



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**TRIAGEM DA QUALIDADE DE AMOSTRAS DE GNV E GLP USANDO
ESPECTROMETRIA NIR E QUIMIOMETRIA**

HEBERTTY VIEIRA DANTAS



João Pessoa – PB – Brasil

Outubro/2010



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**TRIAGEM DA QUALIDADE DE AMOSTRAS DE GNV E GLP USANDO
ESPECTROMETRIA NIR E QUIMIOMETRIA**

HEBERTTY VIEIRA DANTAS*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos necessários para obtenção do
título de mestre em química pela
Universidade Federal da Paraíba

Orientador: Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo

2º Orientador: Prof^a. Dra. Elaine Cristina Lima do Nascimento

***Bolsista: (CAPES)**

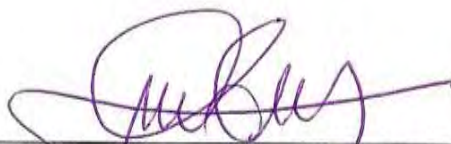
João Pessoa – PB – Brasil

Outubro/2010

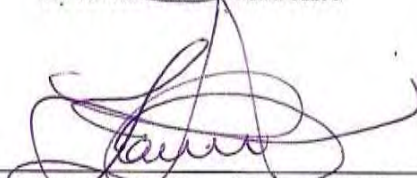
Triagem da qualidade de amostras de GNV e GLP usando espectrometria NIR e quimiometria

Dissertação de mestrado submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química.

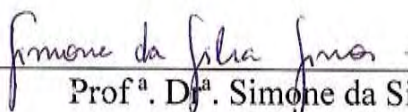
Aprovada pela banca examinadora:



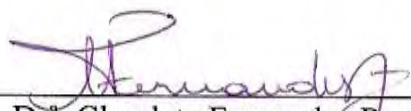
Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo
Orientador/Presidente



Prof.ª, Dr.ª. Elaine Cristina Lima do Nascimento
2ª. Orientadora



Prof.ª, Dr.ª. Simone da Silva Simões
Examinadora



Prof.ª, Dr.ª. Claudete Fernandes Pereira
Examinadora

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.

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.

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.

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 Profa. Dr. Elaine Cristina Lima do Nascimento, pelas orientações e pela amizade.
- Ao amigo recente, 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, Adamastor Rodrigues, Fernanda Vera Cruz e Paulo Diniz pelo companheirismo e amizade.
- A Rosimeri Abreu e 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!

RESUMO

Título: Triagem da qualidade de amostras de GNV e GLP usando espectrometria *NIR* e quimiometria

Autor: Hebertty Vieira Dantas

Orientadores: Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo

Prof^ª. Dra. Elaine Cristina Lima do Nascimento

A busca por novas fontes de energia e a preocupação com problemas ambientais provocaram um aumento no uso de combustíveis gasosos como o gás natural veicular (GNV) e gás liquefeito de petróleo (GLP). Entre as principais vantagens desses combustíveis, destacam-se o baixo custo de produção e processamento, sua grande eficiência e versatilidade, além de ser uma fonte limpa de energia. Diante dessa realidade, cresce também a necessidade e a demanda pelo monitoramento da qualidade e fiscalização desse tipo de combustível. Esse trabalho propõe a utilização da análise de triagem da qualidade dos combustíveis gasosos por espectroscopia de absorção no infravermelho próximo (*NIR*) para verificação de adulterações ou não-conformidades de amostras de GLP e GNV. O desenvolvimento de equipamentos de manipulação de gases possibilitou a construção de diferentes modelos de classificação para análise de triagem, tais como, *SIMCA*, *SPA-LDA* e o *SPA-SIMCA*. Para construir e testar esses modelos, foram agrupadas diversas amostras adulteradas, não-adulteradas e padrões certificados comercialmente. Os resultados demonstraram que a metodologia desenvolvida é bastante eficaz e robusta ao realizar análises preliminares da qualidade do GNV e GLP, minimizando alguns inconvenientes dos métodos de referência utilizados para o controle de qualidade desses combustíveis.

Palavras-chave: triagem, espectroscopia *NIR*, GNV, GLP, quimiometria

ABSTRACT

Title: Quality Screening of CNG and LPG samples using NIR spectroscopy and chemometrics

Author: Hebertty Vieira Dantas

Advisors: Dr. Mário César Ugulino de Araújo

Dra. Elaine Cristina Lima do Nascimento

The search for new energy sources and concern about environmental problems has caused an increase in the use of gaseous fuels like natural gas (CNG) and liquefied petroleum gas (LPG). The main advantages of these fuels besides clean energy, are low production and processing costs, high efficiency and versatility. Given these realities, there is both growing need and demand for quality controls applicable to these types of fuel. This study proposes quality screening analysis of gaseous fuels using near infrared (NIR) absorption spectroscopy for verifying adulteration and/or nonconformity of LPG and CNG samples. The development of gas handling equipment made possible the construction of different classification models for screening analysis, such as SIMCA, SPA-SPA-LDA and SIMCA. To build and test these models, several samples were grouped as; tampered with, adulterated, and commercially certified standard. The results demonstrated the methodology as effective and robust for performing preliminary analysis of CNG and LPG quality, minimizing normal drawbacks of the quality control reference methods used for these fuels.

Keywords: screening, NIR spectroscopy, CNG, LPG, chemometrics

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	XI
ÍNDICE DE TABELAS	XVII
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS.....	XVIII
CAPÍTULO 1	1
1. INTRODUÇÃO	2
1.1 Combustíveis gasosos.....	3
1.2 Não - conformidade dos combustíveis gasosos.....	5
1.3 Controle de qualidade dos combustíveis gasosos.....	6
1.3.1 Gás natural.....	8
1.3.2 Gás liquefeito de petróleo.....	9
1.3.3 Métodos de referências	10
1.4 Espectroscopia no Infravermelho	12
1.4.1 Espectroscopia de infravermelho próximo (NIR)	14
1.4.2 Uso da espectroscopia NIR no controle de qualidade de gases combustíveis	15
1.5 Quimiometria.....	16
1.5.1 Métodos de reconhecimento de padrões e classificação	17
1.5.2 Análise hierárquica de agrupamentos (HCA)	18
1.5.3 Análise de componentes principais (PCA)	21
1.5.4 Análise discriminante linear (LDA)	21
1.5.5 Modelagem independente e flexível por analogia de classes (SIMCA)	23
1.6 Triagem de amostras.....	25
1.7 Objetivos	26
1.7.1 Geral	26
1.7.2 Específico	26
CAPÍTULO 2	27
2.EXPERIMENTAL.....	28
2.1 Amostras e padrões.....	28

SUMÁRIO

2.1.1 Aquisição das amostras e padrões	28
2.1.2 Divisão dos conjuntos de amostras	28
2.2 Equipamentos	29
2.2.1 Células de análise gasosa	30
2.2.2 Recipientes coletores de GNV	32
2.2.3 Sistema de injeção de amostra gasosa	34
2.3 Aquisições dos espectros NIR	36
2.4 Parâmetros cromatográficos	37
2.5 Tratamentos quimiométricos	37
CAPÍTULO 3	38
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
3.1 Otimizações da metodologia de análise	39
3.1.1 Avaliação das células de análise gasosa	39
3.1.3 Estudo da pressão da amostra na análise espectrométrica	41
3.1.4 Estudo da variação do número de varreduras na análise NIR	42
3.1.5. Estudo da resolução utilizada nas análises NIR	46
3.2 Seleção da região espectral de trabalho	49
3.3 Atribuições das bandas espectrais	50
3.4 Pré-processamento dos dados	52
3.5 Aplicação da HCA	52
3.6 Aplicação da PCA	54
3.7 Modelagem e classificação SIMCA	56
3.7.1 Validação do modelo SIMCA	58
3.7.2 Uso do modelo SIMCA para análise de triagem	63
3.8 Construção do modelo SPA-LDA	65
3.8.1 Uso do modelo SPA-LDA para análise de triagem	68
3.9 Construção do modelo SPA-SIMCA	68
3.9.1 Uso do modelo SPA-SIMCA para análise de triagem	69
3.10 Comparação entre os modelos SIMCA, SPA-LDA e SPA-SIMCA	70

SUMÁRIO

CAPÍTULO 4	72
4. CONCLUSÕES	73
4.1 Propostas para continuidade do trabalho	74
REFERÊNCIAS	75

Figura 1.1	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 (GALE e TOTEMEIER, 2004)	11
Figura 1.2	Região do Infravermelho no espectro eletromagnético. Fonte: modificado de (VOLMER, 2001)	13
Figura 1.3	Absorção no infravermelho. Fonte: modificado de (VOLMER, 2001)	13
Figura 1.4	Dendrograma horizontal. Fonte: modificado de (BRERETON <i>et al</i> , 1998)	19
Figura 1.5	Maneiras de calcular as distâncias entre os dados do <i>Cluster</i> (a) <i>Single Linkage</i> , (b) <i>Complete Linkage</i> e (c) <i>Average Linkage</i> . Fonte: modificado de (BRERETON <i>et al</i> , 1998)	20
Figura 1.6	Representação das classes de amostras para o <i>SIMCA</i> . Fonte: modificado de (BRERETON <i>et al</i> , 1998)	24
Figura 2.1	Fotografias do (a) Espectrômetro FTIR e do (b) Cromatógrafo Gasoso	29
Figura 2.2	Fotografias dos principais equipamentos usados para manipulação de gases: (a) Mangueira flexível de alta pressão (Inox); (b) Adaptador para transferência de GLP; (c) Recipiente de amostragem de GNV; (d) Adaptador para transferência de GNV; (e) Regulador de pressão; (f) Sistema de injeção de amostra; (g) Fluxômetro; (h) Sistema de análise em linha com dois instrumentos (<i>NIR</i> e <i>CG</i>)	30
Figura 2.3	Fotografia da célula de fluxo comercial	31
Figura 2.4	Fotografia e esquema gráfico com as dimensões da célula de acrílico	31

Figura 2.5	Fotografia e esquema gráfico com as dimensões da célula de aço inoxidável	32
Figura 2.6	Fotografias e esquema gráfico dos cilindros amostradores para coleta de amostras de GNV	33
Figura 2.7	Sistema de injeção de amostra gasosa para análise <i>NIR</i> e cromatografia. (a) espectrômetro <i>NIR</i> ; (b) célula de medida; (c) suporte do sistema de injeção e (d) cromatógrafo gasoso	34
Figura 2.8	Esquema gráfico detalhado do sistema de injeção de amostras gasosas. (a) suporte do sistema de injeção; (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.	35
Figura 2.9	Diagrama de fluxo do sistema de injeção 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) <i>Loop</i> de amostragem	36
Figura 3.1	Espectros (9300-5000 cm^{-1}) de amostras de gás de isqueiro medidos com célula de fluxo de comercial	39
Figura 3.2	Espectros (9300-5000 cm^{-1}) de amostras de gás de isqueiro medidos com célula de fluxo de acrílico	40
Figura 3.3	Espectros <i>NIR</i> (6300-5300 cm^{-1}) do metano e propano com a pressão da célula de fluxo variando de 0,4 a 11,0 bar	41

Figura 3.4	Gráfico da pressão da célula de medida <i>versus</i> absorvância média da região de 9500 a 5000 cm^{-1} para o GNV, metano, etano e propano	42
Figura 3.5	Gráfico da relação entre a intensidade da absorvância média em função do numero de varreduras utilizadas para registrar os espectros de uma amostra de GNV, analisada nas pressões de 4,0 e 8,0 bar	44
Figura 3.6	Gráfico da relação entre o desvio padrão médio em função do numero de varreduras utilizadas para registrar os espectros de uma amostra de GNV, analisada nas pressões de 4,0 e 8,0 bar	44
Figura 3.7	Gráfico da relação entre o sinal-ruído médio em função do numero de varreduras utilizadas para registrar os espectros de uma amostra de GNV, analisa nas pressões de 4,0 e 8,0 bar	45
Figura 3.8	Perfis espectrais da relação sinal/ruído de acordo com o número de varreduras usado nas análises	45
Figura 3.9	Faixa espectral (6186-6007 cm^{-1}) das análises de GNV, nas resoluções estudadas (0,5; 1,0; 2,0; 4,0 e 16,0 cm^{-1})	46
Figura 3.10	Gráfico da relação entre a intensidade da absorção média em função do valor da resolução utilizada para registrar os espectros de uma amostra de GNV, analisa nas pressões de 4,0 e 8,0 bar	47
Figura 3.11	Gráfico da relação entre o desvio padrão médio em função do valor da resolução utilizada para registrar os espectros de uma amostra de GNV, analisa nas pressões de 4,0 e 8,0 bar	48
Figura 3.12	Gráfico da relação entre o sinal/ruído médio em função do valor da resolução utilizada para registrar os espectros de uma amostra de GNV, analisa nas pressões de 4,0 e 8,0 bar	48

