 + \dots + \chi_z) \end{aligned} \quad \text{Eq. (20)}$$

$$\chi_z \propto \bar{V}_z^{-1} \text{ ou } \bar{V}_z \propto \chi_z^{-1} \quad \text{Eq. (21)}$$

Utilizando-se das definições apresentadas, pode-se calcular a pressão parcial de cada gás da mistura gasosa usando o valor do inverso da fração molar na mistura. Então, através das frações molares ( $\chi_z^{-1}$ ) tem-se um ‘volume molar proporcional’ e consequentemente as ‘pressões parciais proporcional’ de cada componente, seja pela equação dos gases ideais, Van

der Walls ou Redlich-Kwong. A partir dos parâmetros proporcionais ( $p'$ ) de qualquer gás ( $z$ ) e da pressão total da mistura ( $P_T$ ), é possível calcular (**Equação (22)**) a ‘constante de proporcionalidade’ ( $\alpha$ ). Consequentemente, a pressão parcial ( $P_z$ ) real de um gás  $z$  na mistura, pode ser calculada através da **Equação (23)**.

$$P_T = \alpha(p'_1 + p'_2 + \dots p'_z) \therefore \alpha = \frac{P_T}{\sum_1^z p'} \quad \text{Eq. (22)}$$

$$P_z = \alpha p'_z \quad \text{Eq. (23)}$$

Essa metodologia de cálculo foi implementado no GasMixer durante o cálculo da previsão teórica das pressões parciais dos gases.

### 2.5.6. Criação da mistura gasosa reais

A partir dos cálculos teóricos, os gases componentes da mistura são inseridos individualmente no coletor de admissão dos gases através de acionamento das válvulas automáticas controladas pela interface de gerenciamento. A adição de cada gás eleva a pressão do SAIMG até uma pressão final estabelecida em 2,00 Bar. Contudo, é necessário considerar possíveis diferenças entre os valores das pressões parciais teóricas desejadas em relação às medidas reais práticas. Tal consideração não invalida a mistura teórica, apenas será necessário recalcular as frações parciais de cada componente gasoso a partir das pressões parciais observadas.



### 2.5.7. Criação de rotinas automáticas

Qualquer comando instrumental a ser enviado para a interface de gerenciamento do SAIMG poderá ser gravada em um algoritmo sequencial de comandos. Tal sequência poderá ser salva em arquivo de texto com linguagem em alto nível. Os comandos podem ser alterados a partir de um leitor de texto ou através do próprio GasMixer. Durante a edição da sequência de comandos existe a possibilidade de adicionar linhas de pausas de 1,0ms a 2,7h. A possibilidade de criação de rotinas automáticas torna o GasMixer versátil para qualquer aplicação de rotina, além de facilitar testes e estudos. Durante a execução de uma rotina de comandos, as etapas de introdução de gases devem ser monitoradas e validadas para garantir a qualidade do ação e a segurança do estudo ou análise a partir de uma caixa de diálogo de validação do comando.



## **CAPÍTULO 3**

# **APLICAÇÕES ANALÍTICAS**

### 3. APLICAÇÕES ANALÍTICAS

Neste capítulo serão apresentados alguns estudos de avaliação e otimização do SAIMG, bem como algumas análises quantitativas desenvolvidas para este fim. Além disso, também serão apresentadas duas aplicações analíticas envolvendo amostras de GLP e GNV, as quais culminaram em artigos científicos (as capas dos artigos seguem nos documentos anexos). A demanda analítica associada aos combustíveis é potencialmente grande, uma vez que há uma tendência crescente para otimização da fiscalização no Brasil e uma regulamentação mais rígida, assim como já é rotineiro em países da Europa e da América do Norte. Vale ressaltar ainda que não foi identificado qualquer outro estudo que envolvesse a análise do tipo *screening* de gases combustíveis como o GNV e o GLP.

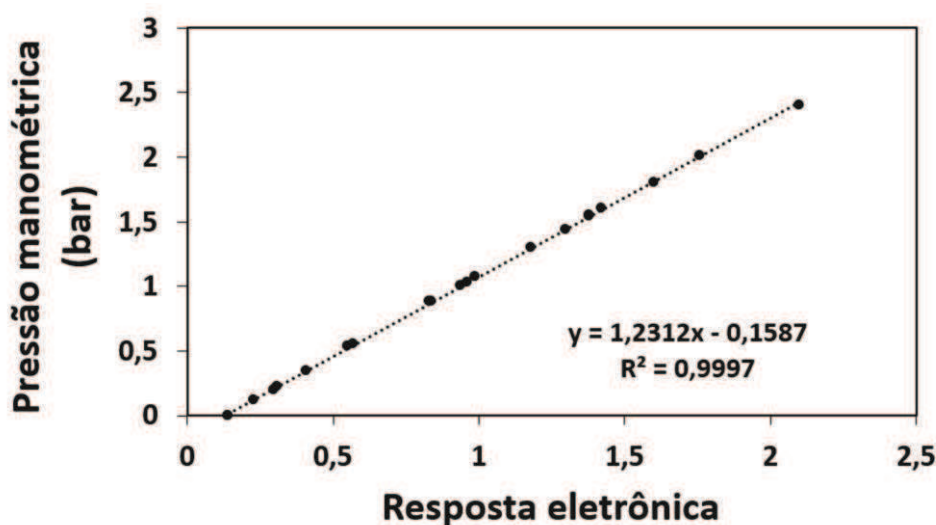
#### 3.1 Avaliação e otimização de parâmetros do Sistema Automático de Introdução e Mistura Gasosa - SAIMG

O SAIMG é composto por dispositivos de controle de fluido gasoso gerenciados por interfacemanto eletrônico e comandos do software GasMixer, os quais foram apresentados na sessão 2.5. Os estudos apresentados a seguir foram desenvolvidos para avaliar e otimizar o SAIMG em futuras aplicações analíticas. Tais aplicações serão realizadas em etapas futuras desta pesquisa.

##### 3.1.1 Calibração da pressão para o GasMixer

O SAIMG é baseado na pressão parcial de cada gás durante sua introdução. A medida da pressão interna do SAIMG é monitorada por um manômetro digital que está ligado a interface de gerenciamento através de comunicação eletrônica, como já descrito na **Figura 2.10**. Contudo, foi necessário criar um etapa de sincronização eletrônica para a interface de gerenciamento e conseqüentemente para o software GasMixer.

A sincronização está baseada na relação entre a resposta eletrônica do manômetro e a medida real da pressão interna do SAIMG. Para isso, foi construído um modelo matemático linear para descrever esta relação e possibilitar a sincronização dos valores obtidos pelo manômetro, o qual está representado na **Figura 3.1**. Este modelo foi implementado no código do *software* GasMixer, a partir do qual as pressões parciais de cada gás da mistura podem ser obtidas.



**Figura 3.1.** Calibração da resposta eletrônica com a medida real da pressão manométrica interna no SAIMG.

### 3.1.2 Ajuste de parâmetros de configuração

A principal tarefa do SAIMG, que é inserir gases com pressões parciais definidas, depende da configuração de três parâmetros fundamentais: tempo ON, tempo OFF e fração de segurança (%). Os parâmetros de tempo estão associados ao tempo de abertura (ON) e fechamento (OFF) da válvula do gás a ser inserido no SAIMG. A fração de segurança (%) é o limite da pressão parcial em que a interface intensifica o monitoramento e o ajuste da pressão interna até alcançar a pressão parcial desejada.

A partir da observação da rápida efusão dos gases durante a abertura das válvulas, definiu-se que para qualquer introdução gasosa a fração de segurança seria igual a 0,0%, ou

seja, em todas as injeções, o SAIMG deverá monitorar a pressão parcial do gás desde o início do processo, o que equivale a dizer que os tempos ON e OFF serão acionados no início da introdução, abrindo e fechando a válvula do gás desejado. Além disso, pelo mesmo motivo, o tempo ON foi fixado em 10ms para a abertura das válvulas, pois é o menor tempo possível em que a válvula permanece aberta para introdução do gás.

O tempo OFF é um parâmetro importante para o processo de introdução de gases, porque é o período em que o fluido gasoso injetado alcança um equilíbrio dentro do SAIMG, e, além disso, existe o tempo de resposta entre o monômetro digital, a interface e o *software* GasMixer. A **Tabela 3.1** apresenta um comparativo estatístico entre os experimentos repetidos (sete vezes) para avaliação do valor do parâmetro tempo OFF (100, 200 e 300 ms). Neste estudo, o limite máximo do parâmetro tempo OFF foi estabelecido em 300 ms por causa de outra variável importante, o tempo total da análise. Além disso, foi observado que para as configurações de tempos (OFF) menores que 100 ms, a introdução gasosa era executada rapidamente e os erros eram proporcionalmente maiores. Esse estudo foi realizado com gás nitrogênio, com uma pressão manométrica do cilindro estoque regulada em aproximadamente 20% acima da definida em cada experimento.

**Tabela 3.1.** Comparativo estatístico entre experimentos pela variação do parâmetro tempo OFF do SAIMG. Cada experimento foi realizado sete vezes.

Exp.	ON (ms)	OFF (ms)	Pressão definida (bar)	Pressão média experimental (bar)	Desvio Padrão	Desvio Padrão Relativo (%)	Erro Bruto (%)	Tempo Médio de Introdução (segundos)
1	10	100	1,50	1,53	0,021	1,36	1,91	19,2
2		200		1,51	0,015	0,98	0,48	45,0
3		300		1,52	0,015	0,98	1,10	99,3
4		100	0,50	0,59	0,030	5,06	17,06	5,1
5		200		0,56	0,004	0,77	11,54	8,1
6		300		0,55	0,006	1,07	10,86	12,5

A partir dos dados da **Tabela 3.1** é possível concluir que existe uma tendência de que, para maiores valores de OFF, o erro bruto e o desvio padrão relativo diminuam, embora o tempo gasto para a introdução, aumente. O comparativo entre as pressões parciais de introdução, indica também que para pressões menores, os erros são maiores. Portanto, considerando uma diminuição relativa do desvio padrão para baixas pressões parciais e do erro bruto para pressões maiores, o tempo OFF de 200 ms foi definido como configuração padrão para qualquer introdução gasosa. Além disso, a variável ‘tempo de introdução’ também foi determinante para a escolha, pois observa-se um aumento superior a 120% para tempos (OFF) de 300ms em relação ao de 200ms.

### 3.1.3 Precisão e exatidão da introdução gasosa

Na **Tabela 3.1** é possível observar a qualidade da precisão da introdução gasosa no SAIMG em relação a pressão definida e a alcançada experimentalmente. A precisão a 200ms de tempo OFF é relativamente baixa, com valores de desvio padrão relativo inferiores a 1,0%. A exatidão da introdução pode ser observada a partir do erro bruto, o qual é maior para a introdução de gases à pressões inferiores. A diminuição da pressão aumenta o erro bruto para 11,54% em uma configuração de 200ms de tempo OFF.

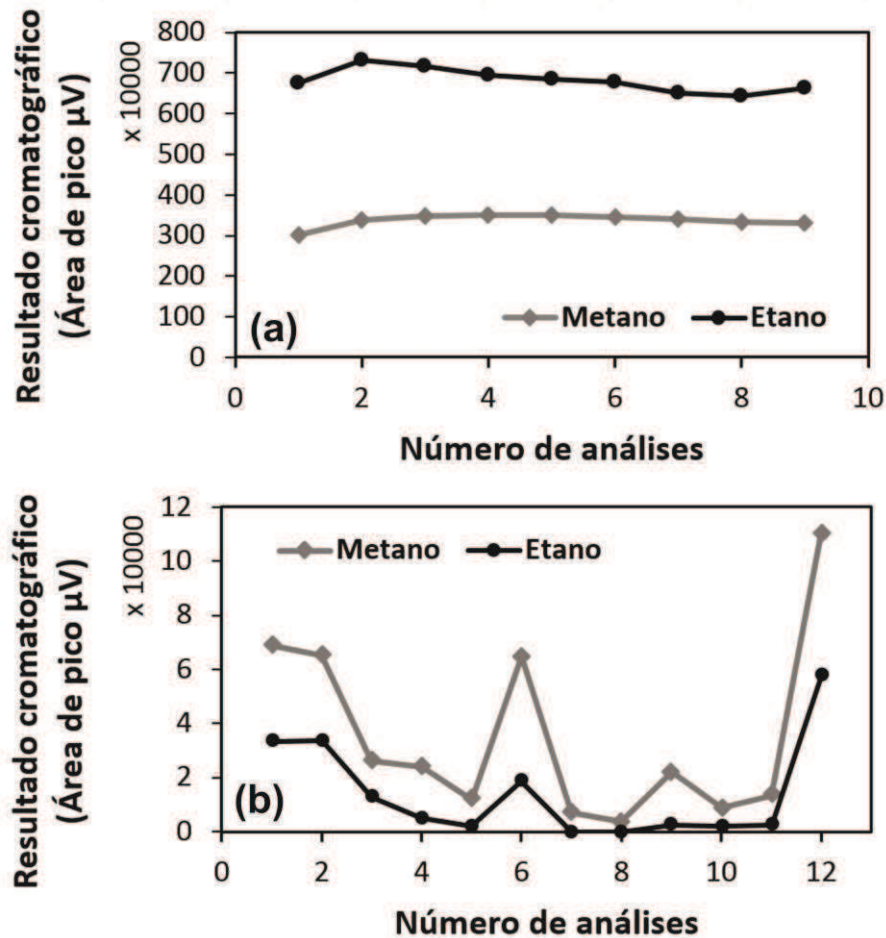
Vale salientar ainda que os desvios de precisão e exatidão representados na **Tabela 3.1** são meramente instrumentais e não se refletirão totalmente na aplicação analítica. Isso é possível porque em qualquer introdução gasosa, a pressão parcial do gás a ser inserido no SAIMG, bem como a pressão total da mistura, serão monitorados e considerados nos cálculos de previsão das frações reais da mistura.

### 3.1.4 Qualidade da homogeneidade gasosa

Outra etapa essencial para a realização de misturas gasosas no SAIMG é a etapa de homogeneidade dinâmica provocada pela bomba diafragma à pistão **Figura 2.10 (g)**. A homogeneidade por difusão gasosa em sistemas extensos e com pequeno diâmetro é cineticamente muito lenta, o que pode ser acelerado por processos que provoquem um fluxo turbulento de forma dinâmica.

A **Figura 3.2** é um gráfico que apresenta um exemplo da qualidade da homogeneidade em misturas com ou sem o uso do processo que provoquem um fluxo turbulento de forma dinâmica. Para tanto, observa-se a a variação da área do pico cromatográfico associado a cada componente de uma mistura gasosa em diferentes alíquotas de uma mesma mistura realizada com **(a)** ou sem **(b)** o processo de homogeneização dinâmica. As misturas gasosa da **Figura 3.2** foram compostas por metano e etano, como concentração de  $50,0 \pm 0,9\%$  (mol/mol) para cada um desses gases. Em **(a)** a mistura passou por um período de 1,5 minutos em um processo de homogeneização dinâmica, mas em **(b)** não ocorreu qualquer processo dinâmico, apenas por difusão.

O resultado das análises de diferentes alíquotas das misturas gasosas apontam que o fluxo dinâmico **(a)** promoveu uma homogeneização muito mais eficaz que em um sistema de homogeneização estática **(b)**. A variação da área do pico cromatográfico nas situação **(b)** chega a ser igual a zero para o etano e muito baixo para o metano, além da grandeza da escala que chega a ser 100 vezes menor.



**Figura 3.2.** Resultados das análises de diferentes alicotas da mistura gasosa de metano e etano 50,0±0,9% (mol/mol) a partir de processos de homogeneização de forma dinâmica (a) ou estática (b).

### 3.1.5 Estudo da análise de metano através da cromatografia

A calibração cromatográfica de metano foi realizada a partir de misturas binárias de padrões metano e nitrogênio realizadas com o SAIMG. O modelo de calibração foi construído a partir de oito níveis de concentração (% mol/mol), os quais são definidos pelas previsões dos modelos teóricos do GasMixer, como definido na sessão 2.5.5. Neste caso, serão estudados os modelos de calibração resultantes da previsão teórica do teor de metano a partir das equações de estados ideal (60,71-100,00% mol/mol) e de Redlich-Kwong (60,00-100,00% mol/mol).



### 3.1.5.1 Validação da calibração do metano

A validação do modelo de calibração foi realizada através da análise de variância, denominada ANOVA. Esta metodologia fortalece a qualidade da previsão quantitativa do modelo proposto através da confiança estatística da ANOVA, a partir da qual, o modelo obtido não pode apresentar evidências de falta de ajuste e deve refletir uma regressão estatística significativa.

A **Tabela 3.2** apresenta as equações para ANOVA do modelo ajustado aos dados experimentais empregando-se o método dos mínimos quadrados (MMQ).

**Tabela 3.2.** Equações para ANOVA aplicada a um modelo obtido pelo método dos mínimos quadrados.

Fonte de variação	Soma Quadrática	Graus de liberdade	Média Quadrática
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^n (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	$p - 1$	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p - 1}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^n (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	$n - p$	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n - p}$
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^n (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	$m - p$	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m - p}$
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^n (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	$n - m$	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n - m}$
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^n (y_{ij} - \bar{y})^2$	$n - 1$	$MQ_T = \frac{SQ_T}{n - 1}$

Onde: p é o número de parâmetros usados no modelo; n é o número total de observações; m é o número de níveis distintos da variável independente.

A validação de modelos lineares pelo MMQ é baseada na análise dos resíduos, teste de significância da regressão e do teste de falta de ajuste do modelo. Na análise dos resíduos verificamos o comportamento dos erros de previsão do modelo em relação aos dados

experimentais. No gráfico de resíduos é possível identificar o tipo de erro experimental associado aos dados experimentais. Caso os resíduos apresentem algum perfil ou estrutura teremos um erro sistemático associado aos dados experimentais. Caso os resíduos se distribuam aleatoriamente em torno de zero teremos apenas erros aleatórios associados aos dados experimentais.

O teste de falta de ajuste compara, para os vários níveis da variável  $x$ , a média quadrática da falta de ajuste ( $MQ_{faj}$ ) com a média quadrática devida ao erro puro ( $MQ_{ep}$ ). Assim, se a razão  $(MQ_{faj})/(MQ_{ep})$  for menor que o valor do ponto de distribuição  $F$ , referentes aos graus de liberdade de  $MQ_{faj}$  e  $MQ_{ep}$  e para um nível de 95% de confiança, temos um modelo sem falta de ajuste. Neste caso, as duas médias quadráticas refletirão apenas os erros aleatórios associados aos dados. Caso contrário, o modelo apresenta falta de ajuste e necessita ser reestimado e revalidado.

No teste de significância da regressão, compara-se a razão entre a média quadrática devida à regressão ( $MQ_{reg}$ ) e a média quadrática residual ( $MQ_r$ ) com o valor do ponto da distribuição  $F$  referente aos graus de liberdade de  $MQ_{reg}$  e  $MQ_r$  a um certo nível de confiança estatística de interesse. Em geral, emprega-se um nível de 95% de confiança. Se a referida razão for maior que o valor de  $F$ , conclui-se que a regressão é estatisticamente significativa. Do contrário, não se pode admitir a existência de uma relação funcional, seja linear, quadrática ou polinomial.

Os resultados da aplicação da ANOVA, empregados para corroborar na validação dos modelos de calibração do metano são apresentados na **Tabela 3.3**, relacionado a equação de estado ideal e na **Tabela 3.4**, a equação Redlich-Kwong.

**Tabela 3.3.** Análise de variância (ANOVA) para o modelo linear obtido por CG e a equação de estado ideal dos gases.

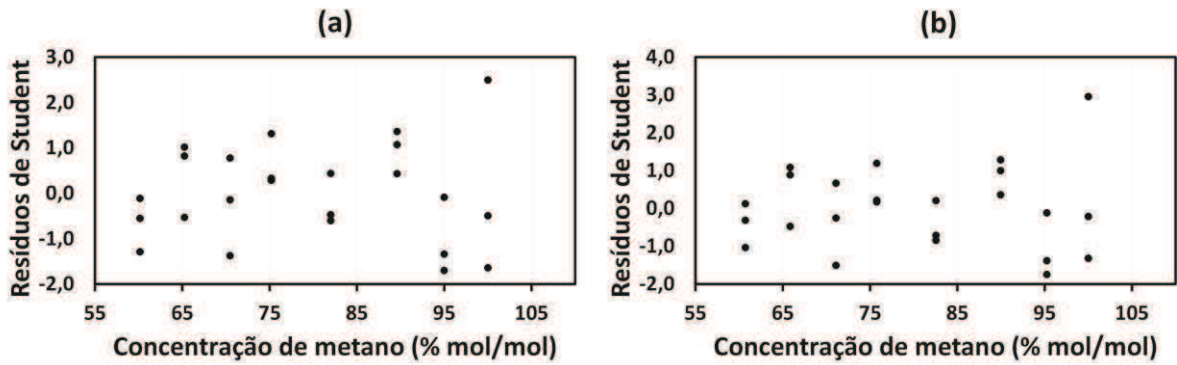
Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste F	
Regressão (R)	4,27876.10 <sup>13</sup>	1	4,27876.10 <sup>13</sup>	Significância de R	
Resíduos (r)	8,38551.10 <sup>10</sup>	22	3,81159.10 <sup>9</sup>	MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub>	11225,63
Falta de ajuste (faj)	3,19957.10 <sup>10</sup>	6	5,33261.10 <sup>9</sup>	Falta de ajuste	
Erro puro (ep)	5,18594.10 <sup>10</sup>	16	3,24121.10 <sup>9</sup>	MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub>	1,65

**Tabela 3.4.** Análise de variância (ANOVA) para o modelo linear obtido por CG e a equação de estado de Redlich-Kwong.

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Teste F	
Regressão (R)	4,27883.10 <sup>13</sup>	1	4,27883.10 <sup>13</sup>	Significância de R	
Resíduos (r)	8,31222.10 <sup>10</sup>	22	3,77828.10 <sup>9</sup>	MQ <sub>R</sub> /MQ <sub>r</sub>	11324,80
Falta de ajuste (faj)	3,12628.10 <sup>10</sup>	6	5,21046.10 <sup>9</sup>	Falta de ajuste	
Erro puro (ep)	5,18594.10 <sup>10</sup>	16	3,24121.10 <sup>9</sup>	MQ <sub>faj</sub> /MQ <sub>ep</sub>	1,61

Antes de avaliar a significância estatística da regressão, é necessário verificar se o modelo postulado não apresenta falta de ajuste. Para isso, compara-se o valor da razão  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  (**Tabela 3.3 e 3.4**) com o valor de  $F_{6,16}$  (ponto de distribuição F para 6 e 16 graus de liberdade ao nível de confiança de 95%) que é igual a 2,74. Como  $MQ_{faj}/MQ_{ep}$  é menor que  $F_{6,16}$ , então não existe evidência de falta de ajuste do modelo linear ajustado aos dados experimentais. Sendo assim, comparando-se o quociente  $MQ_R/MQ_r$  (**Tabela 3.3 e 3.4**) com o valor ponto de distribuição  $F_{1,22}$  (igual a 4,30), conclui-se que a regressão é altamente significativa.

Na **Figura 3.3** observa-se os gráficos de resíduos para os modelos propostos. A partir da análise dos resíduos pode-se afirmar que não há um perfil sistemático nos erros da previsão dos modelos baseados nas equações de estado dos gases ideais **(a)** e de Redlich-Kwong **(b)**. Tais observações podem levar a conclusão de que ambos os modelos apresentam apenas erros aleatórios.



**Figura 3.3.** Gráficos de resíduos para os modelos de calibração de metano baseados nas equações de estado dos gases ideais (a) e de Redlich-Kwong (b).

Os coeficientes do modelo de calibração do metano, obtidos por regressão linear pelo modelo dos mínimos quadrados, são apresentados na **Tabela 3.5**, referentes as equação de estado ideal e na e de Redlich-Kwong, respectivamente.

Visto que os modelos não apresentam falta de ajuste e descrevem adequadamente a relação linear entre o sinal analítico (área do pico cromatográfico) e a concentração do metano, foram estimados os erros padrão dos coeficientes de regressão,  $b_0$  e  $b_1$ . Para isso, foi utilizado o valor da média quadrática residual ( $MQ_r$ ) como estimativa da variância populacional dos erros aleatórios ao longo da reta de regressão.

**Tabela 3.5.** Coeficientes de regressão e intervalos de confiança para os valores populacionais ( $\beta_0$  e  $\beta_1$ ) do modelo linear ( $y = b_0 + b_1 x$ ) obtido por CG e a respectiva equação de estado dos gases.

Ideal	
$b_0 \pm t_{(n-2)} \times \text{erro padrão } (b_0)$	$b_1 \pm t_{(n-2)} \times \text{erro padrão } (b_1)$
$-1,5 \cdot 10^6 \pm 0,2 \cdot 10^6$	$9,9 \cdot 10^4 \pm 0,2 \cdot 10^4$
Redlich-Kwong	
$b_0 \pm t_{(n-2)} \times \text{erro padrão } (b_0)$	$b_1 \pm t_{(n-2)} \times \text{erro padrão } (b_1)$
$-1,7 \cdot 10^6 \pm 0,2 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^5 \pm 0,2 \cdot 10^4$

A partir dos estimadores e erros padrão de  $b_0$  e  $b_1$ , obteve-se o intervalo de 95% de confiança para os parâmetros populacionais ( $\beta_0$  e  $\beta_1$ ) do modelo. Os limites obtidos mostram que os intervalos de confiança não contêm o valor zero. Assim, os coeficientes estimados para ambos os modelos são estatisticamente significativos e devem ser mantidos na respectiva equação.

Com o objetivo de validar externamente a previsão quantitativa dos modelos de calibração construídos pelo SAIMG, foram analisadas 3 misturas certificadas pela empresa Linde-Aga. As misturas gasosas certificadas são combinações de hidrocarbonetos (C1-C4) geralmente presentes no gás natural. Na **Tabela 3.6**, observam-se os resultados da previsão cromatográfica a partir das curvas de calibração quando consideramos as previsões teóricas segundo as equações de estados dos gases ideais ou de Redlich-Kwong para as concentrações do metano nas misturas certificadas de GN. Além disso, as concentrações de referência de metano e os erros observados na previsão também foram apresentados na **Tabela 3.6**.

**Tabela 3.6.** Resultados cromatográficos da concentração de metano (%mol/mol) calculados a partir de modelos referenciados pelas equações de estado dos gases ideais (I) e de Redlich-Kwong (R-K).

Amostras analisadas	Concentração de referência para metano	Concentração de metano (I)	Concentração de metano (R-K)	Erro relativo (%)	
				(I)	(R-K)
1	70,00 ± 0,05	68,85 ± 0,79	69,43 ± 0,78	-1,64	-0,81
2	81,00 ± 0,05	81,14 ± 0,79	81,56 ± 0,78	0,17	0,69
3	90,00 ± 0,05	90,59 ± 0,79	90,76 ± 0,78	0,66	0,84

Na análise das três amostras certificadas, os dois modelos fazem previsões muito próximas das concentração de metano de referência. Considerando o desvio da previsão nos dois modelos propostos (I e R-K), a amostra 1 é a única sugere distinção entre eles, uma vez que há um pequeno erro de previsão do modelo (I) enquanto que o modelo (R-K) consegue

prever corretamente a concentração do metano na mistura de referência. Vale salientar que na maioria dos casos, os erros de previsão da equação de Redlich-Kwong apresentam-se inferiores aos da equação dos gases ideais, o que sugere uma relativa superioridade.

Mas, além disso, estes resultados fortalecem a metodologia relacionada aos cálculos da concentração dos componentes gasosos em misturas reais descritos na sessão 2.5.5.

### 3.1.6 Estudo da análise de metano através da espectrometria NIR

A fim de estudar e para avaliação do SAIMG, as mesmas amostras que foram analisadas por cromatografia também foram analisadas através da espectrometria NIR. Os modelos de calibração PLS foram construídos com a faixa espectral entre 6200 e 5550  $\text{cm}^{-1}$ . A linha de base dos espectros das amostras foi corrigida e os modelos foram construídos com validação cruzada. Assim como nos resultados cromatográficos, a **Tabela 3.7** apresenta os resultados da previsão da concentração de metano (% mol/mol) através dos modelos criados a partir dos dados de referência das equações de estado dos gases reais e de Redlich-Kwong, nas mesmas faixas de concentração.

**Tabela 3.7.** Resultados espectrais (NIR) da concentração de metano (%mol/mol) calculados a partir de modelos referenciados pelas equações de estado dos gases ideais (I) e de Redlich-Kwong (R-K).

Amostras analisadas	Concentração de referência para metano	Concentração de metano (I)	Concentração de metano (R-K)	Erro relativo (%)	
				(I)	(R-K)
1	70,00 ± 0,05	84,73 ± 24,42	85,15 ± 23,14	21,00	21,64
2	81,00 ± 0,05	89,47 ± 12,55	89,80 ± 11,89	10,50	10,87
3	90,00 ± 0,05	96,82 ± 7,11	97,02 ± 6,73	7,60	7,80

A partir dos dados da **Tabela 3.7** é possível observar os grandes erros de previsão da concentração de metano nas amostras certificadas (1-3). Contudo, é necessário ressaltar que as misturas certificadas eram compostas por outros hidrocarbonetos (C2-C4) que não foram considerados na calibração do modelo, o que sugere um planejamento de mistura para a construção de modelos multianalitos. A influência da absorvância dos outros hidrocarbonetos para propagação do erro foi proporcional a concentração do metano nas amostras, ou seja, os erros foram maiores em amostras com menor proporção de metano (1) e menores em amostras com maior proporção (3).

### **3.2 Análise *screening* de amostras de GLP através da espectrometria NIR em relação a concentração de propano<sup>[121]</sup>**

A partir das observações teóricas a cerca da composição do GLP na sessão 1.3.2.2, esta aplicação analítica propõe um sistema de fluxo de gás para análise *screening* por espectrometria NIR em função da concentração do propano. Os rótulos de classe ("ricos" ou "pobres") de cada amostra foram atribuídos com base na concentração de propano definidos por CG. Os modelos de classificação foram obtidos empregando o SIMCA e o SPA-LDA.

#### **3.2.1 Amostras de padrões**

Para execução desse estudo foram utilizadas 57 amostras do produto comercial denominado “botijão de GLP”. Tais amostras foram obtidas através de uma parceria com a empresa Minasgás do grupo SHV Gás Brasil em um período de 12 meses. Considerando que a rede de distribuição de GLP do Brasil é administrada pela Petrobras, todas as empresas de comercialização desses combustíveis tem o mesmo gás em cada período ou intervalo de distribuição. A calibração analítica para análise cromatográfica foi realizada com gases de propano (99,5% mol/mol) certificados pela Linde-Aga.