Figura 3.13	Perfis espectrais da relação sinal/ruído para cada variação na resolução da medida espectrométrica (9500-5000 cm ⁻¹)	49
Figura 3.14	Região espectral de trabalho selecionada (9200 a 5200 cm ⁻¹)	50
Figura 3.15	Espectros individuais dos gases metano, etano, propano, GNV e GLP, enquadrados nas regiões específicas para ligações C-H em cada faixa do espectro <i>NIR</i> selecionada	51
Figura 3.16	Dendrograma das amostras de GLP (X) e GNV.(Y) (<i>Simgle linkage / Euclidean distances</i>)	53
Figura 3.17	Dendrogramas individuais para as classes de GNV e GLP com suas respectivas amostras adulteradas (<i>Simgle linkage / Euclidean distances</i>)	54
Figura 3.18	Gráfico dos escores de <i>PC1 versus PC2</i> aplicado ao conjunto das 69 amostras de GNV (vermelho) e GLP (azul).	54
Figura 3.19	Gráfico dos escores de <i>PC1 versus PC2</i> aplicado ao conjunto das amostras de GNV (vermelho) e de GNV – Adulterados (magenta)	55
Figura 3.20	Gráfico dos escores de <i>PC1 versus PC2</i> aplicado ao conjunto das amostras de GLP (azul) e de GLP – Adulterados (magenta)	55
Figura 3.21	Gráfico dos escores de <i>PC1 versus PC2 versus PC3</i> aplicado ao conjunto das amostras de treinamento (vermelho) e teste (magenta) de GNV	57
Figura 3.22	Gráfico dos escores de <i>PC1 versus PC2 versus PC3</i> aplicado ao conjunto das amostras de treinamento (azul) e teste (marrom) de GLP	57

Figura 3.23	Gráfico da variância explicada versus nº de <i>PCs</i> da classe de GLP no conjunto de treinamento (azul) e no conjunto de teste (vermelho)	58
Figura 3.24	Gráfico da variância explicada versus nº de <i>PCs</i> da classe de GNV no conjunto de treinamento (azul) e no conjunto de teste (vermelho)	59
Figura 3.25	Gráfico dos pesos versus variáveis na <i>PC</i> (1-5) (azul, vermelho, verde, rósea e marrom, respectivamente) na classe de GNV	59
Figura 3.26	Gráfico dos pesos versus variáveis na <i>PC</i> (1-5) (azul, vermelho, verde, rósea e marrom, respectivamente) na classe de GLP	60
Figura 3.27	Perfil dos resíduos das medidas espectrais de todas as amostras de treinamento e validação, em todas as variáveis, à cada <i>PC</i> (1-4,6,10) na classe do GLP	61
Figura 3.28	Perfil dos resíduos das medidas espectrais de todas as amostras de treinamento e validação, em todas as variáveis, à cada <i>PC</i> (1-5,10) na classe do GNV	62
Figura 3.29	Gráfico de $S_i \times H_i$ (95% de confiança) do modelo da classe GNV, construído com 4 <i>PCs</i> . O quadro mostra a ampliação das fronteiras deste modelo.	64
Figura 3.30	Gráfico de $S_i \times H_i$ (95% de confiança) do modelo da classe GLP, construído com 6 <i>PCs</i> . O quadro mostra a ampliação das fronteiras deste modelo.	64
Figura 3.31	Número de variáveis selecionadas pelo <i>SPA</i> versus os valores da função de custo para a classe de GNV	66
Figura 3.32	Número de variáveis selecionadas pelo <i>SPA</i> versus os valores da função de custo para a classe de GLP	66

- Figura 3.33** Região espectral de trabalho (*NIR*) das amostras de GLP (azul), GNV (vermelho), Etano (verde), Metano (rósea) e Propano (marrom) com as variáveis selecionadas para os modelos de GLP (linha tracejada azul) e GNV (linha tracejada vermelha) na ampliação da região do espectros delineado
- Figura 3.34** Gráfico dos escores de *PC1 versus PC2 versus PC3* aplicado ao conjunto das amostras de treinamento (vermelho) e teste (lilás) de GNV **69**
- Figura 3.35** Gráfico dos escores de *PC1 versus PC2 versus PC3* aplicado ao conjunto das amostras de treinamento (azul) e teste (marrom) de GLP **69**

Tabela 1.1	Principais componentes de gases combustíveis	4
Tabela 1.2	Composições aproximadas dos combustíveis gasosos mais comuns, expressos em %(v/v)	4
Tabela 1.3	Parâmetros de qualidade do Gás Natural	10
Tabela 1.4	Parâmetros de qualidade do GLP	12
Tabela 2.1	Divisão do conjunto de amostras pelo algoritmo <i>KS</i>	38
Tabela 2.2	Parâmetros cromatográficos	39
Tabela 3.1	Faixa dos comprimentos de onda (em cm^{-1}) para ligações (C-H) e o tipo de interação por faixa	52
Tabela 3.2	Tabela da composição das amostras de GNV e GLP	59
Tabela 3.3	Erros do modelo validado e erros do modelo proposto pelo <i>Software Unscrambler</i> (*)	66
Tabela 3.4	Erros dos modelos de GNV e GLP elaborado pelo <i>SPA-LDA</i>	71
Tabela 3.5	Erros de classificação das amostras de predição utilizando o modelo validado e o modelo proposto pelo programa <i>The Unscrambler</i>	70
Tabela 3.7	Erros de classificação todos os modelos construídos	70

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
CPT	Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas
FAR	Infravermelho Distante (<i>Far Infrared</i>)
FT-IR	Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier transform Infrared</i>)
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
GNV	Gás Natural Veicular
HCA	Análise de Agrupamento Hierárquico (<i>Hierarchical Cluster Analysis</i>)
IR	Infravermelho (<i>InfraRed</i>)
KS	Kennard-Stone
LDA	Análise Discriminatória Linear (<i>Linear Discriminant analysis</i>)
LDF	Função Discriminante Linear (<i>Linear Discriminant Function</i>)

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<i>LED</i>	Diodo Emissor de Luz (<i>Light Emitting Diodes</i>)
<i>MIR</i>	Infravermelho Médio (<i>Middle Infrared</i>)
<i>NIR</i>	Infravermelho Próximo (<i>Near Infrared</i>)
<i>PC</i>	Componente Principal (<i>Principal Components</i>)
<i>PCA</i>	Análise de Componente Principal (<i>Principal Component Analysis</i>)
<i>PLS</i>	Regressão dos Mínimos Quadrados Parciais (<i>Partial Least Squares Regression</i>)
<i>PMQC</i>	Programa Nacional do Monitoramento de Qualidade de Combustíveis
<i>SIMCA</i>	Modelagem independente e flexível por analogia de classe (<i>Soft Independent Modeling of Class Analogy</i>)
<i>SPA</i>	Algoritmo de Projeções Sucessivas (<i>Successive Projection Algorithm</i>)

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

O gás natural (GN) é uma importante fonte de energia em todo o mundo^[1-2]. Entre as suas principais características, destacam-se o baixo custo de produção e processamento, sua grande eficiência e versatilidade, além de ser considerado um combustível limpo. Em consequência da progressiva conscientização mundial em relação às fontes de energia e o meio ambiente, o uso de combustíveis gasosos nas indústrias e nos transportes vem sendo muito valorizado, fazendo parte de diversas aplicações em nosso dia a dia^[3].

Na área de transportes, o GN é empregado geralmente em ônibus e automóveis, substituindo os combustíveis freqüentemente utilizados, como o óleo diesel, a gasolina e o álcool combustível^[4]. Na indústria, o GN é utilizado como combustível para fornecimento de calor (geração de eletricidade e de força motriz); como matéria-prima na produção de produtos químicos (petroquímicos, fertilizantes) ou como redutor siderúrgico na fabricação de aço^[5]. No comércio, esse gás pode ser usado para cocção, climatização de ambientes e aquecimento da água. Seu uso abrange desde hotéis e restaurantes a hospitais, creches, lavanderias e escolas. Nas residências, o gás natural pode ser usado em sistemas de calefação, fogões, fornos, saunas, aquecedores de piscina, lavadoras e secadoras de roupas, sistemas de refrigeração, lareiras e churrasqueiras^[3,5-6].

A combustão do GN é menos prejudicial ao meio ambiente, sendo por exemplo, 90% menos poluente do que o óleo diesel e a gasolina. Além disso, a substituição das fontes de energia tradicionais como o carvão vegetal e a lenha, pelo uso do GN, leva a uma redução do desmatamento e, principalmente, dos níveis de poluição causados pela emissão dos gases tóxicos provenientes dos combustíveis convencionalmente utilizados^[3,6].

Junto ao aumento do consumo e as necessidades comerciais e de mercado, cresce também a cobrança por melhorias na qualidade dos serviços de fornecimento de GN. Os problemas causados pela falta de qualidade no gás natural provocam vários prejuízos, que vão desde a produção, distribuição, e armazenamento, até chegar ao consumidor final^[7-8].

O controle de qualidade desses gases envolve a quantificação de diversos parâmetros físicos e químicos. A determinação desses parâmetros de qualidade por métodos recomendados pelos órgãos reguladores, geralmente é feita utilizando equipamentos caros e importados. Dentre eles, um dos mais

empregados é o cromatógrafo gasoso, que apresenta um alto custo de operação e manutenção, metodologias laboriosas, amostragem destrutiva e invasiva, além de consumir elevadas quantidades de amostras, padrões e reagentes químicos que muitas vezes são nocivos à saúde dos operadores e ao meio ambiente^[9-11].

Neste trabalho propõe-se a utilização de análise óptica de gás, por espectroscopia de absorção no infravermelho próximo (NIR), aliada a quimiometria, para verificação da qualidade do gás natural veicular (GNV) e do gás liquefeito de petróleo (GLP). Dentre as várias características dessa técnica, podemos citar sua instrumentação simples, robusta e estável. Além disso, emprega-se uma pequena quantidade de padrões e reagentes, contribuindo para uma química limpa, isenta de resíduos prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Este tipo de metodologia permite análises qualitativas e/ou quantitativas de vários parâmetros químicos e físicos, simultaneamente. Essa técnica apresenta um baixo custo operacional e uma alta velocidade analítica. O uso dessa técnica possibilita o acesso a difíceis pontos de coleta e a análise em tempo real (análise *in situ* e *on line*), uma vez que permite a locomoção de sensores nos pontos de coleta^[12].

1.1 Combustíveis gasosos

Nos laboratórios ou mesmo nas indústrias, diversos gases são usados para combustão, alguns na forma pura, outros na forma combinada, de acordo com a necessidade de cada processo. Na **Tabela 1.1** estão listados os principais componentes de misturas que servem como combustíveis^[9].

Alguns gases combustíveis são sinteticamente produzidos, refinados na indústria de 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^[9,13]. Na **Tabela 1.2** são representadas as variações da concentração dos componentes em função das mudanças no poder calorífico dos combustíveis gasosos.

Tabela 1.1. Principais componentes de gases combustíveis

Gases	Fórmula	Densidade (Kgm⁻³)	Calor específico (MJm⁻³)
Oxigênio	O ₂	1.428	-
Nitrogênio atmosférico	N ₂	1.257	-
Ar	-	1.293	-
Dióxido de carbono	CO ₂	1.963	-
Monóxido de Carbono	CO	1.250	12.04
Hidrogênio	H ₂	0.090	12.12
Metano	CH ₄	0.715	37.68
Etano	C ₂ H ₆	1.341	65.52
Propano	C ₃ H ₈	1.966	93.87
Butano	C ₄ H ₁₀	2.503	117.23
Acetileno	C ₂ H ₂	1.161	55.00
Etileno	C ₂ H ₄	1.251	59.08
Propileno	C ₃ H ₆	1.876	87.11
Butileno	C ₄ H ₈	2.501	115.13
Benzeno	C ₆ H ₆	3.483	141.64
Água	H ₂ O	0.804	-
Sulfeto de hidrogênio	H ₂ S	1.521	23.86
Dióxido de enxofre	SO ₂	2.860	-

Fonte: modificado de (GALE e TOTEMEIER, 2004) ^[13]

Tabela 1.2. Composições aproximadas dos combustíveis gasosos mais comuns, expressos em %(v/v)

Componentes	Gás natural	Gás Liquefeito de petróleo - GLP		Produto de refinaria gasosa		
		Propano	Butano	Baixo	Médio	Alto
H ₂	-	-	-	56	22	0.5
CH ₄	86-90	-	-	12	22	22
C ₂ H ₆	2.9-5.3	2	0.5	13	22	24
C ₃ H ₈	0.5-1.3	87	10	13	18	36
C ₄ H ₁₀	0.2-0.3	6	85	2	3	3
C ₂ H ₄	-	2	0.5	1	3	2
C ₃ H ₆	-	2	3	1	7	9
C ₄ H ₈	-	1	1	1	2	2
N ₂	1.2-6.8	-	-	1	1	0.5
Poder calorífico (MJm ⁻³)	37.9-39.2	92.7	111.7	36.5	55.1	72.3

Fonte: modificado de (GALE e TOTEMEIER, 2004) ^[13]

Nas maiores metrópoles mundiais, o metano (CH_4) é o gás canalizado mais utilizado em aplicações domésticas, comerciais e industriais^[9,13]. O propano (C_3H_8) é mais familiar sob a forma líquida em cilindros pressurizados e é usado para fins domésticos. Já butano (C_4H_{10}) é utilizado em misturas com o propano (C_3H_8) para ser utilizado como propelente em aerossóis e como combustível para isqueiros^[3,9,13]. 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^[9]. Tais compostos são extraídos do gás natural como produto da indústria petroquímica^[9].