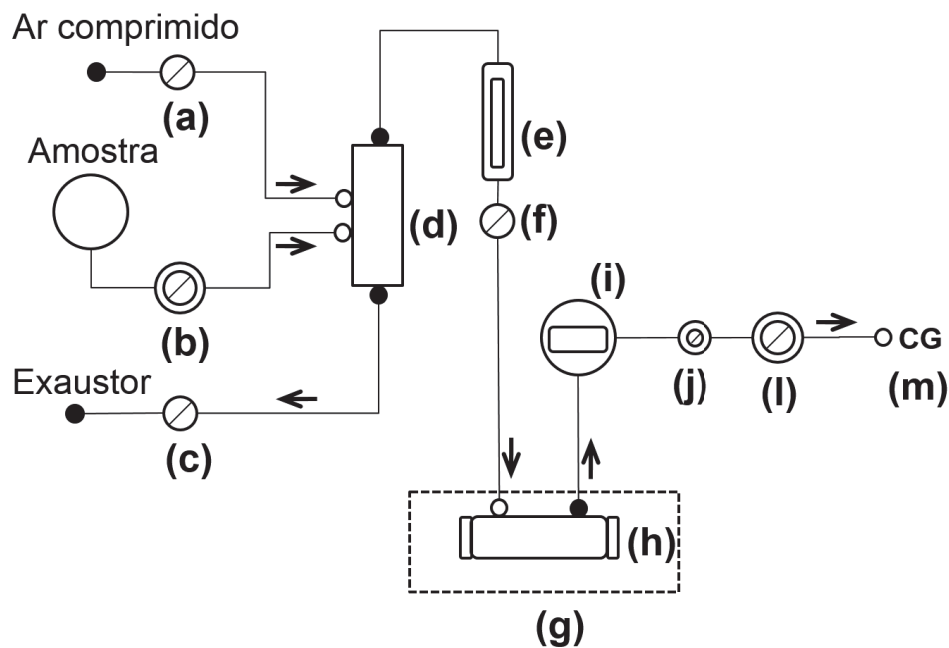
### 3.2.2 Metodologia

Nesta aplicação foram utilizados um cromatógrafo gasoso e um espectrômetro NIR, os quais foram descritos nas sessões 2.1.1 e 2.1.2, respectivamente. Além disso, também foram utilizados os instrumentos periféricos descritos anteriormente, com os quais é possível manipular e analisar o GLP, quais sejam, a célula de análise gasosa (sessão 2.2) e o sistema de injeção de amostras gasosas (sessão 2.4).

A **Figura 3.4** representa o diagrama de fluxo usado neste estudo, a qual será referenciada para descrever detalhadamente os procedimentos adotados durante a análise. Antes da análise de cada amostra de GLP, o sistema de fluxo de gás foi purgado através da utilização de ar comprimido, seguido pela própria amostra. O tubo de entrada e confluência dos gases (**d**) foi inicialmente purgado abrindo as válvulas (**a**) durante 5 segundos. Os elementos restantes do sistema foram, em seguida, purgada abrindo as válvulas (**a**), (**f**), (**j**) e (**l**), durante 55 segundos. Depois, um procedimento similar foi utilizado através da abertura da válvula (**b**), a fim de encher o sistema com a amostra de GLP. A amostra foi deixada a fluir através do tubo de entrada do gás, durante 5 segundos, e o restante do sistema, durante 25 segundos. No final deste procedimento, todas as válvulas foram fechadas.

As análises NIR e CG foram realizadas através de alíquotas das amostras, as quais foram admitidas no tubo de entrada de gás (**d**) através de uma abertura progressiva da válvula (**b**), em seguida, a válvula (**f**) foi aberta até que a pressão manométrica atingisse 4,00 bar (**i**), obtendo-se o espectro NIR. Posteriormente, a amostra é então libertada através de uma abertura lenta da válvula (**j**) e da válvula (**l**), a fim de encher o circuito de amostragem para a análise de CG (**m**) e obter o cromatograma de cada amostra.





**Figura 3.4.** Diagrama de fluxo do sistema de introdução de amostras. (a, c, f) válvulas de abertura e fechamento; (b) reguladores de pressão do fluxo de passagem de cilindros; (d) confluência dos gases de entrada; (e) fluxometro; (g) NIR; (h) célula de medida; (j) manômetro digital; (l) regulador de pressão de saída para o (m) cromatógrafo gasoso.

Os espectros de NIR foram adquiridos na região entre  $2700\text{-}15000\text{ cm}^{-1}$  como sendo a média de 16 varreduras com uma resolução de  $2,0\text{ cm}^{-1}$ . A temperatura e a umidade relativa do ar permaneceu em torno de  $23^{\circ}\text{C}$  e  $55\%$ , respectivamente. O tempo total requerido pela análise NIR foi de três minutos por amostra. Na análise CG, a introdução das amostras foi realizada a  $240^{\circ}\text{C}$  no modo *split* com configuração igual a 100:1. A análise foi realizada em modo isotérmico, com temperatura da coluna a  $90^{\circ}\text{C}$  e detecção a  $250^{\circ}\text{C}$ . O tempo total requerido pela análise CG era de dez minutos por amostra.

### 3.2.3 Software para análise quimiométrica

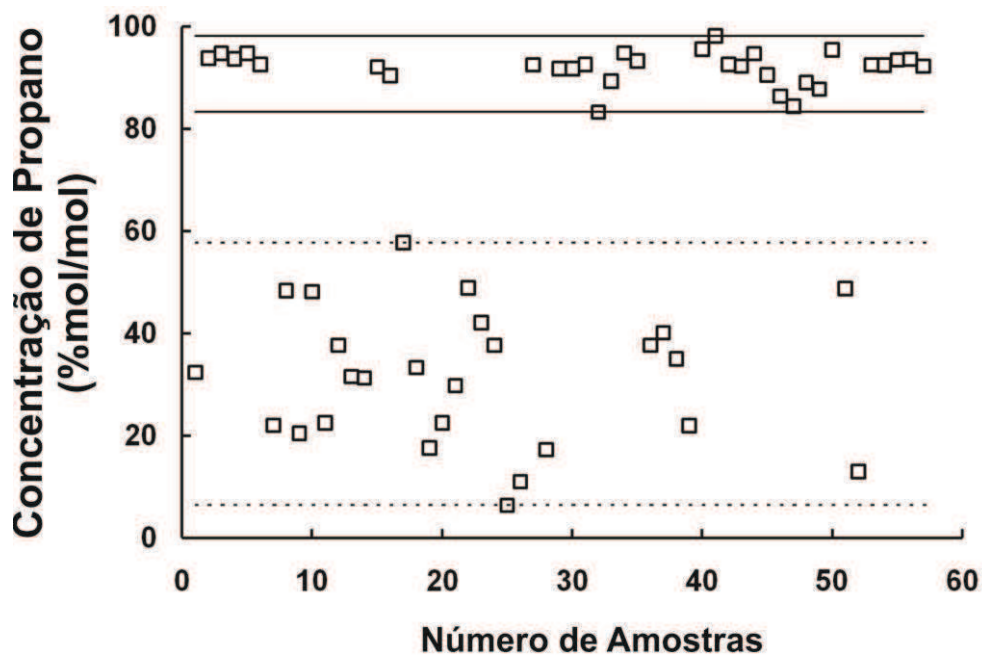
Análise de Componentes Principais (PCA) foi inicialmente aplicado para a análise exploratória dos espectros NIR. Depois disso, um estudo de classificação foi realizado para

investigar a possibilidade de discriminar as amostras de GLP ricas e pobres em função das medidas NIR. Para isso, as amostras foram divididas em grupos de treinamento, validação e teste, utilizando o algoritmo de Kennard-Stones (KS)<sup>[122]</sup>. A classificação foi então realizado usando SIMCA e SPA- LDA. Os conjuntos de treinamento e validação foram empregados nos procedimentos de modelagem SIMCA e SPA- LDA, enquanto o conjunto de teste só foi utilizado na avaliação final do desempenho da classificação. A seleção de amostras KS e a análise SPA-LDA foram realizadas através do software Matlab R2008a (Mathworks), enquanto que a análise PCA e SIMCA foram realizados pelo software The Unscrambler 9.7 (CAMO SA).

### 3.2.3 Resultados e discussão

#### 3.2.3.1 Análise cromatográfica

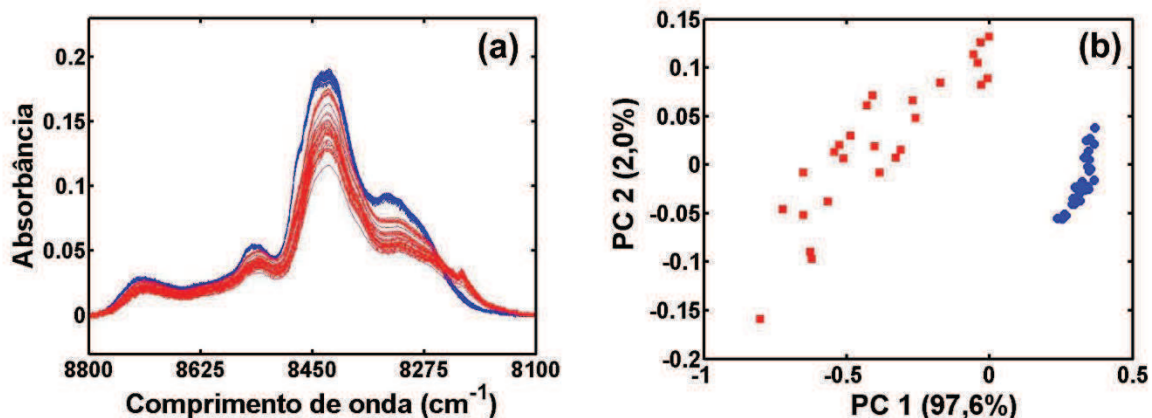
A **Figura 3.5** apresenta os valores das concentrações de propano resultantes da análise cromatográfica das 57 amostras de GLP. Como pode ser observado, existe uma distinção clara entre as 31 amostras com concentração elevada ( 83,29-98,16% mol/mol) e 26 amostras com concentrações mais baixas ( 6,39-57,74% mol/mol) de propano. Estes dois grupos de amostras serão tratadas como classes distintas, as quais devem ser discriminadas no processo de análise *screening* proposta. Considerando que o combustível adquirido não tem qualquer discriminação de composição ou classes, a cromatografia foi utilizada para se obter resultados de referência, a fim de apontar e caracterizar cada classe de GLP.



**Figura 3.5.** Resultados cromatográficos da concentração de propano das 57 amostras de GLP, com desvio padrão de repetição da análise igual a %0,55 mol/mol. As linhas sólidas e pontilhadas indicam os limites mínimos e máximo da concentração de propano nas classes de GLP rico e GLP pobre, respectivamente.

### 3.2.3.2 Análise por espectrometria NIR

Depois de inspecionar os espectros NIR das amostras de GLP, as regiões com relação sinal-ruído pobre ou com sinais de absorção muito grande (próximo da saturação) foram excluídos do conjunto de dados. Portanto, a região espectral de trabalho que foi escolhida está entre  $8100$  e  $8800\text{ cm}^{-1}$  e pré-processada através de uma correção da linha de base, como mostrado na **Figura 3.6 (a)**. Devido ao grande número de combinações de frequências fundamentais, a atribuição das bandas espectrais não é simples<sup>[123]</sup>. No entanto, as bandas observadas na **Figura 3.6 (a)** são coerentes com os resultados apontados por Rest e seus colaboradores<sup>[123]</sup>, que relataram a presença de picos espectrais em  $8302$ ,  $8398$ ,  $8513$  e  $8695\text{ cm}^{-1}$  para propano e  $8286$ ,  $8410$ ,  $8513$  e  $8680\text{ cm}^{-1}$  para butano.

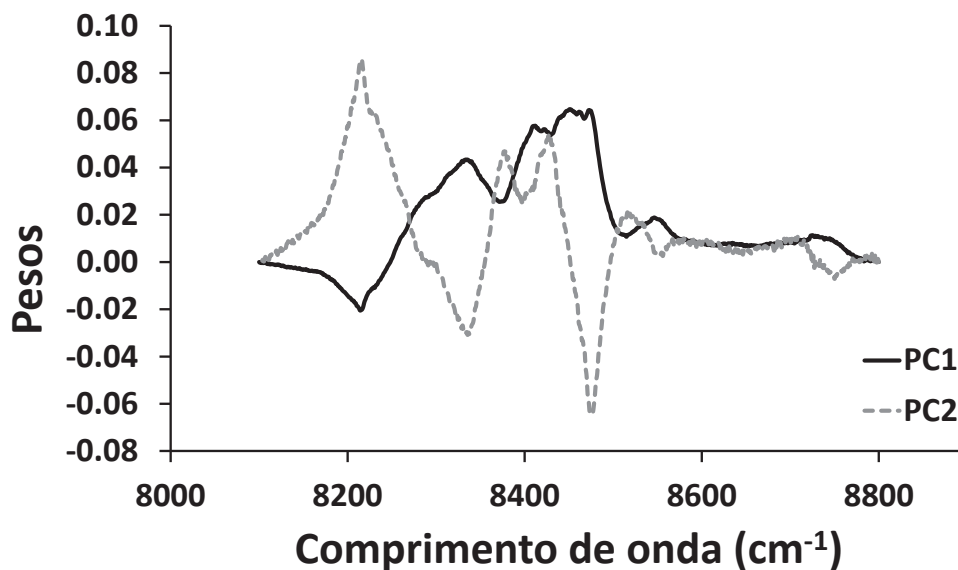


**Figura 3.6.** (a) Espectros NIR das amostras ricas (azul) e pobres (vermelho) de GLP e o (b) gráfico PC1xPC2 obtido a partir dos dados NIR. A variância explicada por cada PC está descrita entre parênteses. As amostras de GLP rico e pobre foram representadas por círculos (azul) e quadrados (vermelho), respectivamente.

Como pode ser visto na **Figura 3.6 (a)**, as amostras ricas e pobres GLP apresentam perfis espectrais distintos, o que confirma que os espectros de NIR podem ser utilizados para fins de análise *screening*. Tal constatação é corroborada pelo gráfico da PCA (PC1xPC2) na **Figura 3.6 (b)**. É interessante notar que as amostras ricas exibem substancialmente menor dispersão, em comparação com as amostras pobres. A composição das amostras de GLP rico é determinado pela concentração de propano (superiores a 83,29% mol/mol, como indicado na **Figura 3.5**), enquanto que as amostras de GLP pobre apresentam uma composição menos uniforme, com teor de propano variando dentro de uma faixa mais ampla (6,39-57,74% mol/mol).

A grande variância explicada em PC1 (97,6%) pode ser associado a diferença entre a composição das amostras, enquanto que PC2 está principalmente relacionada com o espalhamento das amostras em cada classe. Esta inferências pode ser confirmada a partir do gráfico de pesos para as PCs 1 e 2 da **Figura 3.6 (b)** apresentado na **Figura 3.7**. Os pesos das variáveis na PC2 associadas as bandas de alta intensidade de absorvância indicam que esta PC descreve o comportamento da variação do espalhamento das amostras em cada uma das classes.

Contudo a PC1 é suficiente para distinguir entre as classes de GLP e a PC2 não contribui para tal classificação.