O gás natural bruto é uma mistura de diversos compostos com concentrações variadas dependendo da localização do reservatório de petróleo e gás natural^[3]. A indústria petroquímica se utiliza do gás natural como matéria-prima para produção de diversos produtos gasosos^[14-16]. No processamento do GN, o gás dióxido de carbono (CO_2) e o gás sulfeto de hidrogênio (H_2S) são removidos por lavagem com líquidos adsorventes. Outros gases como o etano (C_2H_6), etileno (C_2H_4) e outros compostos insaturados são obtidos e purificados por apresentarem demanda industrial e grande valor de mercado^[3,9,14-16].

1.2 Não - conformidade dos combustíveis gasosos

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^[8,17-18].

Existem diversos laboratórios e o Programa Nacional do Monitoramento de Qualidade de Combustíveis (PMQC), que fiscalizam a qualidade de combustíveis líquidos, detectando problemas como a adulteração e não-padronização desses combustíveis. No entanto, para os combustíveis gasosos não existem programas ou laboratórios que realizem um monitoramento da qualidade dos combustíveis gasosos^[19].

A indústria é um dos consumidores que sofre muito com a falta de qualidade desses combustíveis. A variação da composição afeta diretamente o poder calorífico do combustível e conseqüentemente, o resultado da produção e a qualidade do produto final^[20-22].

Os problemas mais comuns em veículos são 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^[20-22].

Poucas instituições estariam preparadas para desenvolver um programa específico de monitoramento de combustíveis gasosos. O Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas (CPT) está trabalhando para implantar as análises de gás natural em seu escopo^[23]. 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.

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^[12, 23-26].

1.3 Controle de qualidade dos combustíveis gasosos

Assim como a maioria dos produtos comercializados, os combustíveis derivados do petróleo necessitam de um rigoroso controle de qualidade. Tal controle deve ser realizado desde a sua produção até o produto final, a fim de garantir a qualidade e segurança no processamento, transporte, distribuição, comercialização e aplicação^[27].

No caso da indústria de gases combustíveis essa preocupação é ainda maior. Existem dificuldades singulares na aplicação de metodologias analíticas e no manuseio de equipamentos de manipulação dos fluxos gasosos^[9].

As propriedades dos gases dificultam os procedimentos analíticos e a manipulação desse tipo de amostra. Dessa forma, as análises ficam cada vez mais caras e dependentes de instrumentos mais sofisticados. Nas indústrias de gases, de uma forma geral, são usadas técnicas como cromatografia,

infravermelho, Raman, reflectância interferométrica, espectrometria de massa, células eletroquímicas, entre outras^[9,10-11].

Os parâmetros essenciais para o controle de qualidade dos combustíveis gasosos são o valor calórico e a concentração de compostos de enxofre, que dependem da composição do gás e de sua finalidade. O valor calórico 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 SO₂, que deve ser o menor possível, por questões ambientais. O valor calórico 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^[9].

O controle da qualidade e fiscalização nas indústrias de combustíveis gasosos se diferencia para cada país. Uma vez que ainda não se regulamentou uma norma global, as normas e procedimentos desenvolvidos nos Estados Unidos e na Inglaterra servem como modelo para outros países^[28].

Uma das diferenças que certamente provocam mudanças na atenção à qualidade dos combustíveis gasosos é a forma que esse produto é comercializado. 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^[29]. No Brasil, a venda de gases combustíveis se baseia no montante, em volume, transportado por gasoduto, vasilhames, depósitos ou qualquer outro tipo de transporte^[28].

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), implantada pelo Decreto nº 2.455, de 14 de janeiro de 1998, é o órgão regulador e fiscalizador das atividades que integram a indústria do petróleo e gás natural e a dos biocombustíveis.

No Brasil os programas de monitoramento de combustíveis líquidos já se encontram bem estabelecidos. Já para os combustíveis gasosos, por se tratar de uma fonte de energia que começou a ser explorada recentemente, os programas de monitoramento ainda se encontram em desenvolvimento. 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^[2,28-29].

1.3.1 Gás natural

O gás natural é um dos combustíveis gasosos mais utilizados no Brasil. A ANP regulamenta todas as partes relacionadas à produção, importação, transporte, comercialização e controle de qualidade do gás natural. Na resolução, nº 16, de 17 de junho de 2008, a ANP estabelece todas as especificações técnicas (**Tabela 1.3**) para o gás natural de origem nacional ou importado a ser comercializado no Brasil.

Tabela 1.3. Parâmetros de qualidade do gás natural

Parâmetro de qualidade	Unidade	Limites		
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste, Sudeste e Sul
Poder calorífico superior	kJ/ m^3	34.000 a 38.400	35.000 a 43.000	
	kWh/m^3	9,47 a 10,67	9,72 a 11,94	
Índice de Wobbe	kJ/m^3	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 ($\text{N}_2 + \text{CO}_2$), máx.	% mol.	18,0	8,0	6,0
CO_2 , máx.	% mol.	3,0		
Enxofre Total, máx.	mg/m^3	70		
Gás Sulfídrico (H_2S), máx.	mg/m^3	10	13	10
Ponto de orvalho de água a 1atm, máx.	$^{\circ}\text{C}$	-39	-39	-45
Ponto de orvalho de hidrocarbonetos a 4,5 MPa, máx.	$^{\circ}\text{C}$	15	15	0
Mercúrio, máx.	$\mu\text{g/m}^3$	anotar		

Em relação ao controle de qualidade, está previsto que o carregador (pessoa jurídica que contrata o transportador para 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 a operar as 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.

1.3.2 Gás liquefeito de petróleo

O gás liquefeito de petróleo 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^[30]. O GLP é caracterizado por sua grande aplicabilidade como combustível, graças à facilidade de armazenamento e transporte a partir do seu engarrafamento em vasilhames (botijões, cilindros ou tanques)^[30].

A mistura de gases liquefeitos, por muito tempo considerado como resíduo de produção, é recuperada no processamento do gás natural e no refino do petróleo. Na prática, a composição do GLP é uma mistura de hidrocarbonetos contendo predominantemente, em percentuais variáveis, propano e butano (e podendo conter ainda propeno e/ou buteno). Se houver uma proporção de propano maior do que a de butano, tem-se um GLP mais "rico", com maior pressão e menor peso. Se ocorrer o inverso, tem-se um GLP mais "pobre", com maior peso e menor pressão^[10, 30-32].

O controle de qualidade desse combustível no Brasil é baseado na Resolução da ANP, nº18, de 2004 e na regulamentação anexa, a qual descreve as especificações técnicas (**Tabela 1.4**) dos parâmetros de qualidade desse produto. A resolução não define claramente os limites das composições, deixando muitas margens para que o controle de qualidade desse combustível não seja tão eficiente.

Semelhantemente ao GNV, o GLP deve ser analisado pelo produtor e 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.

A composição do GLP é ainda mais variável que a do GNV, pois é mais dependente da produção do gás natural e do processamento do petróleo.

Tabela 1.4. Parâmetros de qualidade do GLP

Parâmetros de qualidade	Unid.	Prop. Comer.	But. Comer.	Mist. prop./ but.	Prop. Espec.
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 ₂ S	-	Passa	Passa	Passa	Passa
Corrosividade ao Cobre a 37,8°C 1 hora, máx	-	1	1	1	1
Massa Específica a 20°C	kg/m ³	Anotar	Anotar	Anotar	Anotar
Propano	%vol.	-	-	-	90 (mín)
Propeno	%vol.	-	-	-	5 (máx).
Umidade	-	Passa	-	-	Passa
Água Livre	-	-	Ausente	Ausente	-
Odorização	-	20% LIF			

1.3.3 Métodos de referências

A cromatografia gasosa (CG) ficou consagrada como o principal método para a análise de combustíveis gasosos^[29]. Este método é recomendado pelos principais órgão reguladores como a *ASTM* (*American Society for testing of Materials*), a qual dispõe de diversas normas que utilizam esse método de análise

(D2504, D3612, D1945, D1946, D2163, D2426, D2427, D2505, D2593, D2712, e D4424). Essa técnica é usada principalmente para obter informações sobre os componentes individuais (ou composição) dos combustíveis gasosos^[10,17-18], o que é bastante importante para prever suas características físico-químicas^[17].

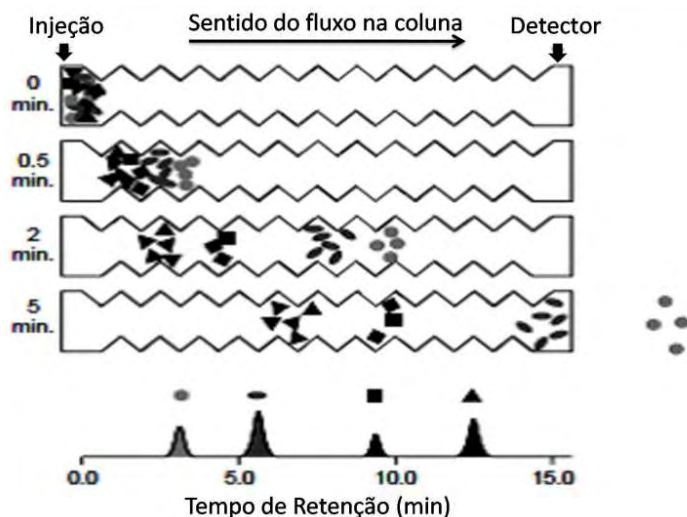


Figura 1.1. Esquema de separação da coluna. As irregularidades nas paredes da coluna simbolizam a resistência química e física da fase estacionária contra o fluxo da mistura de moléculas injetadas. Fonte: modificado de (GALE e TOTEMEIER, 2004)^[29]

A CG permite a separação de diferentes componentes de uma mistura gasosa ou, até mesmo, de amostras líquidas (**Figura 1.1**). 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 preenchida por um material absorvente (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 conseguem se separar e fluir mais facilmente, chegando ao detector cromatográfico. O registro da análise aponta o tempo que os componentes ficaram retidos pela coluna cromatográfica até a sua chegada ao detector^[9,27,33].

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. Muitos instrumentos de CG permitem o acoplamento de outras técnicas ou de outros detectores interligados^[27-29,33].

Uma das limitações da CG é que muitas amostras requerem pré-tratamento antes que sejam injetadas no cromatógrafo. Além disso, o uso dessa técnica exige que a amostra ao ser analisada esteja totalmente vaporizada e homogeneizada no momento da injeção e partição (*split / splitless*) da amostra. Caso contrário, os resultados obtidos terão valores subestimados ou superestimado^[27,29,33].

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 podem variar de 5 minutos até 2 horas de análise^[27,29,33].

1.4 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho (*Infrared Spectroscopy – IR*) é usada principalmente para análise de componentes orgânicos. A avaliação qualitativa desses compostos em uma amostra é determinada pela identificação de características espectroscópicas inerentes às estruturas químicas de seus componentes^[34-37].

Essa técnica também é conhecida como a espectroscopia vibracional, uma vez que os espectros obtidos são derivados de transições entre os níveis de energia vibracional de uma ligação molecular. A região espectral do infravermelho está localizada entre as regiões do visível e microondas, percorrendo uma faixa entre 0,78 e 1000,0 μm no espectro eletromagnético. A região do IR (**Figura 1.2**) pode ser subdividida em relação à distância da região visível, classificado-se em: infravermelho próximo (*NIR - Near Infrared*), infravermelho médio (*MIR - Middle Infrared*) e infravermelho distante (*FAR - Far Infrared*)^[34].