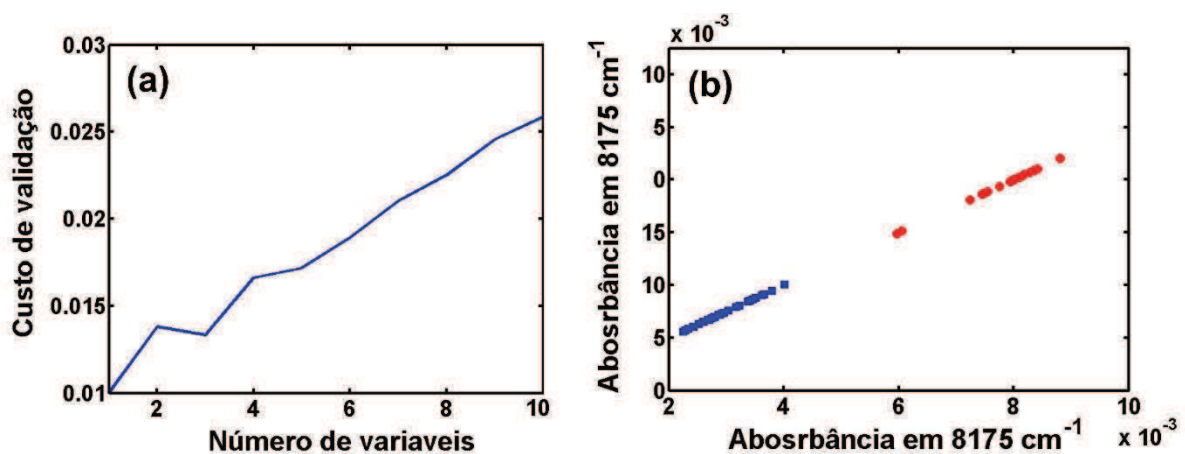


**Figura 3.7.** Gráfico de pesos associados a PC1 e a PC2 obtido a partir dos espectros NIR das amostras de GLP rico e pobres.

### 3.2.3.3 Análise *Screening*

A fim de realizar o estudo de classificação, as amostras foram divididas em conjuntos de amostras de treinamento (15 ricas + 13 pobres), validação (8 ricas + 6 pobres) e de teste (8 ricas + 7 pobres) através do algoritmo KS aplicados nos espectros NIR de cada classe separadamente. O conjunto de treinamento foi utilizado para construir o modelo SIMCA para cada uma das duas classes. O conjunto de validação foi utilizado para estabelecer um número adequado de PCs para cada modelo, ao passo que o conjunto de teste foi utilizado para avaliar o desempenho de classificação final. Como resultado, todas as amostras no conjunto de teste foram corretamente classificadas ao nível de significância padrão (5%). Tal resultados apontam a possibilidade da análise *screening* de amostras de GLP afim de discriminar amostras de GLP ricas e pobres utilizando o espectro de NIR com os modelos SIMCA.

Por fim, o algoritmo de SPA-LDA foi utilizado para explorar a possibilidade de discriminar as duas classes usando um subconjunto reduzido de variáveis. Para este fim, foram adotados os mesmos conjuntos de treinamento, validação e teste descritos acima. Como mostrado na **Figura 3.8**, o menor valor do custo de validação SPA-LDA **(a)** foi conseguido usando apenas uma variáveis espectral. Estas variáveis correspondem ao números de onda  $8175\text{ cm}^{-1}$  (que corresponde a  $1223\text{ nm}$ ). Ao aplicar o modelo SPA-LDA resultante para o conjunto de teste, todas as amostras foram corretamente classificadas. A separação entre as amostras ricas e pobres para o único comprimento de onda espectral está representada no gráfico de dispersão apresentado na **Figura 3.8 (b)**.



**Figura 3.8.** (a) Valor da função de custo do algoritmo APS-LDA para a seleção de comprimentos de onda e os (b) valores de absorbância das 57 amostras de GLP no único comprimento de onda selecionado ( $8175\text{ cm}^{-1}$ ). As amostras de GLP rico e pobre foram representadas por círculos e quadrados, respectivamente.

### 3.2.3.4 Conclusão

Os resultados apresentados neste trabalho demonstram que as amostras de GLP podem ser rastreados em relação ao teor de propano usando um método de espectrometria NIR simples. Mais especificamente, demonstrou-se que as medições espectrais no intervalo de  $8100\text{--}8800\text{ cm}^{-1}$  pode ser utilizado com êxito para discriminar as amostras com um teor alto e baixo de propano, o que certamente é importante para ajustar configurações de aquecimentos em

aplicações industriais ou classificar diferentes gases para distribuidoras desse combustível. Além disso, utilizando o SPA-LDA foi possível obter uma classificação adequada pela utilização de apenas um único comprimento de onda ( $8175\text{ cm}^{-1}$ ). Tal constatação pode ser de grande valor para o desenvolvimento de um instrumento específico, de baixo custo para análises de rotina.

### 3.3 Análise *screening* de amostras de GN através da espectrometria NIR em relação a concentração de metano<sup>[124]</sup>

Considerando os aspectos teóricos sobre GN apresentados na sessão 1.3.2.1, os hidrocarbonetos majoritários são responsáveis pelo poder calorífico desse combustível, especialmente o metano por corresponder a mais de 80% (mol/mol) da composição do GN.

Pretende-se desenvolver um método de análise *screening* baseado na espectrometria NIR para verificar se uma amostra GN está em conformidade com a especificação da concentração de metano. Mais especificamente, a presente investigação está relacionada com gás natural veicular (GNV), fornecido na região nordeste do Brasil, a qual deve ter um mínimo de 85,0% (mol/mol) de metano. A análise *screening* foi realizada a partir de modelos SIMCA.

#### 3.3.1 Amostras de padrões

Foram utilizadas 55 amostras de GNV, as quais foram adquiridas em estações de abastecimento de veículos em três cidades da região nordeste do Brasil (João Pessoa - Paraíba, Recife - Pernambuco e Natal - Rio Grande do Norte). Além disso, foram preparadas 23 misturas de gases para simular amostras de GNV com concentrações de metano fora das especificações regulamentadas. Para isso, algumas amostras de GNV foram misturadas com gás nitrogênio (10,0 ou 50,0%), ar comprimido (10,0 ou 20,0%), fluido de isqueiro (10,0 ou 20,0%) e etano (10,0 ou 20,0%). Todas as concentrações dos gases aqui indicados são expressos em %mol/mol.

Os gases nitrogênio (99,9%) e etano (99,0%), empregados nas misturas, e o metano (99,9%), para calibração do CG, foram adquiridos na empresa distribuidora de gases especiais, Linde-AGA. Fluido de isqueiro é uma mistura de propano-butano adquirida comercialmente.

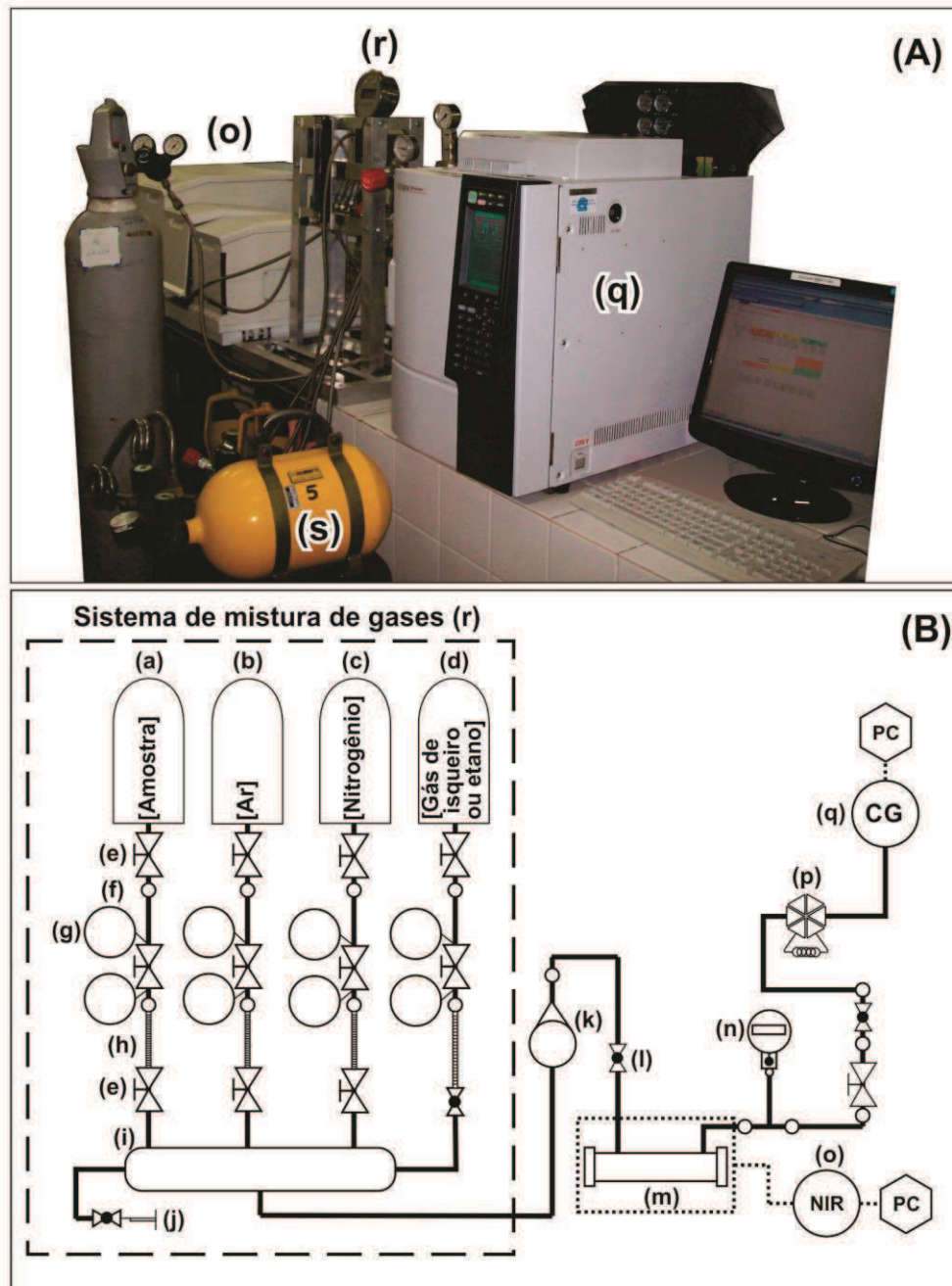
### 3.3.2 Instrumentação utilizada

As amostras de GNV foram coletadas através de um cilindro de amostragem descrito no item 2.3, o qual é capaz de resistir a pressões superiores a 500 bar. As amostras foram coletadas diretamente nos postos de distribuição, nos quais a pressão máxima permitida é de 220 bar.

As análises cromatográficas e espectrofotométricas foram realizadas por meio dos instrumentos mencionados nos itens 2.1.1 e 2.1.2. Para execução das medidas espectrométricas foi utilizada uma célula ótica para gases que foi descrita no item 2.2. Os espectros NIR foram adquiridos na região entre 2700-15000  $\text{cm}^{-1}$  como sendo a média de 16 varreduras com uma resolução de 2,0  $\text{cm}^{-1}$ . A temperatura e a umidade relativa do ar permaneceu em torno de 23 °C e 55%, respectivamente. Na análise CG, a injeção das amostras foi realizada a 240 °C no modo *split* com configuração igual a 100:1. A análise foi realizada em modo isotérmico, com temperatura da coluna a 90 °C e detecção a 250 °C.

O diagrama esquemático do instrumento usado para realização das misturas gasosas está apresentado na **Figura 3.9**. Os símbolos dos componentes e os detalhes do diagrama foram representados de acordo com o padrão ISA-5.1. Os processos adotados nesse trabalhos, os quais serão descritos a seguir, farão referência ao diagrama esquemático da **Figura 3.9**.





**Figura 3.9.** (A) fotografia e (B) diagrama esquemático do sistema de amostragem e mistura de gases associado ao NIR e o CG. (a) cilindro de amostras de GNV ou metano, (b) ar comprimido, (c) nitrogênio e (d) fluido de isqueiro ou etano; (e) válvula esfera; (f) conexão rosqueada 3/8" BSP-bronze, (g) manômetro; (h) mangueiras flexíveis de aço inoxidável; (i) coletor de admissão de gás; (j) purga de saída de gás; (k) fluxômetro; (l) válvula agulha; (m) célula de fluxo de gás para análise NIR; (n) manômetro digital; (o) espectrômetro NIR; (p) injetor automático de amostras; (q) cromatógrafo gasoso; (r) sistema de misturas de gases; (s) cilindro de coleta de amostras de GNV.

*Um sistema em fluxo para preparação de misturas gasosas e análise screening de GNV e GLP com respeito ao conteúdo de metano e propano usando espectrometria NIR e quimiometria.*

*Dantas, H.V.*

### 3.3.3 Metodologia

#### 3.3.3.1 Análise de amostras comerciais de GNV

Antes de todas as análises, todo o sistema foi purgado com ar comprimido e gás nitrogênio, usando as correspondentes fontes de gás (**Figura 3.6 (b, c)**) e as suas respectivas válvulas e reguladores de pressão.

Inicialmente, a linha de gás entre a **(e)** e **(h)** é pressurizada com uma amostra de GNV e uma alíquota da amostra preenche o tubo de admissão **(i)** através da abertura de segunda válvula **(e)**. A amostra é então transferida para a célula de NIR **(m)**, ajustando o fluxômetro **(k)** para manter a taxa de fluxo menor do que  $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , até que a pressão indicada pelo manômetro digital **(n)** atinga 4,0 bar. Finalmente, após análise NIR, a amostra é transferida para a válvula de amostragem do CG e é analisada em triplicata.

#### 3.3.3.2 Preparação e análise de misturas de gases

As misturas dos gases foram preparadas através das pressões parciais dos seus componentes na mistura, o que correspondem as suas frações molares (lei de Dalton). Inicialmente, uma alíquota da amostra de GNV comercial foi transferida para a célula de NIR **(m)**, tal como descrito anteriormente, até que o manômetro digital **(n)** atingisse um determinada pressão, de acordo com a fração desejada de GN na mistura. Os outros gases (gás nitrogênio, ar comprimido, fluido de isqueiro ou etano) eram introduzidos em seguida até que a pressão total fosse de 4,0 bar. Após a obtenção do espectro NIR, a mistura era então transferida para a válvula de amostragem do CG para a obtenção do cromatograma da mistura.

### 3.3.3.3 Pré-processamento dos dados espectrais

Depois de inspecionar os espectros NIR das amostras de GNV e das misturas gasosas, as regiões com relação sinal-ruído pobres ou com grande absorção (próximo da saturação) foram excluídos do conjunto de dados. Como resultado, a faixa espectral escolhida para a análise quimiométrica foi entre 9100-4800  $\text{cm}^{-1}$ . Esta região contém várias características espectrais NIR de metano<sup>[125]</sup>.

Alguns desalinhamentos no espectro ao longo do eixo de comprimentos de onda foram corrigidos usando o algoritmo *iCoshift*<sup>[126–127]</sup>. Tais distorções podem ocorrer em espectros NIR por causa de imperfeições nas partes mecânicas do interferômetro<sup>[128]</sup>.

A PCA foi utilizada para uma avaliação exploratória do conjunto global de dados espectrais e posteriormente foi construído um modelo SIMCA para a análise *screening*. No SIMCA, a semelhança de uma amostra desconhecida em relação a uma determinada classe é avaliada através da projeção desta amostra em um sub-espço de PCs da classe, comparando-se a variância residual resultante com a variância residual média das amostras no conjunto de treinamento. Para isso, duas métricas são empregadas, isto é, a distância espacial  $H_i$  (distância em relação ao centro do modelo no sub-espço das PCs, expressa como um valor de influência, ou seja, leverage) e a distância ortogonal  $S_i$  (distância ao sub-espço das PCs, expressa como um valor residual de desvio padrão). A classificação é então realizada, comparando essas distâncias com valores críticos correspondente ao nível de confiança adotado<sup>[37]</sup>, que neste caso, foi de 95%.

Neste trabalho, as amostras de GNV foram divididas em um conjunto de treinamento e um conjunto de teste através da aplicação do algoritmo de Kennard -Stone (KS)<sup>[122]</sup>. As amostras com o teores de metano superiores e inferiores a especificação de 85,0% serão denominado casos “negativo” (-) e “positivos” (+), respectivamente. Esses termos são usados

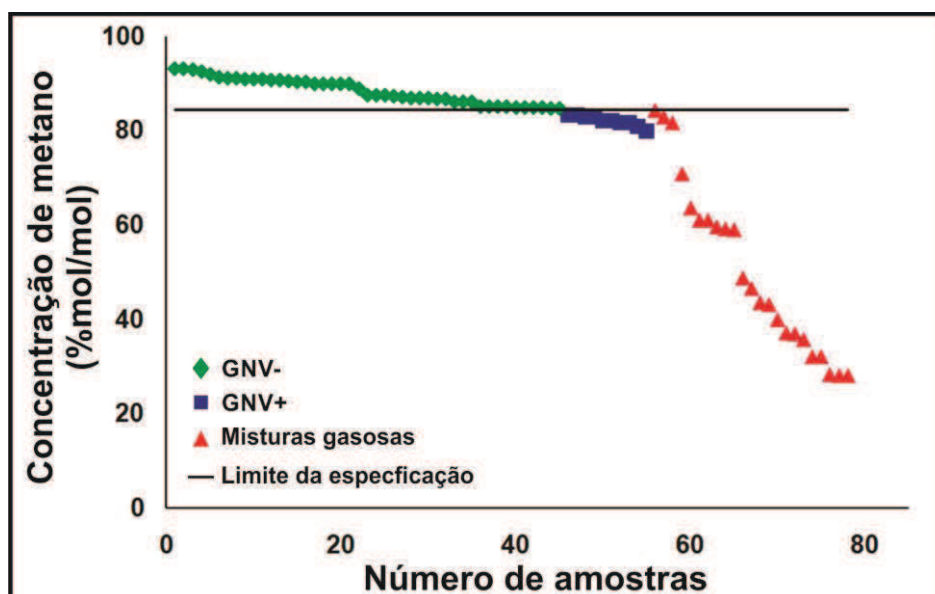
frequentemente para problemas de classificação binária<sup>[129]</sup>. Em outras palavras, um caso negativo está de acordo com a especificação regulamentadas para o combustível GNV, ao passo que um caso positivo é uma anormalidade, ou seja, uma amostra fora das especificações. Vale a pena notar que o modelo SIMCA foi construído com um conjunto de treinamento de casos negativos e foi posteriormente utilizado para a classificação de um conjunto de teste que compreende ambos os casos negativos e positivos. Idealmente, todos os casos negativos devem ser classificados como pertencentes ao modelo SIMCA, enquanto que todos os casos positivos devem ser classificados como não pertencentes ao modelo SIMCA.

Os procedimentos usando os algoritmos do iCoshift e do KS foram realizados no software Matlab 2008a. O software The Unscrambler 9,7 foi utilizado para os cálculos de PCA e SIMCA. O número ideal de PCs do modelo SIMCA foi determinado a partir da curva de variação residual usando a validação cruzada com as configurações padrões do software The Unscrambler 9.7.

### 3.3.4 Resultados e discussão

#### 3.3.4.1 Análise cromatográfica

A **Figura 3.10** apresenta os resultados da análise cromatográfica do metano nas 55 amostras de GNV e nas 23 misturas gasosas realizadas. Como pode ser observado, a concentração de metano de 10 amostras de GNV e todas as 23 misturas de gases estão abaixo da especificação de 85,0 %. Sendo assim, as 33 amostras foram separados para serem utilizados como casos positivos (ou seja, anormalidades) no conjunto de teste. O algoritmo de KS foi aplicado para as 45 amostras de GNV remanescentes, a fim de selecionar 35 amostras para o conjunto de treinamento do modelo a ser desenvolvido. As outras 10 amostras de GNV foram incluídas no conjunto de teste. Portanto, o conjunto de teste do modelo incluíram 10 amostras negativos e 33 amostras positivas, totalizando 43 amostras.



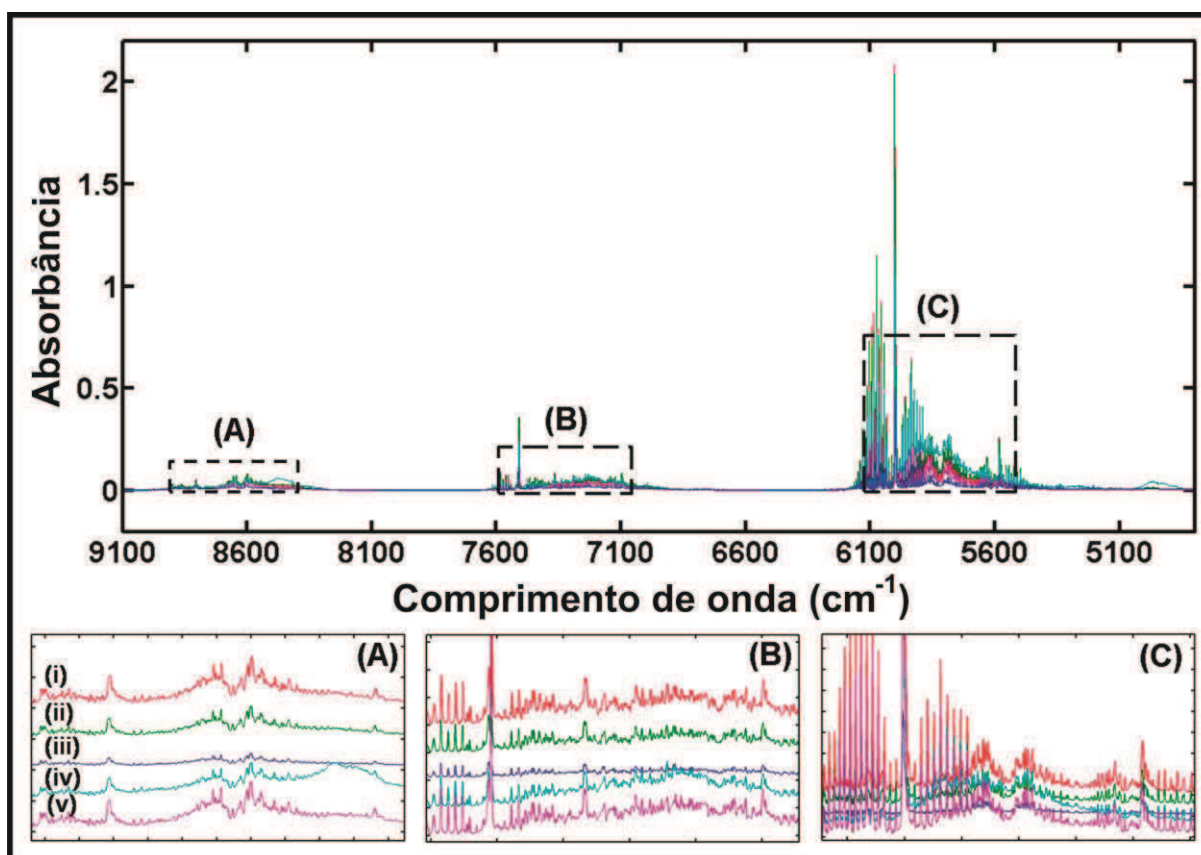
**Figura 3.10.** Concentração de metano (%mol/mol) das amostras de GNV e das misturas gasosas. As amostras e GNV com concentrações acima e abaixo do limite de especificação estão indicados por GNV- e GNV+, respectivamente.

### 3.3.4.2 Análise NIR

Depois de avaliar os espectros NIR das amostras, as regiões com relação sinal-ruído pobre ou com níveis elevados de absorvância (próximo da saturação) foram excluídos do conjunto de dados. Portanto, a região de trabalho escolhida foi de  $9100-4800\text{ cm}^{-1}$ , como mostrado na **Figura 3.11**. As indicações A, B, C na **Figura 3.11** são expansões das regiões espectrais informativas, que correspondem ao primeiro e segundo sobretons de transições vibracionais C-H e regiões de combinações de sobretons para alcanos<sup>[33]</sup>. Na **Figura 3.11**, há indicações dos espectros de uma amostra de GNV (**i**) e quatro misturas (**ii – v**). O efeito principal da adição de outros gases na amostra de GNV é uma redução global na absorvância, resultante da diluição do componente majoritário, o metano. A adição de fluido de isqueiro (**iv**) resulta em algumas mudanças no perfil espectral, o que pode ser atribuído as bandas mais largas associadas ao butano, o qual está praticamente ausente na amostra GNV inicial (**i**). A atribuição das bandas nessas regiões não é simples, pois há uma sobreposição substancial entre



as informações de cada componente gasoso das amostras, o que reforça o uso de análise multivariada. No entanto, os intervalos espectrais correspondentes ao inserções A, B, C são consistentes com os resultados de Rest e seus colaboradores<sup>[33]</sup>, que relataram algumas bandas de ligação C-H de metano na fase gasosa : 6006, 7514, 8604, 8807, 8900  $\text{cm}^{-1}$ .

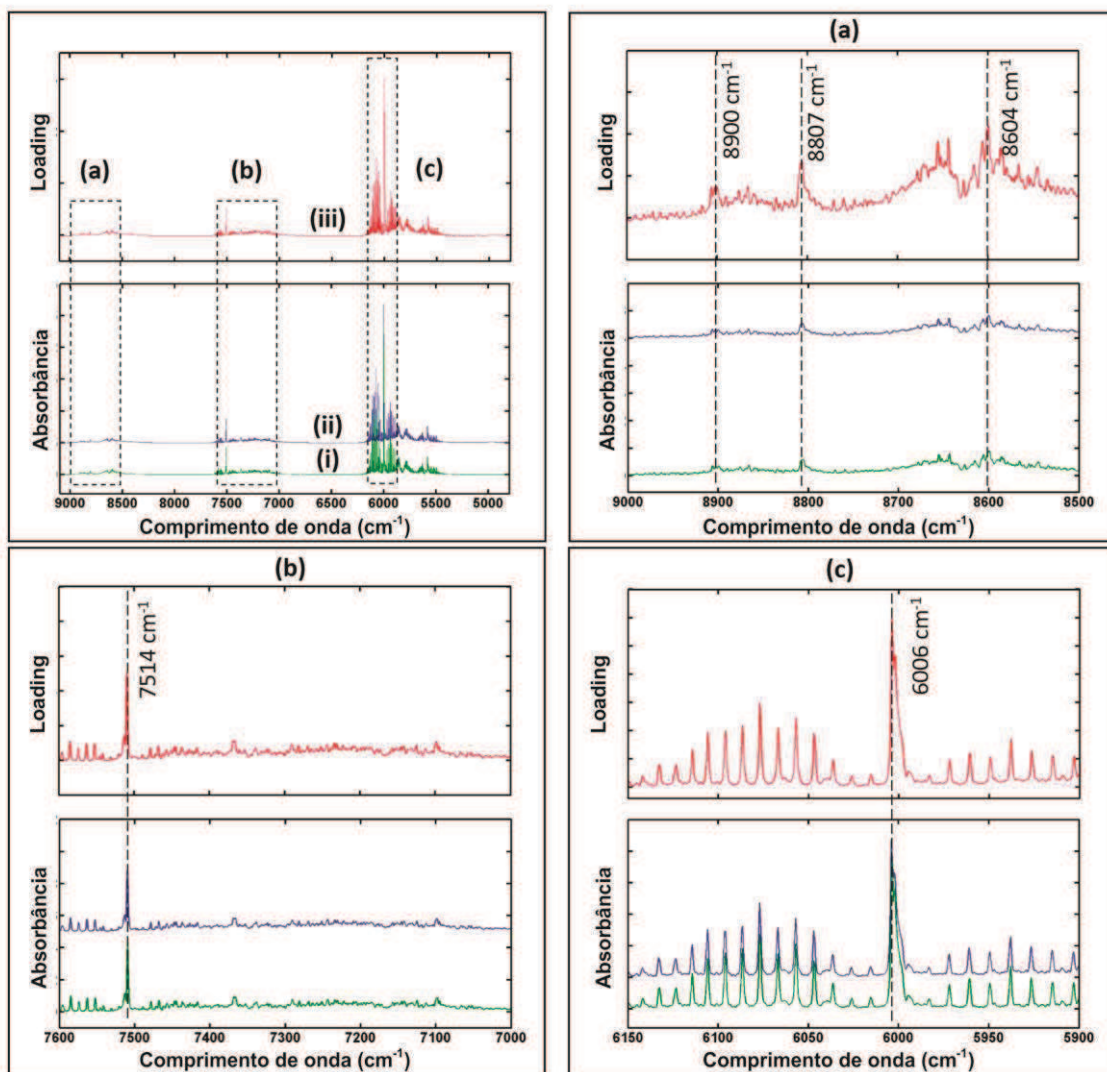


**Figura 3.11.** Espectros NIR de uma amostra de GNV e quatro misturas gasosas, em um intervalo de 9100-4800  $\text{cm}^{-1}$  e regiões expandidas de (A) 8925-8425, 7600-7075 (B) e (C), 6150-5500  $\text{cm}^{-1}$ . As indicações em (A) correspondem a (i) amostra de GNV e quatro misturas com (ii) de nitrogênio, (iii) ar comprimido, (iv) fluido de isqueiro e (v) etano. Foi adicionado um offset de 0,05 unidades de absorbância entre os espectros afim de facilitar a visualização.

### 3.3.4.3 Análise *Screening*

Na **Figura 3.12**, as principais bandas espectrais atribuídas ao metano foram assinaladas, 6006 , 7514 , 8604 , 8807 e 8900  $\text{cm}^{-1}$  (linhas tracejadas). Elas destacam-se por terem um relativo aumento no nível de absorbância em relação as outras bandas do espectro, uma vez que é o componente majoritário das amostras GNV. De acordo com Donahue e seus

colaboradores<sup>[16]</sup>, as bandas de ligação C-H de metano na fase gasosa têm pouca contribuição das ligações C-H de etano ou propano.

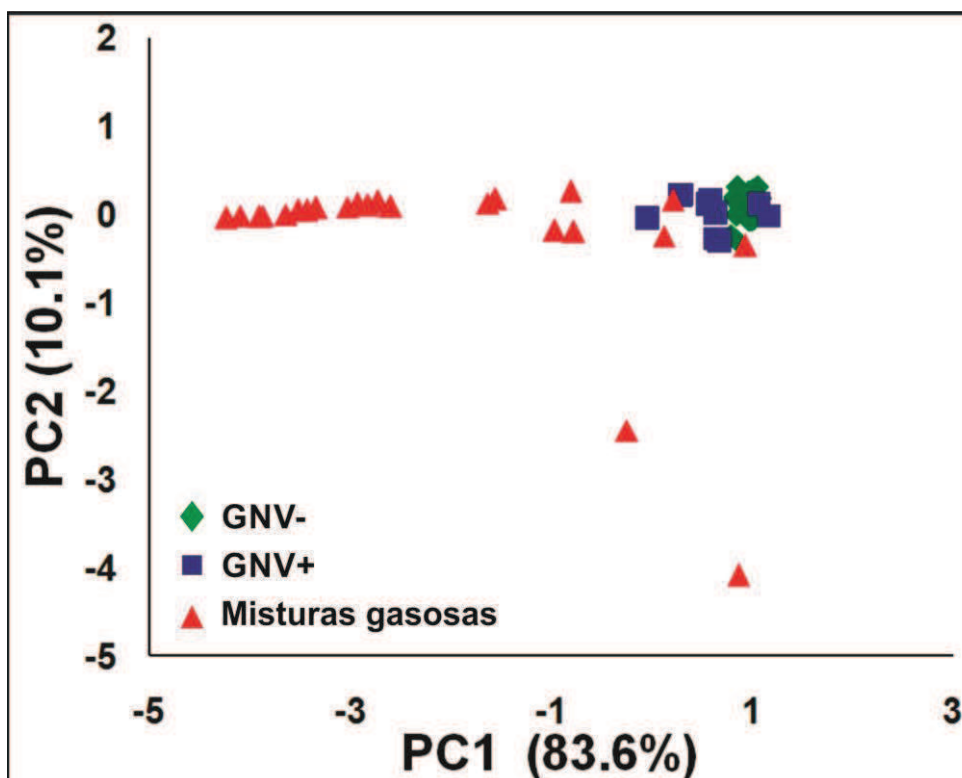


**Figura 3.12.** Espectros NIR de (i) metano (99,995% mol/mol) e uma (ii) amostra de GNV em comparação com o perfil dos (III) loadings de PC1, em faixas expandidas de (A) 9000-8500, (B) 7600-7000 e (C) 6150-5900  $\text{cm}^{-1}$ . As linhas tracejadas referem-se as bandas espectrais (C-H) admitidas para o metano na fase gasosa: 6006, 7514, 8604, 8807 e 8900  $\text{cm}^{-1}$ . Foi adicionado um offset entre os espectros afim de facilitar a visualização.