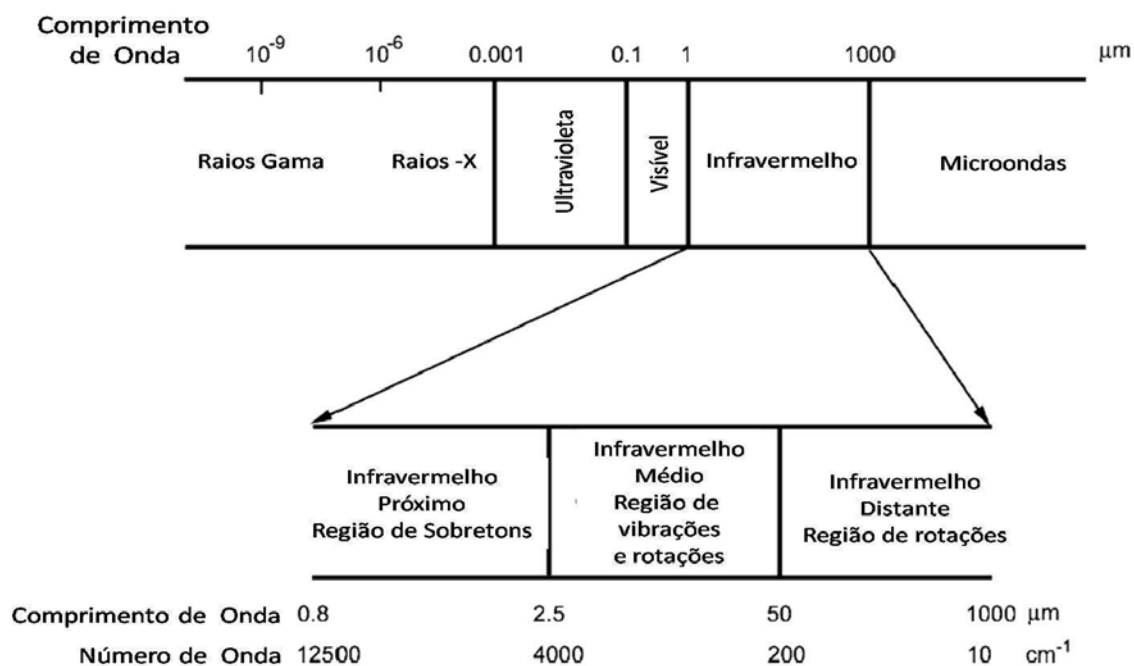


Figura 1.2. Região do Infravermelho no espectro eletromagnético. Fonte: modificado de (VOLMER, 2001)^[35]

Essencialmente, o espectro de infravermelho está associado a transições de um estado de energia vibracional e/ou rotacional para outro estado de maior energia, promovendo movimentos que alteram os comprimentos e ângulos das ligações. As transições estão representadas na **Figura 1.3**, onde $V = 0$ representa o estado vibracional fundamental e $V = 1, 2$ e 3 representam os primeiro, segundo e terceiro estados vibracionais excitados^[40,43].

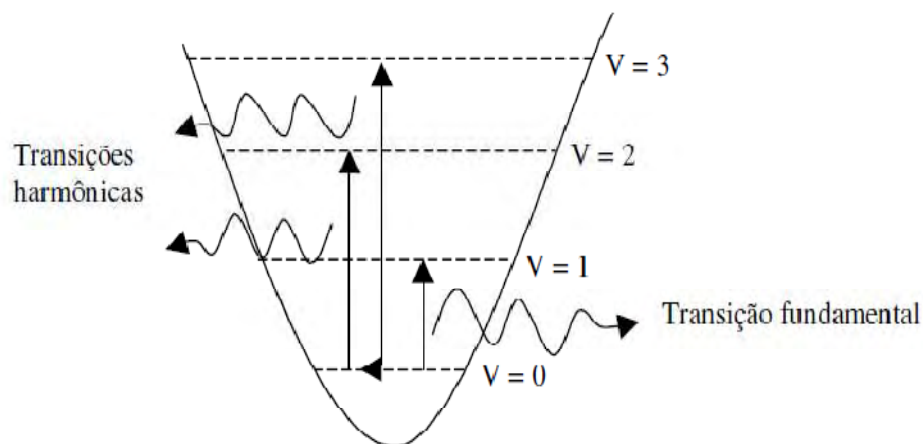


Figura 1.3. Absorção no infravermelho. Fonte: modificado de (VOLMER, 2001)^[35]

Classicamente, para um modo vibracional ser ativo mediante a absorção da radiação infravermelha é necessário que as moléculas sofram variações no momento dipolar durante as vibrações. O momento dipolar é determinado pela magnitude da diferença de carga e da distância entre dois centros de carga. Se a frequência da radiação coincidir exatamente com a frequência vibracional natural da molécula, ocorrerá então, uma transferência de energia efetiva, resultando em uma variação da amplitude da vibração molecular, e na absorção dessa radiação pela molécula^[34-35].

1.4.1 Espectroscopia de infravermelho próximo (*NIR*)

A faixa do espectro eletromagnético que é específica à espectroscopia *NIR* está compreendida entre os comprimentos de onda junto ao infravermelho médio e se estende até a região do visível (0,8 a 2,5 μm).

Durante muito tempo, a espectroscopia *NIR* não era usada como técnica analítica por causa da dificuldade na interpretação espectral advinda da complexidade das informações (sobretons e bandas de combinação de níveis vibracionais de energia), grandes sobreposições e fracas bandas de absorção^[36]. Além disso, os espectros *NIR* se correlacionam 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*.

Os estudos e aplicações analíticas baseadas na espectroscopia *NIR* tiveram início em 1950, mas 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. Os métodos analíticos baseados na espectroscopia *NIR* refletem suas características mais importantes, tais como: rapidez das medidas; análises não-destrutivas e não-invasivas; é adequado para aplicações em linha de produção; tem aplicabilidade quase universal e mínimas exigências com a preparação da amostra^[12,36].

A espectrometria *NIR* é auxiliada pela quimiometria nas mais variadas situações, como no pré-processamento dos dados ou valores espectrais, planejamento e otimização de experimentos^[37-38], processamento de

sinais^[39-40], seleção de variáveis e amostras^[41-44], calibração multivariada^[42-44], reconhecimento de padrões^[45] e classificação de amostras^[46-48].

1.4.2 Uso da espectroscopia *NIR* no controle de qualidade de gases combustíveis

O *NIR* se tornou popular em todas as áreas da ciência e se desenvolve de forma versátil em diversas aplicações com na agricultura, produtos farmacêuticos, controle de processos e etc. Mesmo com todos os desenvolvimentos nas ciências, o uso do *NIR* para análise de gases ainda é limitado. Alguns trabalhos de análise de gases ambientais foram feitos utilizando a região do infravermelho médio (*MIR*), principalmente porque o *MIR* consegue ter de 10 a 100 vezes mais absorvidade e maior seletividade que o *NIR*^[12,36].

Existem poucos trabalhos científicos que enfatizam a análise de gases combustíveis utilizando esta técnica. 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^[49]. No Brasil, um trabalho recente propõe a calibração de compostos majoritários de gás natural utilizando células de múltiplas reflexões de aproximadamente um metro de caminho ótico, utilizando filtro ótico-acústico sintonizável (*AOTF - Acousto-Optical Tunable Filter*) para construção de fotômetros de medidas para gás natural^[50].

Recentemente, Makhoukhi e colaboradores^[51] 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 a técnica *MIR*.

No entanto, eventuais aplicações práticas usando a espectrometria *NIR* provocaram importantes impactos no monitoramento de gases. Um exemplo disso são as tentativas de monitoramento de gases ambientais como monóxido e dióxido de carbono^[52], metano e vapores de água^[53], usando *LEDs* (*Light emitting diode*) em sistemas de fibras ópticas para determinações de suas concentrações ou como sensores de vazamento de gás natural em gasoduto de transporte^[12,24].

Outro trabalho importante, dentro deste contexto, foi proposto em 2001 por ZHOU e BRONW^[25], onde foi elaborado uma biblioteca de 100 espectros de substâncias gasosas em 17 misturas de dois, três ou quatro componentes, utilizando uma célula de múltipla reflexão de aproximadamente 20 metros de caminho ótico variável, somando 1024 varreduras numa mesma amostra.

Um trabalho publicado em 2008 na *Advances in Space Research*^[54] 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 da terra provocadas por microexudações de hidrocarbonetos que se relacionam com possíveis reservatórios de petróleo e gás. Esta idéia foi aplicada na China utilizando sensores no satélite NASA EO-1^[54].

1.5 Quimiometria

De uma maneira geral, a quimiometria pode ser definida como uma subárea da química que utiliza técnicas matemáticas e estatísticas para melhorar as inferências das informações analíticas^[55-58]. O desenvolvimento dessa ferramenta, juntamente com os avanços da tecnologia, determinaram sua potencialidade e a disseminação de aplicações em diferentes ramos da ciência^[59]. A partir daí, o uso da quimiometria foi multiplicado em muitos estudos científicos, como por exemplo, na química ambiental, química dos alimentos, geoquímicos e química forense. Isso estimulou o desenvolvimento de programas e algoritmos para o suporte tecnológico dessas ferramentas^[59].

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^[55,60-61]. Neste tipo de análise são criados modelos matemáticos capazes de medir propriedades e comparar informações, os quais são construídos a partir de dados empíricos. Tais modelos podem se tornar ferramentas rotineiras em laboratórios químicos para resolver problemas analíticos com sucesso^[55].

Como por exemplo:

- Na determinação da concentração de um ou mais compostos;
- Na classificação de amostras;
- Na previsão de uma propriedade físicas ou químicas;

Antes de qualquer manipulação quimiométrica, é necessário realizar um pré-processamento nos dados^[57]. A aplicação das técnicas de pré-processamento pode influenciar os modelos quimiométricos de forma positiva ou negativa^[59]. O objetivo do pré-processamento é remover ou reduzir variações aleatórias e sistemáticas, desvios na linha de base e ruídos instrumentais, a fim de preparar os dados para aplicações de técnicas e algoritmos de modelagem quimiométrica^[57].

Os métodos mais utilizados para pré-processar os valores espectrais de cada amostra são: normalização, ponderação, suavização e correção da linha de base. A normalização é comum quando existem variações sistêmicas 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^[42,58-59].

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^[57,59,60].

As técnicas quimiométricas podem ser agrupadas em três grandes classes: planejamento e otimização experimental, desenvolvimento de modelos de calibração multivariada e construção de modelos de análise exploratória, reconhecimento de padrão e classificação^[57].

1.5.1 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^[59,61-63].

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^[40]. Recentemente, esses métodos estão ganhando crescente interesse em diversos ramos como na classificação de materiais tecnológicos usando dados de infravermelho próximo^[60], análise bioquímica, aplicações médicas e a análise multivariada de imagens^[46].

As técnicas de reconhecimento de padrão podem ser classificadas em supervisionadas e não-supervisionadas^[32,44,60]. As técnicas não-supervisionadas avaliam a existência de agrupamento dos dados sem conhecimento prévio dos membros da classe^[42,46]. Já no reconhecimento de padrões supervisionado existe a necessidade de se identificar os objetos da classe criando um conjunto chamado de treinamento com o objetivo de criar modelos capazes de apontar amostras desconhecidas e classificá-la em um determinado agrupamento de amostras^[57,59].

1.5.2 Análise hierárquica de agrupamentos (HCA)

A HCA (*Hierarchical Cluster Analysis*) analisa os agrupamentos, ou *clusters*, das amostras de forma não-supervisionada, comparando as distâncias entre elas.

O ponto de partida para criação da hierarquia dos agrupamentos é a matriz de similaridade (s). Esta matriz é formada pela medida das distâncias entre todos os pares de pontos do conjunto de dados, que é convertida a valores de similaridades^[60-61], **Equação (1)**.

$$S_{ik} = 1 - \frac{d_{ik}}{d_{max}} \quad (1)$$

Onde, s_{ik} é a medida da similaridade entre duas amostras i e k ; d_{ik} é a medida da distância entre as amostras i e k ; e d_{max} é a distância entre as amostras mais distintas do conjunto de dados, ou seja, aquelas que estão a uma distância maior na classe de estudo.

Os valores de similaridade variam de 0 a 1 e são organizados em uma tabela ou matriz simétrica. Quanto maior os valores de similaridade, mais

próximos estarão os dois pontos no cálculo. Dessa forma, esses dois pontos são combinados, originando um novo dado no conjunto que é a média das duas amostras mais próximas. Depois disso, os dados iniciais são removidos da matriz de similaridade e calculam-se novamente os valores de similaridade para o restante do conjunto de dados, inclusive com o valor gerado inicialmente. Esse procedimento é repetido até que todas as amostras estejam ligadas. Uma representação dessa classificação é chamada de dendrograma (**Figura 1.4**). Este gráfico é uma representação visual das relações entre as amostras resultante dos cálculos de similaridade. A interpretação desse gráfico é intuitiva e relacionada com as características esperadas do conjunto de dados^[48,61].