A **Figura 3.13** apresenta o gráfico PC1 x PC2 obtidas a partir dos espectros NIR de todas as amostras de GN e misturas de gases. A primeira componente principal (PC1) agrupa 83,6% da variabilidade da informação química do conjunto de dados, o que está associado principalmente a concentração de metano nas amostras.

*Um sistema em fluxo para preparação de misturas gasosas e análise screening de GNV e GLP com respeito ao conteúdo de metano e propano usando espectrometria NIR e quimiometria.*

*Dantas, H.V.*

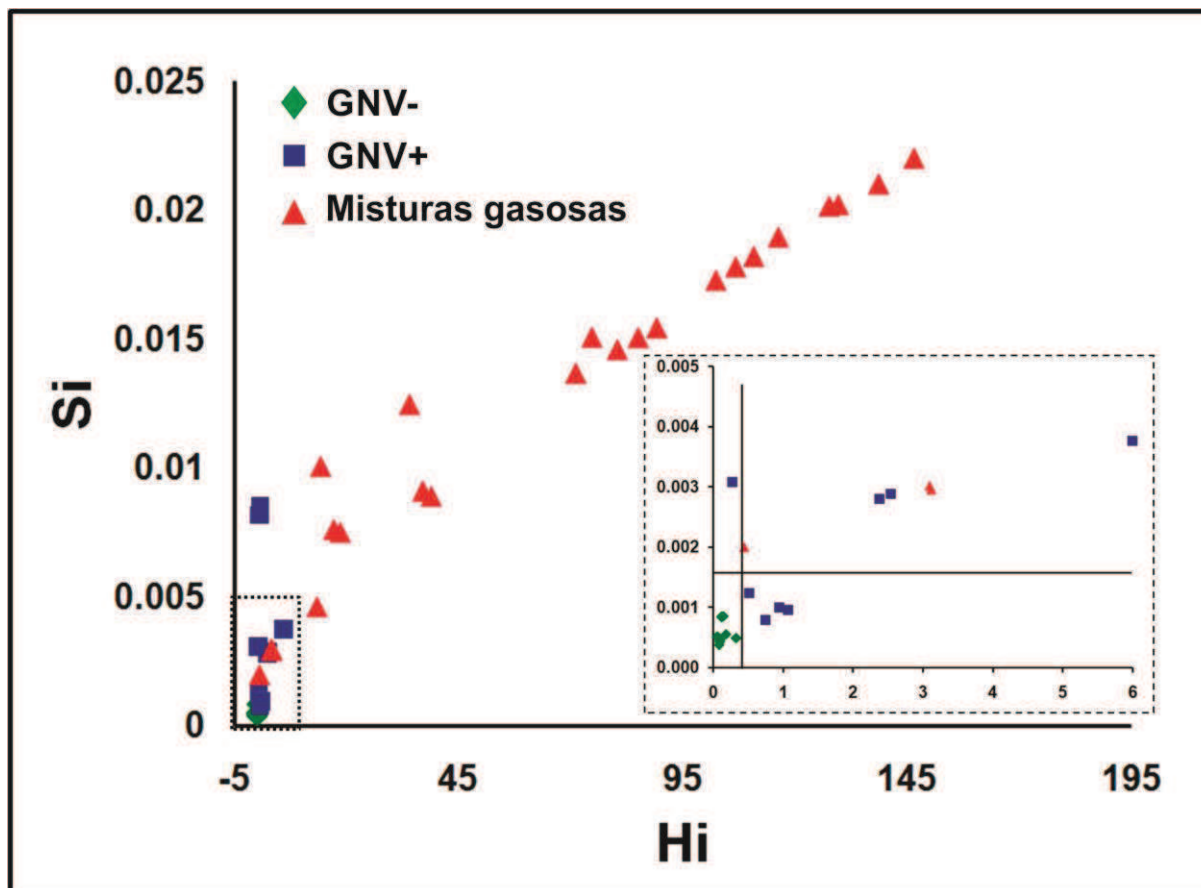


**Figura 3.13.** Gráfico PC1 × PC2 de todas as amostras analisadas. O percentual de variância explicada é indicado em cada eixo.

O modelo SIMCA foi construído com as 35 amostras de GNV do conjunto de treinamento, com teores de metano acima de 85,0% (casos negativos). O modelo foi então aplicado para classificação do conjunto de teste, que compreendeu 10 casos negativos (GNV-) e 33 casos positivos (GNV+), isto é, 10 amostras de GNV identificadas como casos positivos por cromatografia e mais 23 misturas gasosas. O resultado está representado na **Figura 3.14**, na forma de um gráfico<sup>[40]</sup> de Si (desvio padrão residual) versus Hi (distância ao centro do modelo). As linhas verticais e horizontais indicam os limites da classe GNV- (a um nível de confiança de 95%), que podem ser considerados como limites de controle de qualidade para a análise *screening*. Como mostrado no detalhe da **Figura 3.14**, todas as amostras GNV- estão localizadas dentro destes limites, visto que todas as amostras GNV+ e misturas de gases encontram-se fora dos limites. Em outras palavras, a sensibilidade e a seletividade do modelo



SIMCA alcançou um resultado de 100%<sup>[39]</sup> de acerto na análise *screening* de GNV em relação a concentração de metano.



**Figura 3.14.** Gráfico Si x Hi das amostras de GNV e misturas de gases do conjunto de teste do modelo desenvolvido. A inserção é uma expansão da região indicada com um retângulo tracejado. A linha vertical e a horizontal indicam os limites da classe de GNV a um nível de confiança de 95%.

#### 3.3.4.4 Conclusão

Este trabalho propôs um método de análise *screening* de GNV por espectrometria NIR em relação a concentração de metano. Esta aplicação analítica é de particular importância para o controle de qualidade do gás natural, especialmente o veicular, pois o metano é o principal responsável pelo valor calorífico desse combustível. Vale ressaltar também que este estudo foi

desenvolvido por um conjunto representativo de amostras coletadas em postos de abastecimento de GNV no nordeste do Brasil.

O modelo SIMCA foi criado utilizando amostras de GNV que atenderam as especificações da concentração de metano (maior do que 85,0%). O modelo resultante foi então testado com um conjunto de 10 amostras de GNV, dentro das especificações de qualidade, chamadas de casos negativos, e 33 amostras que estavam fora das especificações, chamados de casos positivos. É interessante notar que o conjunto de teste foi constituído tanto por amostras com baixa concentração de metano (menos de 50,0%), como por amostras com concentrações próximas aos limites da especificação (teor de metano entre 75,0 e 85,0%). As amostras com baixos teores de metano foram mantidas no estudo para avaliar possíveis erros da análise por causa da presença de contaminantes que não estavam presentes em grandes quantidades nas amostras de GNV empregados para construir o modelo SIMCA. Como resultado, todas as amostras foram corretamente classificadas a um nível de confiança igual a 95%. Este resultado demonstra que o método proposto fornece resultados corretos, tanto para as amostras com concentrações baixas de metano, quanto para as amostras que estão perto da especificação de qualidade.



**CAPÍTULO 4**  
**CONCLUSÃO**

## 4 CONCLUSÃO

Os estudos realizados demonstraram que a análise de GNV e GLP, através da espectrometria NIR e da quimiometria é viável e sensivelmente eficiente para aplicações analíticas que envolvam o controle de qualidade desses combustíveis, especificamente para os teores dos seus hidrocarbonetos majoritários, o metano e o propano. Neste sentido, tanto produtores quanto fiscais podem utilizar tal metodologia para avaliar e monitorar a qualidade do GNV e do GLP, uma vez que as dificuldades e custos nas análises de referência podem ser amenizados. Para tanto, foram utilizadas várias amostras adquiridas comercialmente, as quais foram analisadas cromatograficamente para uma avaliação prévia, além da elaboração de misturas gasosas adulteradas de GNV, com o objetivo de construir modelos SIMCA e SPALDA para a análise *screening* desses combustíveis.

A construção de equipamentos e do sistemas de introdução e manipulação de gases, além do desenvolvimento da metodologia usada, foi o que tornou possível a realização dessas análises. A célula fotométrica de análise NIR e os recipientes coletores de GNV desenvolvidos, assim como os demais dispositivos, se mostraram robustos o suficiente para análises em alta pressão. O sistema de introdução desenvolvido permitiu análises mais rápidas, seqüenciais, interligando dois instrumentos (NIR e CG), e possibilitando a elaboração de mistura e adulteração das amostras gasosas.

O desenvolvimento do SAIMG aponta um destino promissor para as aplicações gasosas, especialmente para calibrações de padrões e misturas gasosas. Os estudos realizados demonstram a eficiência da automação desenvolvida. O software GasMixer foi planejado e elaborado com o objetivo de ser genérico o suficiente para ser utilizado em qualquer aplicação que utilize o SAIMG. Vale salientar que o desenvolvimento da instrumentação garante uma característica pioneira e relevante ao trabalho.

As amostras de GLP foram agrupadas em duas classes distintas em função da concentração de propano, as quais foram denominadas “GLP rico” e “GLP pobre”. A diferença que existe nas amostras comerciais de GLP promovem uma alteração importante no poder calorífico desse combustível, o que acarreta em prejuízos para processos industriais ou domésticos. A análise *screening* das amostras de GLP foi realizada através dos modelos SIMCA e SPA-LDA, a qual apresentou 100% de acerto em ambos os modelos. O SPA-LDA também indicou uma classificação adequada com a utilização de apenas dois comprimentos de onda (8215 e 8324  $\text{cm}^{-1}$ ). A redução das variáveis, através do APS-LDA, favorece a construção de modelos mais simples e rápidos. As inferências químicas dos dados podem levar a elaboração de instrumentos simples de baixo custo, como os baseados em LEDs.

Na análise *screening* das amostras de GNV, o modelo SIMCA foi cosntruído utilizando amostras que atendessem as especificações da concentração de metano (maior do que 85,0%). A partir de uma análise cromatográfica prévia das amostras foi possível identificar casos positivos (GNV +) e negativos (GNV -), onde as concentrações de metano eram inferiores e superiores ao limite mínimo especificado, respectivamente. O modelo resultante foi então testado com um conjunto de 10 amostras de GNV-, 10 GNV + e 23 misturas de GNV adulterados. Como resultado, todas as amostras foram corretamente classificados a um nível de confiança igual a 95%. Este resultado demonstra que o método proposto fornece resultados corretos, tanto para as amostras com concentrações baixas de metano, quanto para as amostras que estão perto do limite da especificação da concentração deste gás.

Portanto, a análise *screening* é uma alternativa promissora para o monitoramento do controle de qualidade de combustíveis gasosos, como o GLP e o GNV, tornando-se mais rápida e mais barata que as análises convencionais de rotina. Contudo, a instrumentação desenvolvida, bem como a automação e o software GasMixer foram importantes e indispensáveis para análise desses gases.



#### 4.1 Propostas para continuidade da pesquisa

Pretende-se, com a continuidade desse trabalho:

- Otimizar alguns detalhes de interação entre o software GasMixer e o usuário;
- Elaborar um módulo automático para recalculas as pressões parciais a partir dos resultados experimentais no software GasMixer;
- Elaborar um módulo de execução direta das misturas gasosas a partir dos dados da simulação teórica da mistura no GasMixer;
- Criar um tutorial de utilização do GasMixer e vincular ao atalho ‘ajuda’ do software;
- Desenvolver um planejamento de misturas gasosas entre os gases metano, etano e propano, para calibração multivariada através da espectrometria NIR;
- Construir e avaliar os modelos de calibração multivariados a partir de amostras reais, sintéticas e certificadas;
- Monitorar a concentração de metano, etano e propano em amostras de GNV e GLP comercializadas em João Pessoa-PB.
- Estudar a possibilidade do desenvolvimento de equipamentos portáteis do tipo fotômetros (NIR), baseado em LEDs, para análises dedicadas de gases combustíveis;
- Aplicar a metodologia desenvolvida em empresas de distribuição de combustíveis gasosos e indústrias de processamento de combustíveis gasosos.



**REFERÊNCIAS**

## 5 REFERÊNCIAS

1. SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6<sup>a</sup> ed., Saunders College Publishing, USA, **1992**.
2. STOMINSKA, M., KONIECZKA, P., NAMIESNIK, J. Standard gas mixtures – indispensable reference materials in the analysis of gaseous media. *Trends in Anal. Chem.*, **29** (2010) **5**.
3. CLEAVER, K. D. The analysis of process gases: a review. *Accred Qual Assur*, **6** (2001) **8–15**.
4. DUFFIN, K., JOHNSTONE, W., MCGETTRICK, A., MOODIE, D., STEWART, G., THURSBY, G., CULSHAW, B. Chemical Sensor Networks for Gas Detection and Environmental Monitoring. *Current Anal. Chem.*, **4** (2008) **391-402**.
5. ANDREWS, T., WATERMAN, H. What factors influence arterial blood gas sampling patterns?. *Journal Compilation: British Association of Critical Care Nurses*. **13**, **3** (2008) **132-137**.
6. CRUZ, L. P. S., CAMPOS, V. P. Métodos de amostragem e análise para compostos reduzidos de enxofre atmosférico. *Quim. Nova*, Vol. 31, **5** (2008) **1180-1189**.
7. ARNOLD, S. L., PARKIN, T. B., DORAN, J. W., EGHBALL, B., MOSIER, A. R. Automated gas sampling system for laboratory analysis of CH<sub>4</sub> and N<sub>2</sub>O. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **32**, **17&18** (2001) **2795–2807**.
8. D5287–08. Standard Practice for Automatic Sampling of Gaseous Fuels. ASTM - American Society for Testing and Materials, **2013**.
9. VOLMER, MARCEL. *Infrared spectroscopy in clinical chemistry, using chemometric calibration techniques*. Netherlands : Proefschrift Groningen, **2001**. ISBN 90-367-1485-0.
10. PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. *J. of the Brazilian Chem. Soc.* **14** (2003) **198**.
11. VAN AGTHOVEN, M.A., FUJISAWA, G., RABITO, P., MULLINS, O.C. Near-Infrared Spectral Analysis of Gas Mixtures. *Applied Spec.* **56** (2002) **5**.

*Um sistema em fluxo para preparação de misturas gasosas e análise screening de GNV e GLP com respeito ao conteúdo de metano e propano usando espectrometria NIR e quimiometria.*  
*Dantas, H.V.*



12. HARPER, M. Diffusive sampling. *Applied Occupational and Environmental Hygiene*. **13**, **11** (1998) 759-763.
13. MIODUSZEWSKI, L., KRESS, V. Laboratory calibration of chemical volcanic gas sampling techniques using an artificial fumarole. *J. of Volc. and Geo. Research*. **174**, **4**, (2008) 295-306.
14. DOWNIE, N. A. *Industrial Gases*. New York : Kluwer Academic Publishers, **2002**. ISBN: 0-751-40352-0.
15. ATKINS, P., JONES, L. *Princípios de Química: Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Bookman. 3 ed., Porto Alegre, **2006**, p. 235-265.
16. ATKINS, P. *Físico-Química – Fundamentos*. LCT, 3 ed., Rio de Janeiro, **2003**.
17. PERRY R. H., GREEN, D.W. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 8 ed. McGraw-Hill, **2008**, p. 4-11.
18. LUE, L. *Chemical Thermodynamics*. Ventus Publishing ApS. (2009) 70-76.
19. REDLICH, O., KWONG, J. N. S. On the thermodynamics of solutions. V equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chem. Rev.* **44** (1949) 233-244.
20. GALE, W. F. e TOTEMEIER, T. C. *Smithells Metals Reference Book*. London : Elsevier Butterworth-Heinemann, **2004**. ISBN 0 7506 7509 8.
21. SPEIGHT, James G. *Natural Gas - A Basic Handbook*. Texas: Gulf Publishing Company, **2007**. ISBN 1-933762- 14-4.
22. GUO, Boyun e GHALOMBOR, Ali. *Natural Gas Engineering Handbook*. Texas : Gulf Publishing Company, **2005**. ISBN 0-9765113-3-9.
23. PARKASH, Surinder. *Petroleum Fuels Manufacturing Handbook*. New York : McGraw-Hill Companies, **2010**. ISBN: 978-0-07-163241-6.
24. CORROLL, Jonh. *Natural Gas Hydrats - A Guide for Engenieers*. Burlington : Elsevier Inc., **2009**. ISBN: 978-0-7506-8490-3.
25. WANG, Xiuli, ECONOMIDES, Michael. *Advanced Natural Gas Engineering*. Texas: Gulf Publishing Company Houston, **2009**.
26. SANTOS, Edmilson M. *Gás natural: estratégias para uma energia nova no Brasil*. Annablume, **2002**. p. 73. ISBN 8574192856.

27. Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Gás Liquefeito de Petróleo - Sindigás. Gás LP no Brasil. Perguntas Frequentes. **1 (2008)**.
28. HÄRING, Heinz-Wolfgang. *Industrial Gases Processing*. Weinheim : Wiley-VCH, **2008**. ISBN 978-3-527-31685-4.
29. ANP - Agência Nacional de Petróleo, gás natural e biocombustível. *Perspectivas de suprimento de GLP no Brasil*. Relatório consolidado 2002/2007. Rio de Janeiro, **2001**.
30. MORAIS, A, B. *Perspectiva da Incerssão de GLP na matriz energética brasileira*. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro : UFPJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, **2005**.
31. WORSFOLD, P., TOWNSHEND, A. e POOLE, C. *Encyclopedia of Analytical Science*. Detroid : Academic Press, **2005**. ISBN-10: 0127641009.
32. MEYERS, Robert A. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory, and Instrumentation*. s.l. : Wiley, **2001**. ISBN-10: 0471976709.
33. Ministério Público Federal. *Entendendo a Adulteração de Combustíveis*. São Paulo, **2007**.
34. ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Os programas de monitoramento de qualidade. Qualidade*, **2010**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=20519&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1280515527449>>. Acessado em: 11 de abril de 2014.
35. PONTES, Luíz. Petróleo. *O combustível automotivo no Brasil: Qualidade e preço. Por que tanta confusão?*, **2002**. Disponível em: <<http://www.comciencia.br/reportagens/petroleo/pet18.shtml>>. Acessado em: 11 de abril de 2014.
36. PELLIZA, Giovani. *Análise de Veículos Convertidos para o Uso de Combustível Gás*. Dissertação de Mestrado. Porta Alegre : Universidade Federal do Rio Grande do Sul, **2003**.
37. MORAIS, Jorge Augusto Daróz de. *Estudo do Impacto Ambiental da Utilização do Gás Natural em Substituição ao Óleo Combustível nas Fontes Industriais no Município de Paulista - SP*. Dissertação de Mestrado. Campinas : Universidade Estadual de Campinas, **2002**.
38. CSQC - Comitê Sul Braileiro de Qualidade dos Combustíveis . Os prejuízos ao veículo e ao consumidor. Publicações CSQC. Disponível em: <[http://www.csqc.org.br/downloads/os\\_prejuizos\\_ao\\_veiculo\\_e\\_ao\\_consumidor.pdf](http://www.csqc.org.br/downloads/os_prejuizos_ao_veiculo_e_ao_consumidor.pdf)>. Acessado em: 11 de abril de 2014.

39. WERLE, P., et al. Near and mid infrared laser-optical sensors for gas analysis. *Opt. and Las. in Eng.*, **37** (2002) 101.
40. ZHOU, J. e BROWN, C. W. Near-Infrared Spectra of Gases: Identification cation of Mixtures. *Soc. for Appl. Spec.*, **55** (2001) 44.
41. BURNS, Donald A. e CIURCSAK, Emil W. *Handbook of Near-Infrared Analysis*. New York : Taylor & Francis Group, LLC, 2008. ISBN 968-0-8493-7393-0.
42. De QUIRÓS, Y.B., GONZÁLEZ-DÍAZ, O., SAAVEDRA, P., ARBELO, M., SIERRA, E., SACCHINI, S., JEPSON, P.D., FERNÁNDEZ, A., MAZZARIOL, S.f, Di GUARDO, G.. Methodology for in situ gas sampling, transport and laboratory analysis of gases from stranded cetaceans. *Scientific Reports*, **1** (2011) 193.
43. VALDIVIELSO, L., ESPARZA, P., MARTÍN, E.L., MAUKONEN, D., PEALE, R.E. A new gas cell for high-precision Doppler measurements in the near-infrared. *Astroph. J. Letters* **715**, 2 (2010) 1366-1369.
44. BAI, H., LU, C., CHANG, K.-F., FANG, G.-C. Sources of sampling error for field measurement of nitric acid gas by a denuder system. *Atmosph. Env.* **37** (7) (2002) 941-947.
45. PALMES, E. D., GUNNISON, A. F. Personal monitoring device for gaseous contaminants. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **34**, (1973) 78.
46. BROWN, R. H., HARVEY, R. P., PURNELL, C. J., SAUNDERS, K. J. Document A diffuse sampler evaluation protocol. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **45** (1984) 67.
47. ROSE, V. E., PERKINS, J. L. Passive dosimetry: State of the art review. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, **43** (1982) 605.
48. SHOOTER, D., WATTS, S. F., HAYNES, A. A passive sampler for hydrogen sulfide. *J. Environ. Monit. Assn.*, **38** (1995) 11.
49. NGUYEN, B. C., MIHALOPOULOS, N., BELVISO, S., Seasonal variation atmospheric dimethylsulfide at Amsterdam Island in the Southern Indian Ocean. *J. Atmos. Chem.* **11** (1990) 123.

50. MARKERT, B.; *Environmental Sampling for Trace Analysis*, VCH: Germany, 1994.
51. RUDOLPH, J.; MULLER, K. P.; KOPPMANN, R.; Sampling of organic volatiles in the atmosphere at moderate and low pollution levels. *Anal. Chem. Acta.* **236 (1990) 197**.
52. WANG, Y., RAIHALA, T.S., JACKMAN, A.P., JOHN, R.S.T. Use of Tedlar bags in VOC testing and storage: Evidence of significant VOC losses. *Environ. Sci. Technol.* **30, (1996) 3115-3117**.
53. LIPARI, F. Determination of individual hydrocarbons in automobile exhaust from gasoline-methanol- and variable-fueled vehicles. *J. Chromatogr.* **503 (1990) 51**.
54. NUNES, L.S.S.; TAVARES, T.M.; DIPPEL, J.; JAESCHKE, W.; J. Measurements of atmospheric concentrations of reduced sulphur compounds in the All Saints Bay Area in Bahia, Brazil. *Atmos. Chem.* **50 (2005) 79**.
55. PERSSON, C.; LECK, C. Determination of reduced sulfur compounds in the atmosphere using a cotton scrubber for oxidant removal and gas chromatography with flame photometric detection. *Anal. Chem.* **66 (1994) 983**.
56. HOFMANN, U.; HOFMANN, R.; KESSELMEIER, J. Cryogenic trapping of reduced sulfur compounds using a nafion drier and cotton wadding as an oxidant scavenger. *Atmos. Environ.* **26 (1992) 2445**.
57. MCCLURE W.F. Near-infrared spectroscopy: The giant is running strong. *Anal. Chem.*, **66: 46A-53A (1994)**.
58. SETTLE, Frank A. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. New Jersey : Prentice-Hall, Inc., 1997. ISBN 0-13-177338-0.
59. HONORATO, F. A., et al. Analytical curve or standard addition method: how to Elect and Design – A strategy applied to copper determination in sugarcane spirits using AAS. *Analyst*, **(2002) 127-1520**.
60. GALVÃO, R. K. H., et al. Optimal Wavelet Filter Construction Using X and Y Data. *Chem. and Intel. Lab. Syst.*, **1 (2004)**.

61. GALVÃO, R. K. H., et al. Estudo Comparativo sobre Filtragem de Sinais Instrumentais Usando Transformada de Fourier e de Wavelet. *Quím. Nova*, **24** (2001) 874.
62. PONTES, M. J. C., et al. The Successive Projections Algorithm for Spectral Variable Selection in Classification Problems. *Chem. and Intel. Lab. Sys.*, **78** (2005) 11.
63. ARAUJO, M. C. U., et al. The Successive Projections Algorithm for Variable Selection in Spectroscopy Multicomponent Analysis. *Chem. and Intel. Lab. Sys.*, **57** (2001) 63.
64. GALVÃO, R. K. H., et al. Aspects of the Successive Projections Algorithm for Variable Selection in Multivariate Calibration Applied to Plasma Emission. *Anal. Chim. Acta*, **443** (2001) 1.
65. HONORATO, F. A., et al. Robust Modeling for Multivariate Calibration Transfer by the Successive Projections Algorithm. *Chem. and Intel. Lab. Sys.*, **2005**.
66. DANTAS FILHO, H. A., et al. A Strategy for Selecting Calibration Samples for Multivariate Modelling. *Chem. and Intel. Lab. Sys.*, **12** (2004) 83.
67. WOO, Y-A., KIM, H-J. e CHO, J. Identification of herbal medicines using pattern recognition techniques with near-infrared reflectance spectra. *Microchem. J.*, **63** (1999) 61.
68. PONTES, Márcio José Coelho de. Algoritmo das projeções sucessivas para a seleção de variáveis espectrais em problemas de classificação. *Tese de doutorado*. João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, **2009**.
69. PONTES, M. J. C. Classificação de bebidas alcoólicas destiladas e verificação de adulteração usando espectrometria NIR e quimiometria. *Dissertação de Mestrado*. João Pessoa : Universidade Federal da Paraíba, **2005**.
70. MOREIRA, EDILENE DANTAS TELES. Classificação de Cigarros Usando Espectrometria NIR e Métodos Quimiométricos de Análise. *Dissertação de Mestrado*. João Pessoa : UFPB - Universidade Federal da Paraíba, **2007**.
71. ZHU, D.-S., PAN, J.-Z., HE, Y. Identification methods of crop and weeds based on Vis/NIR spectroscopy and RBF-NN model. *Spec. and Spec Anal.* **28**, **5** (2008) 1102-1106.

72. SUDDUTH, K.A., HUMMEL, J.W. Geographic operating range evaluation of a NIR soil sensor. *Trans. of the American Soc. of Agric. Eng.* **39, 5 (1996) 1599-1604.**
73. BLANCO, M., PEGUERO, A. Analysis of pharmaceuticals by NIR spectroscopy without a reference method. *TrAC*. **29, 10 (2010) 1127-1136.**
74. SIMPSON, J. , STAUNTON, S., O'SHEA, M. A review of NIR applications for process control purposes. *Inter. Sugar J.* **114, 1358 (2012) 91-95.**
75. BACSIK, Z., MINK, J., KERESZTURY, G. FTIR spectroscopy of the atmosphere Part 2. Applications. *Appl. Spec. Reviews*. **40, 4 (2005) 327-390.**
76. REN, L.-B., WEI, H.-Y., LI, Y. Multi-component gas analyzer based on Fourier Transform Spectrometer. *Proceedings of SPIE*. **7544 (2010).**
77. MCKELVY, M.L., BRITT, T.R., DAVIS, B.L., GILLIE, J.K., LENTZ, L.A., LEUGERS, A., NYQUIST, R.A., PUTZIG, C.L. *Anal. Chem.* **68, 12 (1996) 93-160.**
78. MARSHALL, T.L., CHAFFIN, C.T., MAKEPEACE, V.D., HOFFMAN, R.M., HAMMAKER, R.M., FATELEY, W.G., SAARINEN, P., KAUPPINEN, J.. Investigation of the effects of resolution on the performance of classical least-squares (CLS) spectral interpretation programs when applied to volatile organic compounds (VOCs) of interest in remote sensing using open-air long-path Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry. *J. of Mol. Struc.* **324, 1-2 (1994) 19-28.**
79. ENGELBERCHT, R. A compact NIR fiber-optic diode laser spectrometer for CO and CO<sub>2</sub>: analysis of observed 2f wavelength modulation spectroscopy line shapes. *Spec. Acta Part A: Mol. and Bio. Spec.*, **60 (2004) 3291.**
80. HENNIG, O., et al. Hand-held unit for simultaneous detection of methane and ethane based on NIR-absorption spectroscopy. *Sens. and Act. B: Chem.*, **95 (2003) 151.**
81. WERLE, P., SLEMR, F., MAURER, K., MÜCKE, R., JÄNKER, B. Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis. *Opt. and Las. in Eng.* **37 (2-3) (2002) 101-114.**
82. J. ZHOU, C. W. BROWN. Near-Infrared Spectra of Gases: Identification of Mixtures. *Soc. for Appl. Spec.*, **55 (2001) 44.**



83. BROWN, C. W. e LO, S. Feasibility of On-line Monitoring of the BTU Content of Natural Gas with a Near-Infrared Fiber Optic System. *Soc. for Appl. Spec.*, **47 (1993) 812**.
84. FRANCO, C. M. Determinação de hidrocarbonetos majoritários Presentes no gás natural utilizando Espectroscopia no infravermelho próximo e Calibração multivariada. *Dissertação de Mestrado*. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2008.
85. NAKHOUKHIA, N., CREFF, E. P. R. e POCHAN, C. Determination of the composition of a mixture of gases by infrared analysis and chemometric methods. *J. of Mol. Struc.*, **744(2005) 855**.
86. XU, D., et al. Exploring for natural gas using reflectance spectra of surface soils. *Advances in Space Research*, **41 (2008) 1800**.
87. VARMUZA, KURT e FILZMOSE, PETER. *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics*. New York : CRC Press/Taylor & Francis Group, **2009**. ISBN 978-1-4200-5947-2.
88. KRAMER, RICHARD. *Chemometric Techniques for Quantitative Analysis*. New York : Marcel Dekker, **1998**. ISBN 0-8247-0198-4.
89. BRERETON, RICHARD KENNERTH, PELL, RANDY J. e SEASHOLTZ, MARY BETH. *Chemometrics: a practical guide*. New York : John Wiley & Sons, **1998**. ISBN: 0-171-12451-6.
90. EINAX, JÜRGEN W., ZWANZIGER, HEINZ W. e GEIB, SABINE. *Chemometrics in Environmental Analysis*. Weinheim : VCH, **1997**. ISBN: 3-527-28772-8.
91. BRERETON, RICHARD G. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. Chichester : John Wiley & Sons, **2003**. ISBNs: 0-471-48977-8.
92. NAES, TORMOD, et al. *A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification*. Chichester : NIR Publications, **2004**. ISBN: 0 9528666 2 5.
93. GERMPERLINE, PAUL. *Practical guide to chemometrics*. 2ª Edição. New York : CRC Press/Taylor & Francis Group, **2006**. ISBN 1-57444-783-1.
94. BRERETON, RICHARD G. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. Chichester : John Wiley & Sons, **2003**. ISBNs: 0-471-48977-8.