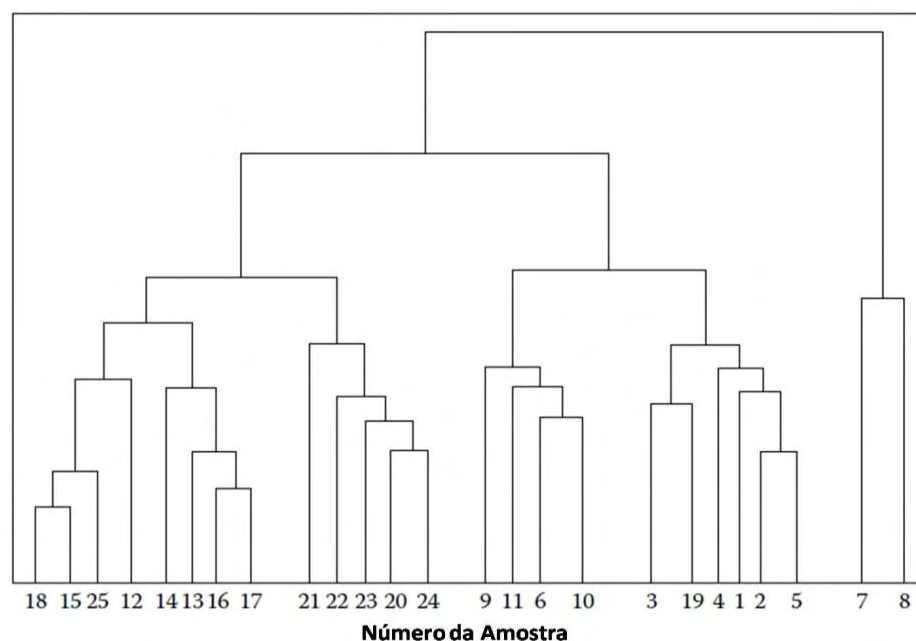


Figura 1.4. Dendrograma horizontal. Fonte: modificado de (BRERETON *et al*, 1998)^[47]

Existem diversas formas de calcular as distâncias interpontos, seja de amostras ou variáveis. Como exemplo, podemos citar a distância de Mahalanobis, distância Euclidiana, distância de Chebychev, coeficiente de correlação de Pearson, etc.

A métrica Euclidiana é a mais usada e considerada a melhor escolha de medida da distância entre pontos ou classes^[51,60]. Isso se deve a possibilidade de usar os dados diretamente nos cálculos, embora essa prática acarrete possíveis erros quando existe uma ponderação das variáveis por causa da diferença de magnitude. Uma solução prática para esse problema é usar o auto-

escalonamento dos dados afim de que todos os elementos contribuam igualmente para os cálculos^[48,60-61].

Além disso, existem diferentes maneiras de calcular as distâncias entre pontos ou amostras a agrupamentos hierárquicos dos dados. Na **Figura 1.5** estão representados alguns métodos de ligação dos dados aos agrupamentos. O método de ligação única (*Single linkage*) mede a proximidade de uma amostra a um agrupamento através da distância entre esta amostra e o ponto mais próximo do *cluster* em questão. O método de ligação completa (*Complete linkage*) avalia a similaridade pela medida da distância do ponto mais distante do agrupamento que ele pertence. No caso da ligação média (*Average linkage*), a proximidade de uma amostra a um determinada classe é medida pelo cálculo da distância entre todos os pares de pontos onde um membro de cada par pertence ao agrupamento^[61].

Antes de escolher um desses métodos é aconselhável observar o conjunto de dados por estas diferentes formas de calcular os agrupamentos, pois, muitas vezes as classes podem estar sobrepostas e confundir ou dificultar o cálculo e a construção dos dendrogramas.

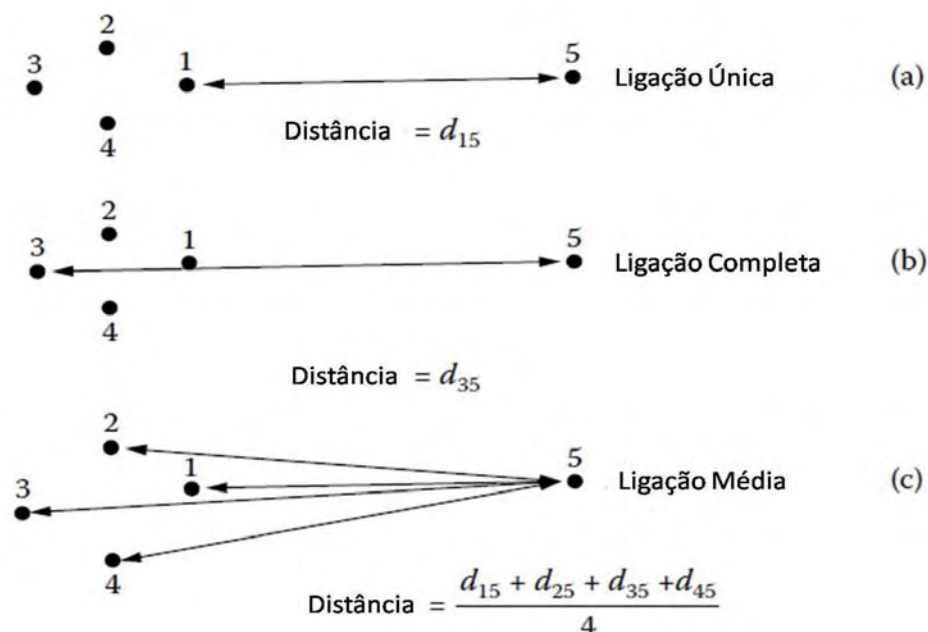


Figura 1.5. Maneiras de calcular as distâncias entre os dados do *Cluster* (a) *Single Linkage*, (b) *Complete Linkage* e (c) *Average Linkage*. Fonte: modificado de (BRERETON et al, 1998)^[57]

1.5.3 Análise de componentes principais (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^[55]. Através da PCA calcula-se um novo sistema de coordenadas dos dados formado por vetores ortogonais chamados de componentes principais (*principal components* - PCs)^[55]. Nas PCs as dimensões mais informativas são utilizadas. Um dos objetivos principais da PCA é eliminar as componentes principais associadas a ruídos, reduzindo a dimensionalidade do problema e minimizando o efeito dos erros da medida^[55,61].

A redução da dimensão dos dados através das PCs é utilizada para:

- Facilitar a visualização de dados multivariados em gráficos de dispersão;
- 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 (*scores*). 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^[48,57-59].

Uma das características da PCA é a sua vulnerabilidade em relação as amostras anômalas (*outliers*). Tais amostras provocam erros nos modelos de reconhecimento de padrões e precisam ser detectadas e removidas da matriz de dados^[57].

1.5.4 Análise discriminante linear (LDA)

A LDA (*Linear Discriminant Analysis*) de Fisher^[65] é um método de reconhecimento de padrão supervisionado muito utilizado em diferentes aplicações^[66-71]. Essencialmente, o LDA busca as direções do espaço

multidimensional que separam os grupos 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 dos grupos. 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^[55-60].

Assim com 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^[46,60,65].

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^[46,60,65].

A partir dessa problemática da classificação pelos modelos *LDA* em conjuntos de dados com muitas variáveis, foi proposto^[40,46] e usado em alguns trabalhos^[48,72-75] uma junção da seleção de variáveis do Algoritmo de Projeções Sucessivas (*SPA: Successive Projections Algorithm*) com a habilidade de classificação da *LDA*^[40].

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^[40].

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 nos conjuntos de dados para garantir a calibração e demonstração da eficiência do modelo através dos erros no conjunto de validação e de teste^[40,46].

O algoritmo *SPA* seleciona as melhores variáveis para classificação, guiado por uma função de custo, **Equação (2)**, 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 (2)**, g_k , é o risco de uma classificação incorreta de uma amostra de validação ($\mathbf{x}_k$), o qual é descrito na **Equação (3)**.

$$G = \frac{1}{Kv} \sum_{k=1}^{Kv} g_k \quad (2)$$

$$g_k = \frac{r^2(x_k, \mu_{Ik})}{\min_{Ij \neq Ik} (x_k, \mu_{Ij})} \quad (3)$$

A **Equação (3)** utiliza o cálculo de Mahalanobis, r , para medir a distância entre o objeto, $\mathbf{x}_k$ e a média de sua classe, μ_{Ik} , ou ao centro da classe errada mais próxima. Idealmente, g_k , deverá ter um valor menor possível, porque dessa forma, o objeto $\mathbf{x}_k$ estará mais próximo de sua classe e mais distante da classe vizinha. A distância de Mahalanobis pode ser calculada pela **Equação (4)**. A média da amostra, μ_{Ik} , e a covariância são calculadas a partir dos conjuntos de dados de calibração.

$$r^2(x_k, \mu_{Ik}) = (x_k - \mu_{Ik}) \sum^{-1} (x_k - \mu_{Ik})^T \quad (4)$$

1.5.5 Modelagem independente e flexível por analogia de classes (*SIMCA*)

O *SIMCA* (*Soft Independent Modeling of Class Analogy*)^[76] é um método de classificação baseado em componentes principais que tem como objetivo principal, descrever dados multivariados diminuindo sua dimensionalidade espacial através das *PCs*, **Figura 1.6**. Esse método de classificação é muito utilizado em diferentes áreas da ciência^[45,77-81].

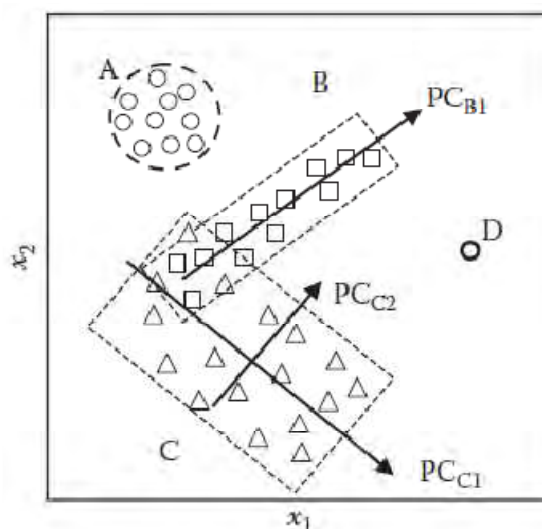


Figura 1.6. Representação das classes de amostras para o SIMCA. Fonte: modificado de (BRERETON *et al*, 1998)^[57]

Uma característica do SIMCA é a aplicação da análise de componentes principais 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 otimizar a diminuição das dimensões em cada grupo e, conseqüentemente, possibilita o seu uso em conjuntos de dados de grandes dimensões, mesmo que este possua poucas amostras^[55,57,61].

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 da amostra a um grupo ou classe. Essa comparação fornece uma medida direta da semelhança de uma amostra a uma classe particular. Para obter dados quantitativos para esta comparação, o SIMCA usa 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 classe para cada amostra^[46,55,57,61].

Existem várias vantagens em usar o SIMCA para classificação de dados. 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* atribuiria uma amostra a dois ou mais grupos^[55,57,61].

1.6 Triagem de amostras

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^[105-106].

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^[82-83].

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^[82-87].

A aplicação de análises do tipo *screening* não é tão simples, pois requer muito cuidado com possíveis erros de decisão. Deste modo, o uso de ferramentas quimiométricas é indispensável para sua aplicação e avaliação^[86-91].

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.

1.7 Objetivos

1.7.1 Geral

Desenvolver uma metodologia de análise de triagem para gás natural veicular e gás liquefeito de petróleo usando espectroscopia do infravermelho próximo e quimiometria, a fim de verificar adulterações ou não-conformidades desses combustíveis.

1.7.2 Específico

- Aquisição de equipamentos de manipulação de gases combustíveis;
- 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 injeção para análise dos gases;
- Estudar parâmetros importantes para o registro dos espectros *NIR*, como o número de varreduras e resolução;
- Aquisição e análise de amostras e padrões;
- Aplicação de diferentes modelos de classificação para análise de triagem da qualidade de combustíveis gasosos (GLP e GNV).

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTAL

2. EXPERIMENTAL

2.1 Amostras e padrões

2.1.1 Aquisição das amostras e padrões

Foram adquiridas 26 amostras de GNV em diversos postos de combustíveis das cidades de João Pessoa (PB), Natal (RN) e Recife (PE). Outras 6 amostras de GNV foram cedidas pela distribuidora de GN na Paraíba (PBGÁS). As 37 amostras de GLP foram cedidas pela empresa *Minasgás* do grupo *SHV Gás Brasil*. Também foram utilizadas três misturas (padrões primários) de gás natural, usadas como amostras de referência (70,0/81,0/90,0% de metano; 3,0/6,0/11,0% de etano; 0,8/1,5/2,5% de propano e 0,4/0,7/1,5% de butano, respectivamente) e três amostras de gases quimicamente puros (metano (99,995%), etano (99,0%) e propano (99,5%)), as quais foram compradas e certificadas pela empresa *LINDE AGA*.

Foi criado um conjunto de amostras adulteradas a partir de amostras originais de GLP e GNV. As adulterações foram feitas por diluição gasosa (de 10 a 50%), utilizado o gás nitrogênio ultra puro (99,999%) como diluente, totalizando 20 amostras adulteradas por diluição; e por adição de propano ou butano na composição das amostras, somando 11 amostras adulteradas por contaminação.

As adulterações foram realizadas por adição seqüencial, com base nas pressões parciais dos componentes da mistura, utilizando o sistema de injeção de amostra descrito na [Seção 2.2.3](#). Depois disso, a mistura adulterada ficou confinada na célula de análise, em repouso por 5 minutos, e em seguida é inicializada a análise espectrométrica e cromatográfica, seqüencialmente.

2.1.2 Divisão dos conjuntos de amostras

Os dados foram divididos em conjuntos de treinamento, teste e predição, utilizando o algoritmo *Kennard-Stone (KS)*. O *KS* que é um método clássico de seleção de amostras de uma matriz de dados. Esse algoritmo foi aplicado separadamente nos conjuntos de amostras de GNV e GLP. A [Tabela 2.1](#) mostra o número de amostras selecionadas pelo *KS* para cada combustível gasoso.