95. NAES, TORMOD, et al. *A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification*. Chichester : NIR Publications, **2004**. ISBN: 0 9528666 2 5.
96. GONZÁLEZ, A. G. Use and misuse of supervised pattern recognition methods for interpreting compositional data. *J. of Chrom. A*, **1158 (2007) 215**.
98. GAMBARRA, F. F. N. et al. Classification of edible vegetable oils using square wave voltammetry with multivariate data analysis. *Talanta*, **77 (2009) 5**.
99. WOLD, S. Pattern recognition by means of disjoint principal component models. *Pattern Recognition*, **8 (1976) 12**.
100. PONTES, M. J. C., et al. Classification of distilled alcoholic beverages and verification of adulteration by near infrared spectrometry. *Food Res. Inter.*, **39 (2006) 182**.
101. CANDOLFI, A., et al. Identification of pharmaceutical excipients using NIR spectroscopy and SIMCA. *J. of Pharm. and Bio. Anal.*, **19 (1999) 923**.
102. HE, J., RODRIGUEZ-SAONA, L. E. e GIUSTI, M. M. Mid infrared spectroscopy for juice authentication - Rapid differentiation of commercial juices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **55 (2007) 4443**.
103. CHARLTON, A. J., et al. Non-targeted detection of chemical contamination in carbonated soft drinks using NMR spectroscopy, variable selection and chemometrics. *Anal. Chim. Acta*, **618 (2008) 196**.
104. LINDON, J. C., HOLMES, E. e NICHOLSON, J. K. Toxicological applications of magnetic resonance. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spect.*, **45: 109, 2004**.
105. FISHER, R. A. The use of multiple measurements in taxonomic problems. *Annales Eugenics*. **7 (1936) 179**.
106. RAO, K. R. e LAKSHMINARAYANAN, S. Partial correlation based variable selection approach for multivariate data classification methods. *Chem. and Intell. Lab. Syst.*, **86 (2007) 68**.
107. CANECA, A. R., et al. Assessment of infrared spectroscopy and multivariate techniques for monitoring the service condition of diesel-engine lubricating oils. *Talanta*, **70 (2006) 344**.



108. SOLA-LARRAÑAGA, C. e NAVARRO-BLASCO, I. Chemometric analysis of minerals and trace elements in raw cow milk from the community of Navarra, *Spain. Food Chem.*, **112** (2009) 189.
109. CÂMARA, J. S., ALVES, M. A. e MARQUES, J. C. Classification of Boal, Malvazia, Sercial and Verdelho wines base don terpenoid patterns. *Food Chem.*, **101** (2007) 475.
110. NAES, T. e MEVIK, B. H. Understandig the collinearity problem in regression and classification. *J. of Chem.*, **15** (2001) 413.
111. SANDERCOCK, P. M. L. e PASQUIER, E. D. Chemical fingerprinting of unevaporated automotive gasoline samples. *Forens. Scie.Inter.*, **134** (2003) 1.
112. LAVINE, B.K., WORKMAN, J.Lavine, B.K. and Workman, J. Jr. Fundamental review of Chemometrics. *Anal. Chem*, **74** (2002) 2763.
113. SOUTO, U. T. C. P., et al. UV-VIS spectrometric classification of coffees by *SPA-LDA*, Food Chemistry. *Food Chem.*, **119** (2009) 368.
114. PONTES, M. J. C. et al. Classification of Brazilian soils by using LIBS and variable selection in the wavelet domain. *Anal. Chim. Acta*, **642** (2009) 2.
115. T., MOREIRA. E. D., PONTES, M. J. C. e GALVÃO, R. K. H, ARAÚJO, M. C. U. Near infrared reflectance spectrometry classification of cigarettes using the successive projections algorithm for variable selection. *Talanta*, **79** (2009) 1260.
116. VALCARCEL, M. et al. Sample *Screening* in Analytical Chemistry. *Trends in Anal. Chem.*, **18** (1999) 685.
117. SONG, R. et al. Field *screening* test Methods: Performance criteria and performance characteristics. *J. of Hazardous Mat.*, **83** (2001) 29.
118. MUÑOZ-OLIVAS, Riansares. *Screening* analysis:an overview of methods applied to environmental, clinical and food analyses. *Trends in Anal. Chem*, **23**(2004) 3.
119. GOMBART, D. et al. An automated *screening* system for benzodiazepines in human urine. *Anal. Chim. Acta*, **366** (1998) 93.
120. SIMONET, B. M. et al. Unreliability of *screening* methods. *Anal. Chim. Acta*, **516** (2004) 67.

121. DANTAS, H.V., BARBOSA, M.F., NASCIMENTO, E.C.L., MOREIRA, P.N.T., GALVÃO, R.K.H., ARAÚJO, M.C.U. *Screening analysis of natural gas with respect to methane content by near-infrared spectrometry. Talanta.* **106 (2013) 158–162.**
122. KENNARD, R.W., STONE, L.A.. Computer aided design of experiments.. *Technometrics.* **11 (1969) 137–148.**
123. REST A.J., WARREN R., MURRAY S.C. Document Near-infrared study of the light liquid alkanes. *Appl. Spectrosc.* **50 (1996) 517–520.**
124. DANTAS, H.V., BARBOSA, M.F., NASCIMENTO, E.C.L., MOREIRA, P.N.T., GALVÃO, R.K.H., ARAÚJO, M.C.U. *Screening analysis of natural gas with respect to methane content by near-infrared spectrometry. Microchem. J.* **114 (2014) 210–215.**
125. REST, A.J., WARREN, R., MURRAY, S.C., Assignment of the overtones and combination bands for liquid methane across the near infrared spectrum, *Spectrochim. Acta A* **52 (1996) 1455–1463.**
126. TOMASI, G., SAVORANI, F., ENGELSEN, S.B. Icoshift: an effective tool for the alignment of chromatographic data. *J. Chromatogr. A.* **1218 (2011) 7832–7840.**
127. SAVORANI, F., TOMASI, G., ENGELSEN, S.B. Icoshift: a versatile tool for the rapid alignment of 1D NMR spectra. *J. Magn. Reson.* **202 (2010) 190–202.**
128. WANG, X., CHAN, R.K.Y., CHENG, A.S.K. Near UV-near IR Fourier transform spectrometer using the beam-folding position-tracking method based on retroreflectors. *Rev. Sci. Instrum.* **79 (2008) 123108.**
129. MASSART, D.L., VANDEGINSTE, B.G.M., BUYDENS, L.M.C., JONG, S., LEWI, P.J., SMEYERS-VERBEKE J. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*, **20 A (1998) 1–867.**





## Short communication

## An automatic flow system for NIR screening analysis of liquefied petroleum gas with respect to propane content

Hebertty V. Dantas<sup>a</sup>, Mayara F. Barbosa<sup>a</sup>, Elaine C.L. Nascimento<sup>b</sup>, Pablo N.T. Moreira<sup>a</sup>, Roberto K.H. Galvão<sup>c</sup>, Mário C.U. Araújo<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica/Quimiometria (LAQA), Caixa Postal: 5093, CEP 58051-970, João Pessoa, PB, Brazil

<sup>b</sup> Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica de Serra Talhada (UAST), Departamento de Química, Fazenda Saco, Caixa Postal: 063, CEP 56900-000, Serra Talhada, PE, Brazil

<sup>c</sup> Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Divisão de Engenharia Eletrônica, CEP 12228-900, São José dos Campos, SP, Brazil

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 14 August 2012

Received in revised form

28 November 2012

Accepted 14 December 2012

Available online 23 December 2012

## Keywords:

Liquefied petroleum gas

Propane content

Near-infrared spectrometry

Multivariate classification

## ABSTRACT

This paper proposes a NIR spectrometric method for screening analysis of liquefied petroleum gas (LPG) samples. The proposed method is aimed at discriminating samples with low and high propane content, which can be useful for the adjustment of burn settings in industrial applications. A gas flow system was developed to introduce the LPG sample into a NIR flow cell at constant pressure. In addition, a gas chromatographer was employed to determine the propane content of the sample for reference purposes. The results of a principal component analysis, as well as a classification study using SIMCA (soft independent modeling of class analogies), revealed that the samples can be successfully discriminated with respect to propane content by using the NIR spectrum in the range 8100–8800  $\text{cm}^{-1}$ . In addition, by using SPA-LDA (linear discriminant analysis with variables selected by the successive projections algorithm), it was found that perfect discrimination can also be achieved by using only two wavenumbers (8215 and 8324  $\text{cm}^{-1}$ ). This finding may be of value for the design of a dedicated, low-cost instrument for routine analyses.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Liquefied petroleum gas (LPG) is a mixture of hydrocarbon gases obtained as a by-product of petroleum refinement and natural gas processing, which is widely used for heating, cooking and refrigeration, as well as motor fuel. LPG is usually supplied in pressurized cylinders, which can be conveniently stored, transported and distributed. As compared to other fossil fuels, the combustion of LPG generates very little particulate matter and sulfur emissions [1,2].

LPG mainly consists of propane and butane, with a smaller proportion of propene, butene, odorants and other gases, which may vary according to the petroleum/natural gas source and production process. A larger propane content is associated to a higher calorific value [3–5] (energy per unit mass —  $\text{J kg}^{-1}$ ), i.e. a “rich” LPG. Conversely, a smaller propane content characterizes a “poor” LPG, with lower calorific value. However, commercial LPG is often distributed without an associated chemical analysis report. Therefore, the availability of a simple and fast screening

method would be of value to determine whether the LPG product is rich or poor so that the user can adjust the burning process accordingly. Indeed, if the burning process is set for use with a poor LPG feed and a rich LPG is employed, then too much fuel will be unnecessarily delivered to the burner. In contrast, if the burning process is set for use with a rich LPG feed, and a poor LPG is employed then the resulting heat production may be insufficient [3].

The chemical composition of LPG can be determined by gas chromatography (GC), which is the standard method for gas analysis. However, GC is expensive in terms of equipment, maintenance and operation costs. In the present context, a simpler, less expensive method that could provide a classification of the LPG feed into rich or poor categories may be sufficient. Within this scope, the use of near-infrared (NIR) spectrometry may be a convenient alternative [6,7]. Indeed, as compared to GC, NIR spectrometry involves a less costly instrumentation, which can be more easily deployed in the production line and has less stringent maintenance and operation requirements [8,9]. Moreover, the NIR method is fast and non-destructive, making on-line measurement easier.

With the dissemination of NIR spectroscopy for analytical purposes, several authors have discussed the possibility

\* Corresponding author.

E-mail address: [laqa@quimica.ufpb.br](mailto:laqa@quimica.ufpb.br) (M.C.U. Araújo).



## Screening analysis of natural gas with respect to methane content by near-infrared spectrometry



Hebertty V. Dantas<sup>a</sup>, Mayara F. Barbosa<sup>a</sup>, Elaine C.L. Nascimento<sup>b</sup>, Pablo N.T. Moreira<sup>a</sup>, Roberto K.H. Galvão<sup>c</sup>, Mário C.U. Araújo<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal da Paraíba, Departamento de Química, Laboratório de Automação e Instrumentação em Química Analítica/Quimiometria (LAQA), Caixa Postal 5093, CEP 58051–970, João Pessoa, PB, Brazil

<sup>b</sup> Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica de Serra Talhada-UAST, Departamento de Química, Fazenda Saco, Caixa-Postal: 063, CEP 56900–000, Serra Talhada, PE, Brazil

<sup>c</sup> Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Divisão de Engenharia Eletrônica, CEP 12228–900, São José dos Campos, SP, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 16 December 2013

Accepted 2 January 2014

Available online 17 January 2014

#### Keywords:

Natural gas

Methane

Screening analysis

Near-infrared spectrometry

Multivariate classification

Soft independent modelling of class analogies

### ABSTRACT

This paper proposes a method for fast, non-destructive screening analysis of natural gas (NG) with respect to methane content by using near-infrared (NIR) spectrometry. A total of 55 NG samples were collected from vehicle fueling stations in north-eastern Brazil by using a *lab-made* high-pressure sampling cylinder with a purpose-built admission system. In addition, a gas mixing system was specifically developed for use in this investigation in order to simulate NG samples with methane content smaller than 85.0% mol/mol, which is the lower limit specification established by the Brazilian National Fuel Authority. A total of 23 simulated samples were prepared by mixing NG with nitrogen, compressed air, lighter fluid (commercial propane–butane mixture) and ethane. The NIR screening analysis was then carried out by using a SIMCA (soft independent modelling of class analogies) model. For this purpose, samples with methane content above and below the 85.0% mol/mol specification were considered negative and positive cases, respectively. At a confidence level of 95%, all test samples were correctly classified, i.e. no false positives or false negatives were obtained. These findings indicate that the use of NIR spectrometry can be of value for routine quality control of NG with respect to methane content.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Natural gas (NG) is a mixture of light hydrocarbons (C1 – C5) obtained primarily from the processing of crude oil. It has been widely used as an alternative to other fossil fuels for domestic, commercial, industrial and vehicular use [1], with the advantage of providing a cleaner combustion [2,3]. The role of NG as an important world energy source was emphasized in a recent report by the International Energy Agency [4], which forecasts an increase in the consumption of this fuel over the next 20 years.

In order to support the growing use of NG in the energy matrix, appropriate mechanisms must be developed to control the quality of this fuel in the production, storage and distribution stages [5–7]. At present, quality control involves the determination of several physicochemical parameters, with bounds established by the fuel authorities in each country [7,8]. The content of methane is of particular importance, as it accounts for more than 80% (mol/mol) of the NG composition and is directly related to the calorific value of the fuel [9–11].

Gas chromatography (GC) is the standard method for determining the parameters related to chemical composition of NG according to

the ASTM D1945 [12] and ABNT NBR 14903 [13] standards. However, GC involves substantial equipment, operation and maintenance costs. Moreover, the analyses are destructive and generate large amounts of chemical waste. Such inconveniences have motivated the development of new analytical technologies for quality control of NG [2,8]. Among these technologies, a promising alternative is the use of near-infrared (NIR) spectrometry [14–16].

Generally, the use of NIR spectrometry is of value to carry out non-destructive and non-invasive analyses with large analytical speed and minimal (or even without) sample preparation. Moreover, NIR instruments are suitable for use in portable equipment sets or in the production line [17,18]. However, the spectral data in the NIR range are usually complex and call for some type of chemometrics treatment [19–24]. In the case of quality control, a possibility consists of using multivariate classification methods for the purpose of screening analysis. The result of such an analysis consists of a binary (yes/no) indication as to whether the sample satisfies a given acceptance criterion [21,24–30].

This work proposes an NIR screening analysis method for verifying whether an NG sample is in conformity with the specification of methane content. More specifically, the present investigation is concerned with vehicular NG supplied in the north-eastern region of Brazil, which must have a minimum of 85.0% (mol/mol) of methane [7]. The NIR screening analysis is carried out by using a SIMCA (soft independent modelling of class analogies) model [31].

\* Corresponding author.

E-mail address: [laqa@quimica.ufpb.br](mailto:laqa@quimica.ufpb.br) (M.C.U. Araújo).