Tabela 2.1. Divisão do conjunto de amostras pelo algoritmo *KS*

Tipo de Amostra	Total	Treinamento	Teste	Predição
GLP	37	19	9	9
GNV	32	16	8	8
Padrões	6			6
Adulteradas	31			31

2.2 Equipamentos

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 2.1a**). Para analisar a composição das amostras gasosas, foi utilizado um cromatógrafo gasoso, da marca *Shimadzu*, modelo CG, série 2014 (**Figura 2.1b**).

**Figura 2.1.** Fotografias do (a) Espectrômetro FTIR e do (b) Cromatógrafo Gasoso

Para facilitar a manipulação das amostras foram projetados, construídos e adquiridos, alguns equipamentos específicos (**Figura 2.2**). Todos os dispositivos utilizados são resistentes a pressão e específicos para manipulação de GNV e o GLP. Os equipamentos construídos serão detalhados nas próximas seções.



Figura 2.2. Fotografias dos principais equipamentos usados para manipulação de gases: (a) Mangueira flexível de alta pressão (Inox); (b) Adaptador para transferência de GLP; (c) Recipiente de amostragem de GNV; (d) Adaptador para transferência de GNV; (e) Regulador de pressão; (f) Sistema de injeção de amostra; (g) Fluxômetro; (h) Sistema de análise em linha com dois instrumentos (NIR e CG)

2.2.1 Células de análise gasosa

Durante o desenvolvimento desse trabalho, foram usadas três células de análise gasosa. Inicialmente foi utilizada uma célula de fluxo comercial, de quartzo, com 1 mm de caminho óptico (**Figura 2.3**). Mas, diante das características e limitações desta célula, que será melhor explicado na **seção 3.1.1**, foi confeccionada uma célula de acrílico, com conexões em teflon e caminho óptico de 15 cm (**Figura 2.4**).



Figura 2.3. Fotografia da célula de fluxo comercial

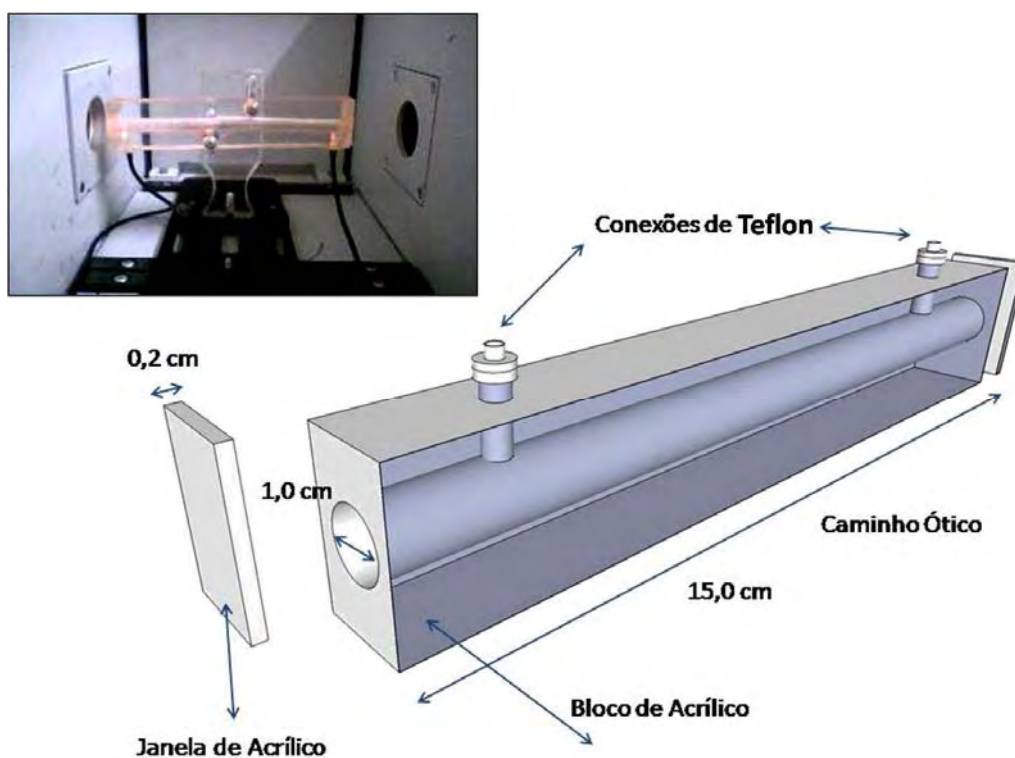


Figura 2.4. Fotografia e esquema gráfico com as dimensões da célula de acrílico

Visando aumentar a segurança e a qualidade dos procedimentos de análise, foi desenvolvida uma nova célula de medida. A célula foi construída com aço inoxidável, conexões rosqueadas e janelas de vidro. Esta célula possui um caminho ótico de 10,0 cm e diâmetro interno de 1,0 cm (**Figura 2.5**). Todas as amostras e padrões foram analisadas utilizando esta célula de medida.

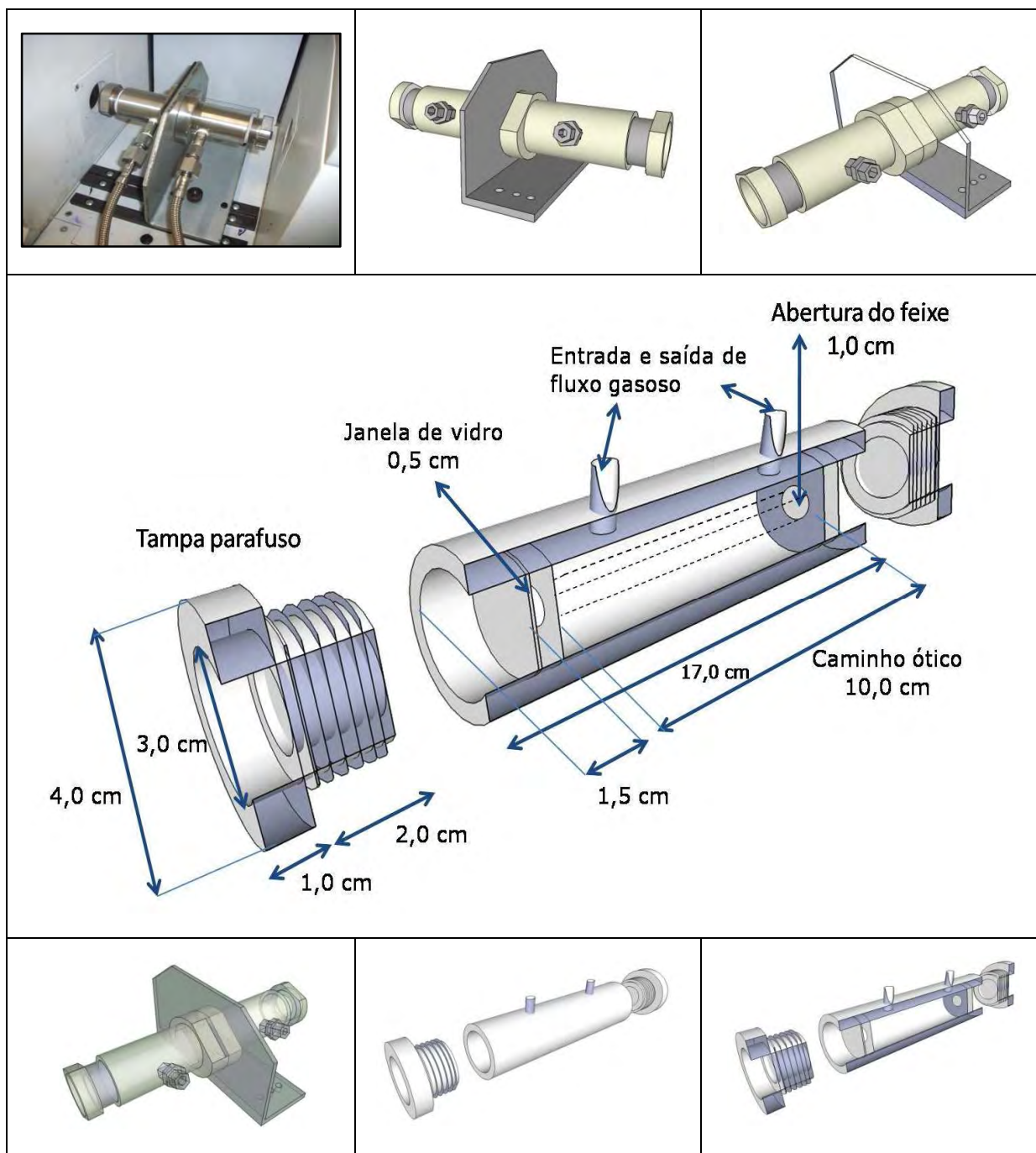


Figura 2.5. Fotografia e esquema gráfico com as dimensões da célula de aço inoxidável

2.2.2 Recipientes coletores de GNV

Para realizar a coleta do GNV em postos de combustíveis da região, foi necessário desenvolver um sistema de amostragem que suportasse a pressão do 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 2.6**. 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.

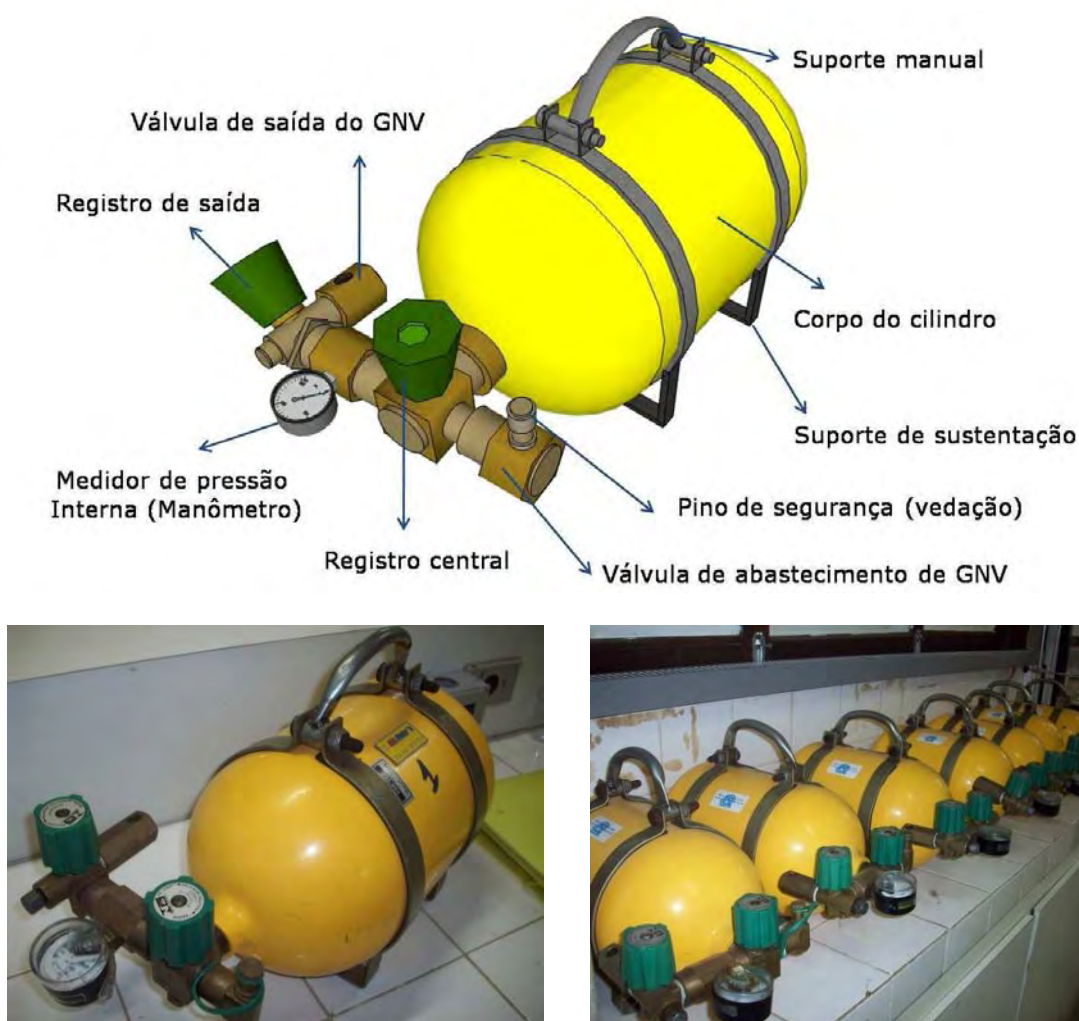


Figura 2.6. Fotografias e esquema gráfico dos cilindros amostradores para coleta de amostras de GNV

2.2.3 Sistema de injeção de amostra gasosa

O sistema de injeção desenvolvido permite análises seqüenciais, no espectrômetro *NIR* e no cromatográfico gasoso, respectivamente (**Figura 2.7**). O sistema de injeção dos gases e a célula de medida foram interligados por mangueiras flexíveis de aço inoxidável. A **Figura 2.8** ilustra os principais componentes do sistema montado.

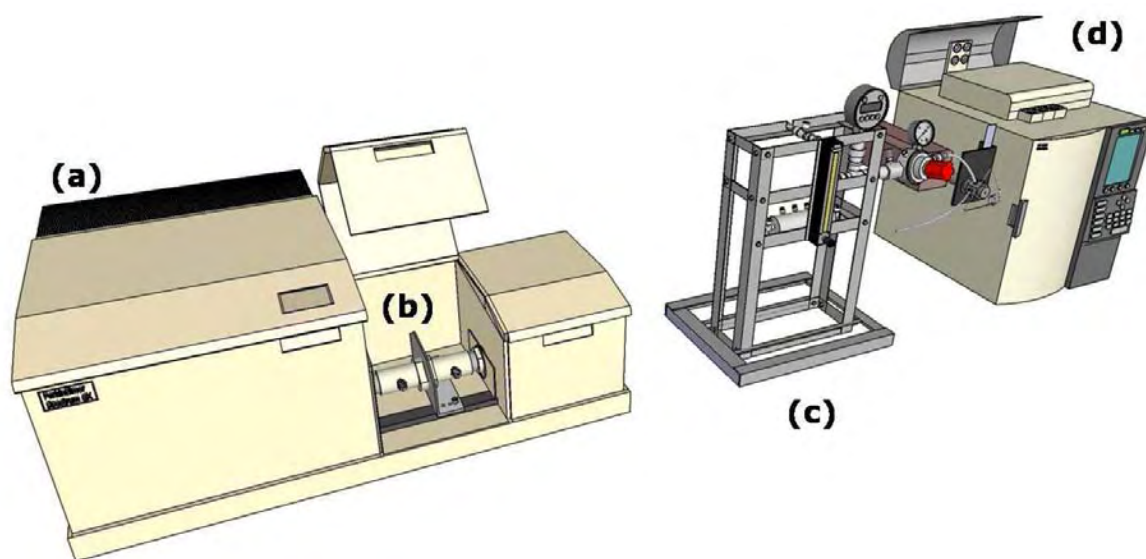


Figura 2.7. Sistema de injeção de amostra gasosa para análise *NIR* e cromatografia. (a) espectrômetro *NIR*; (b) célula de medida; (c) suporte do sistema de injeção e o (d) cromatógrafo gasoso

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.

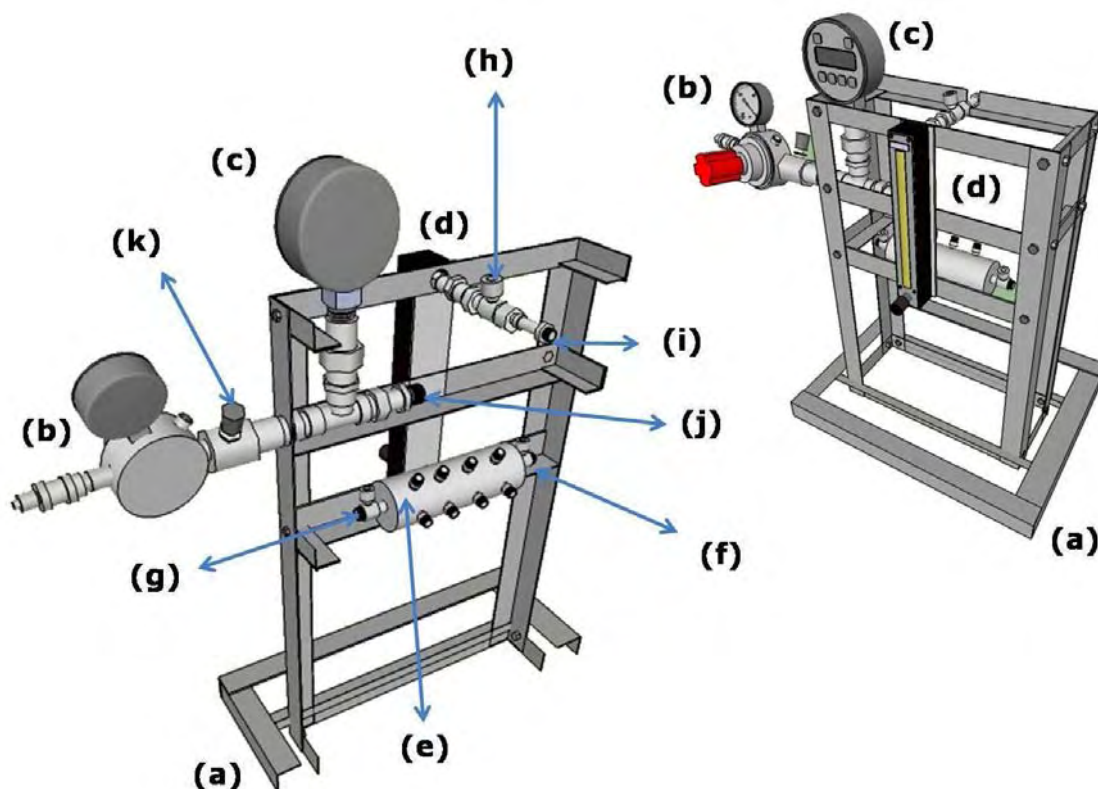


Figura 2.8. Esquema gráfico detalhado do sistema de injeção de amostras gasosas. (a) suporte do sistema de injeção; (b) regulador da pressão de saída para o cromatógrafo; (c) manômetro digital; (d) fluxômetro; (e) confluência de entrada; (f) registro de saída para o exaustor; (g) registro de entrada 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 2.9** está representado o diagrama de fluxo do sistema de injeção 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). 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.

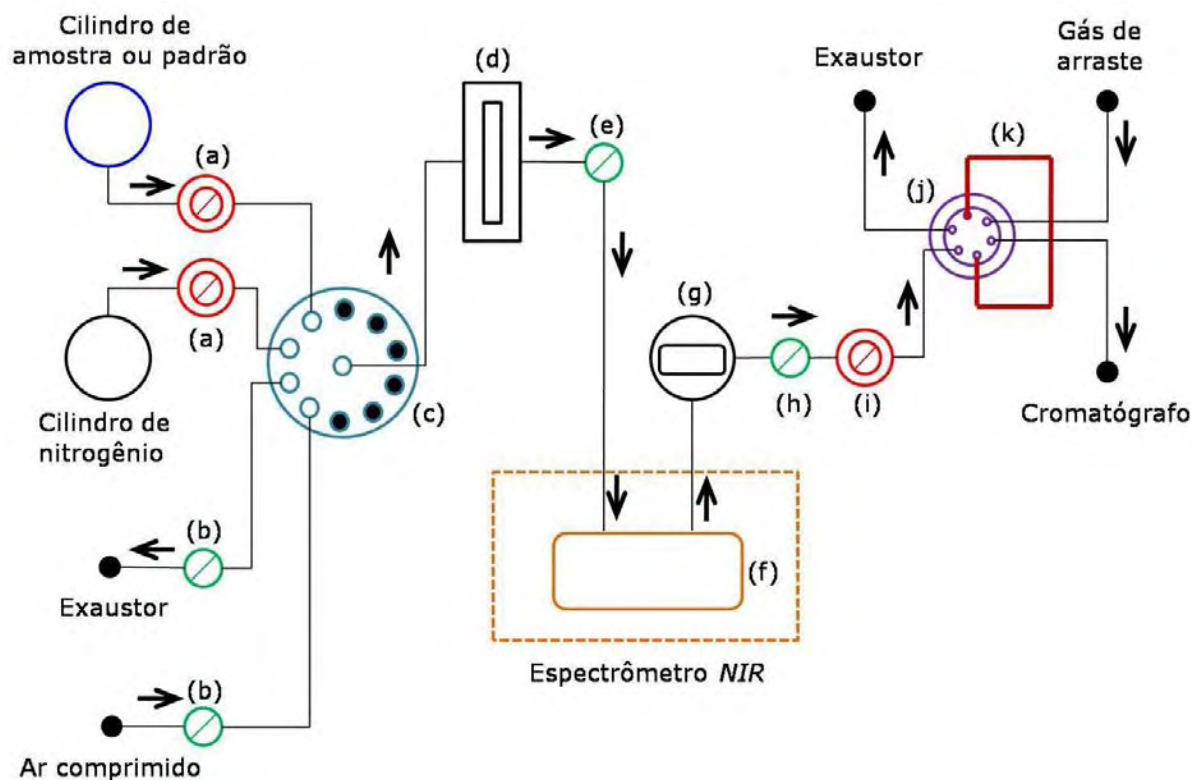


Figura 2.9. Diagrama de fluxo do sistema de injeção de amostras. (a) Reguladores de pressão do fluxo de passagem dos cilindros; (b) válvulas de abertura e fechamento; (c) Confluência dos gases de entrada; (d) fluxômetro; (e) registro de entrada do gás; (f) célula de medida; (g) manômetro digital; (h) registro de saída do gás; (i) regulador de pressão de saída para o cromatógrafo; (j) válvula de injeção automática; (k) Loop de amostragem

2.3 Aquisições dos espectros NIR

Todos os espectros foram registrados na faixa entre 2700 e 15000 cm^{-1} , em intervalos de $0,5\text{ cm}^{-1}$, somando 24600 variáveis. Os espectros foram obtidos a uma temperatura controlada de 21 a 24 °C e a umidade relativa do ar em torno de 50 a 60% . A pressão da amostra dentro da célula de análise foi definida no estudo descrito na [seção 3.1.3](#).

Para escolher a melhor resolução a ser utilizada nas análises, foram testadas as resoluções $0,5$; $1,0$; $2,0$; $4,0$ e $16,0\text{ cm}^{-1}$, acordo com o estudo da [seção 3.1.5](#). A quantidade de varreduras por análise foi avaliada segundo o estudo da [seção 3.1.4](#), onde foram testados diferentes números de varreduras (1 , 8 , 16 , 32 , 64).

2.4 Parâmetros cromatográficos

Foi utilizada uma coluna cromatográfica capilar (*GC-GASPRO*) com 30 metros de comprimento e diâmetro interno de 0,32 mm. A injeção foi realizada no modo *Split*, onde, para cada 100,0 μL de amostra 1,0 μL é direcionado para a coluna. Foi utilizado um detector de ionização por chama, a uma temperatura de 250 °C e o injetor a 240 °C. Todas as análises foram feitas no modo isotérmico, mantida a temperatura da coluna em 90 °C. O tempo de análise total por corrida foi de 10 minutos. Outros parâmetros são apresentados na **Tabela 2.2**.

Tabela 2.2. Parâmetros cromatográficos

Parâmetro	Valor
Pressão (kPa)	59,0
Fluxo total (mL min^{-1})	144,6
Fluxo da coluna (mL min^{-1})	1,40
Velocidade linear (cm s^{-1})	27,3
Fluxo de purga (mL min^{-1})	3,0

2.5 Tratamentos quimiométricos

O pré-processamento dos dados e a construção dos modelos *PCA*, *SIMCA* e *SPA-SIMCA* foram realizados através do pacote computacional *The Unscrambler*® 9.7 (CAMO S.A.). A *HCA* foi desenvolvida através do programa *Statistica*® 6.0, e a aplicação dos algoritmos *KS* e *SPA-LDA* foram realizados utilizando *Matlab*® 6.5 (*The MathWorks Inc.*).

CAPÍTULO 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Otimizações da metodologia de análise

Para otimizar os procedimentos das análises de amostras gasosas, foram necessários alguns estudos e adaptações experimentais na manipulação dos gases.

3.1.1 Avaliação das células de análise gasosa

Inicialmente as amostras gasosas foram analisadas utilizando a própria célula de fluxo do espectrômetro *NIR*. Essas análises foram realizadas para servir de referência na confecção de novas células de análise gasosa. Como a célula de fluxo do espectrômetro *NIR* tem um caminho ótico curto (1,0 mm), e não suportava o aumento da pressão, não foi possível concentrar as amostras gasosas nesta célula.

Para uma análise preliminar, foram utilizadas dez amostras de gás para carga de isqueiros, que é uma mistura de butano e propano. A **Figura 3.1** apresenta os espectros obtidos nas análises dessas amostras. Em nenhuma das regiões observadas, os valores de absorbância foram superiores a 0,024. Isso pode ser explicado pela baixa concentração das amostras na célula de fluxo *NIR*, fazendo com que as medidas tenham baixos valores de absorbâncias.

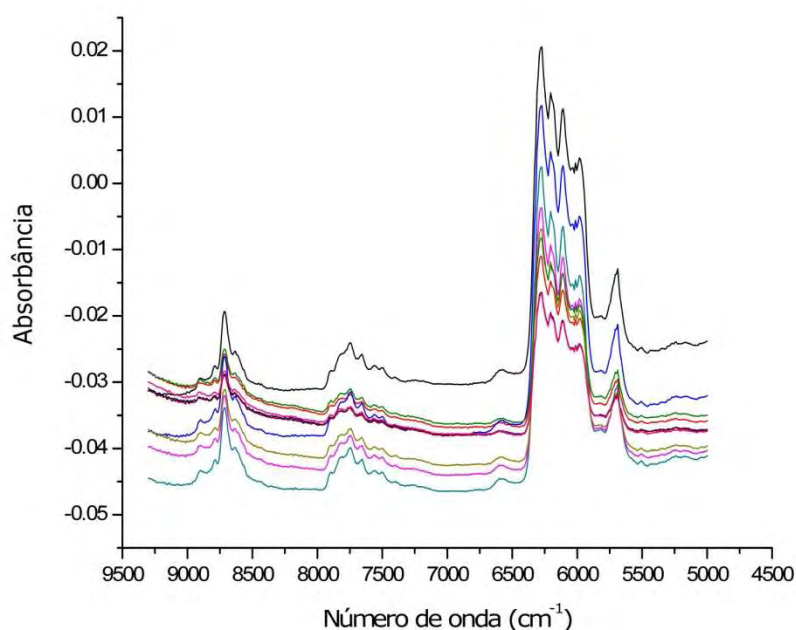


Figura 3.1. Espectros (9300-5000 cm^{-1}) de amostras de gás de isqueiro medidos com célula de fluxo de comercial

As alternativas para elevar a concentração das amostras de gás, na célula de medida, foram o aumento da pressão da análise e o aumento do caminho ótico, com o objetivo de aumentar a densidade de moléculas no percurso ótico.

Para contornar o problema da fragilidade da célula de fluxo comercial, foi desenvolvida, no laboratório, uma célula de fluxo mais resistente, que suportava pressões maiores e com um caminho ótico 150 vezes maior que na célula inicial(**Seção 2.1.1**).

Para a realização das análises com a célula de fluxo desenvolvida foram utilizadas as mesmas amostras de gás (10 amostras diferentes de gás de isqueiro) analisadas com a célula de fluxo comercial.

A **Figura 3.2** apresenta os espectros registrados das amostras analisadas. Com a célula desenvolvida foi possível aumentar a intensidade da absorbância dos espectros *NIR*, chegando até 0,73 de absorbância, na região de maior intensidade. Esses valores de absorbância são aproximadamente 30 vezes maiores que o obtido com a célula comercial.

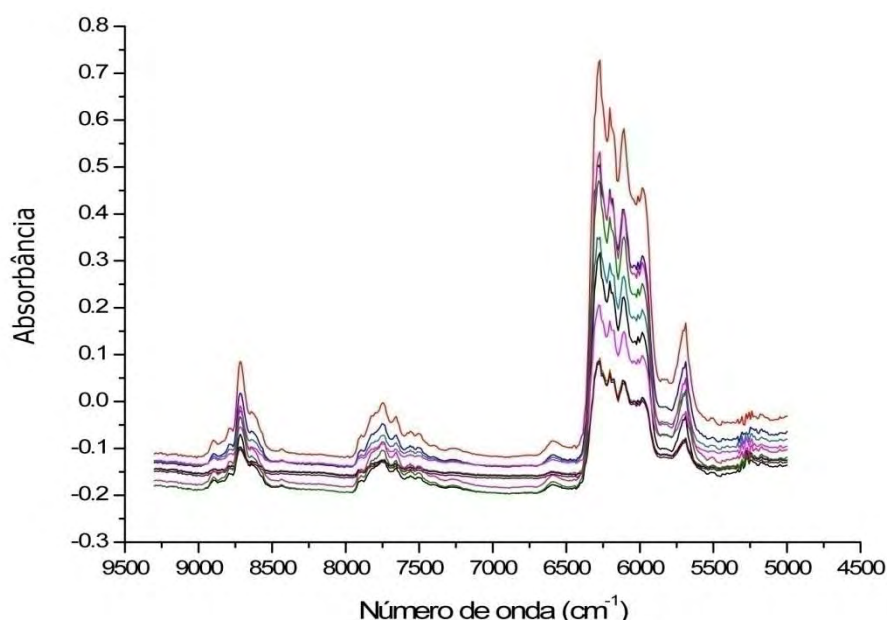


Figura 3.2. Espectros (9300-5000 cm^{-1}) de amostras de gás de isqueiro medidos com célula de fluxo de acrílico

A célula desenvolvida não se mostrou totalmente adequada para a manipulação das amostras gasosas, principalmente pela falta de robustez e vazamentos durante as análises. Para aumentar a segurança nos procedimentos

analíticos e possibilitar uma maior variação de pressão da amostra dentro da célula, foi projetada uma célula de medida gasosa adequada para estas condições de análise (**Seção 2.1.1**). Esta célula foi construída em aço inoxidável e possui um caminho ótico de 10,0 cm e diâmetro interno de 1,0 cm. Entre as vantagens dessa célula, em relação às anteriores, destacam-se a robustez e a segurança no manuseio dos gases.

Através desta célula de análise foi possível variar a pressão da amostra no interior da célula e desenvolver o estudo descrito na **Seção 3.1.3**.

3.1.3 Estudo da pressão da amostra na análise espectrométrica

Um dos parâmetros que se pode modificar para aumentar a concentração da amostra gasosa na célula de medida é a pressão. Idealmente, a pressão está relacionada proporcionalmente a quantidade de matéria num recipiente.

Através da variação de pressão da amostra gasosa, dentro da célula de medida, foi estudada a variação da absorção média de todos os números de onda, numa faixa de 9500-5000 cm^{-1} . A pressão manométrica variou de 0,4 a 11,0 bar, para diferentes gases como o GNV, metano, etano e propano (**Figura 3.3**).

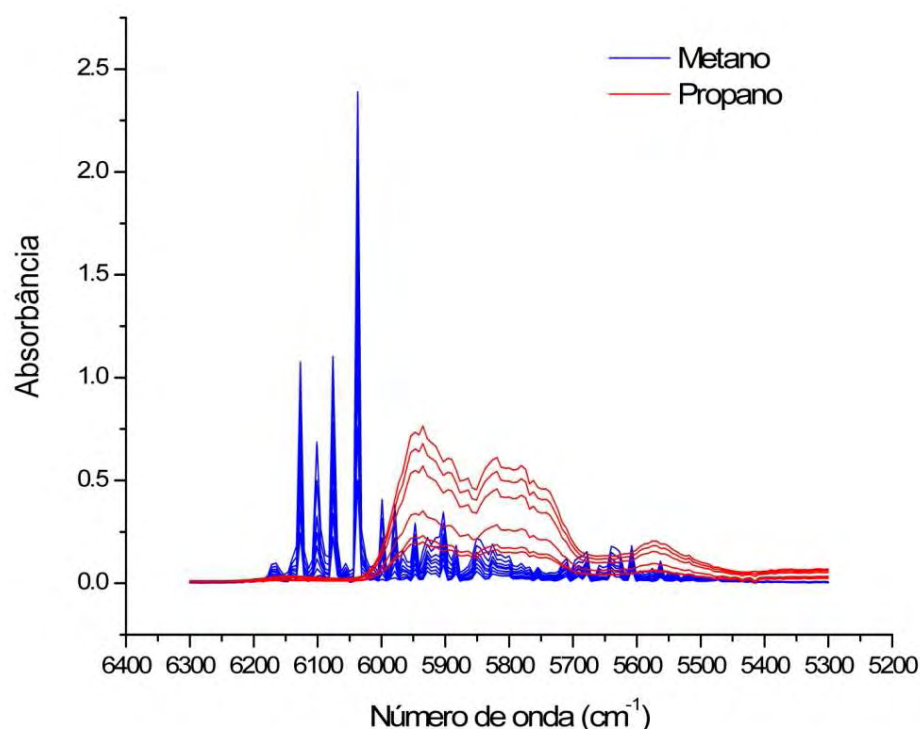


Figura 3.3. Espectros *NIR* (6300-5300 cm^{-1}) do metano e propano com a pressão da célula de fluxo variando de 0,4 a 11,0 bar

Observa-se, na **Figura 3.4**, que o aumento da pressão provoca uma tendência linear na variação do valor da absorção média de todos os números de onda do espectro. Portanto, quanto maior for a pressão de análise, maior será a amplitude do sinal analítico, aumentando a absorbância medida.

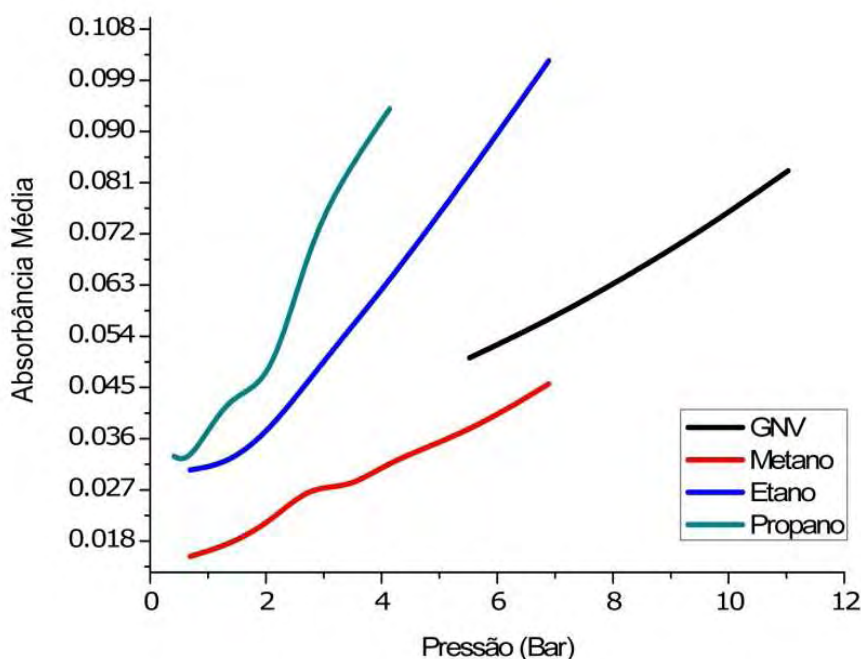


Figura 3.4. Gráfico da pressão da célula de medida *versus* absorbância média da região de 9500 a 5000 cm^{-1} para o GNV, metano, etano e propano

Para evitar possíveis problemas com os picos de alta intensidade de absorção, por causa do aumento da pressão, e pela limitação da pressão nos botijões das amostras de GLP, foi estabelecida uma pressão de 4,0 bar nas análises de todas as amostras e padrões.

3.1.4 Estudo da variação do número de varreduras na análise NIR

Um dos parâmetros ajustáveis na análise espectrométrica é o número de varreduras, ou seja, o número de medidas por análise de uma mesma amostra. Sendo assim, o espectro final de uma análise é a média espectral de todas as repetições, definida pelo número de varreduras. Dessa forma, dependendo do número de varreduras na medida analítica podem-se ter mais ou menos desvios em relação a um valor médio.

Nesse estudo foi verificado a variação no valor da absorbância, desvio padrão e relação sinal-ruído das variáveis espectrais, na faixa de 9500 a 5000 cm^{-1} . Para isso, uma amostra de GNV foi analisada sob as pressões de 4,0 e 8,0 bar, usando diferentes números de varreduras (1, 8, 16, 32, 64). Foram realizadas dez repetições, por análise, para cada número de varredura estudado.

Para ter uma avaliação global da influência do número de varreduras no espectro resultante da análise, foi calculado o espectro médio, a partir das dez medidas realizadas. Depois disso, foi calculada a média da absorbância de todos os números de onda do espectro, para cada número de varredura estudada (**Figura 3.5**). Da mesma forma, o desvio padrão global foi calculado, obtendo a média de todos os desvios padrões, em todos os números de onda (**Figura 3.6**). A relação sinal/ruído foi obtida a partir da divisão da absorbância média pelo desvio padrão, em cada número de onda, e depois a média de todos eles (**Figura 3.7**).

A variação da absorbância, desvio padrão e relação sinal/ruído demonstraram comportamentos esperados. Quando se aumenta o número de varreduras, certamente garante-se que o valor medido está mais próximo do valor verdadeiro da absorbância, ou seja, conseqüentemente, observa-se uma diminuição do desvio padrão e um aumento na relação sinal/ruído.

A escolha do número de varreduras foi baseada na relação entre a velocidade na análise e a qualidade dos espectros obtidos. Pois, como os espectros dessas amostras apresentam picos de absorbância estreitos, podem ocorrer variâncias inexplicáveis nas medidas e comprometer a qualidade dos modelos quimiométricos.

Na **Figura 3.5**, a absorbância média se estabiliza nas dez primeiras varreduras, ocorrendo o mesmo com o desvio padrão (**Figura 3.6**). A média da relação sinal/ruído não se estabiliza (**Figura 3.7**). No entanto, quando avaliamos o perfil espectral da relação sinal/ruído em função do número de varreduras (**Figura 3.8**), observam-se diferenças razoáveis, variando de acordo com o número de varreduras utilizadas para registrar o espectro. Também podemos observar que na faixa de 6250 a 5000 cm^{-1} , a relação sinal/ruído tende a não depender do número de varreduras usadas nas análises.

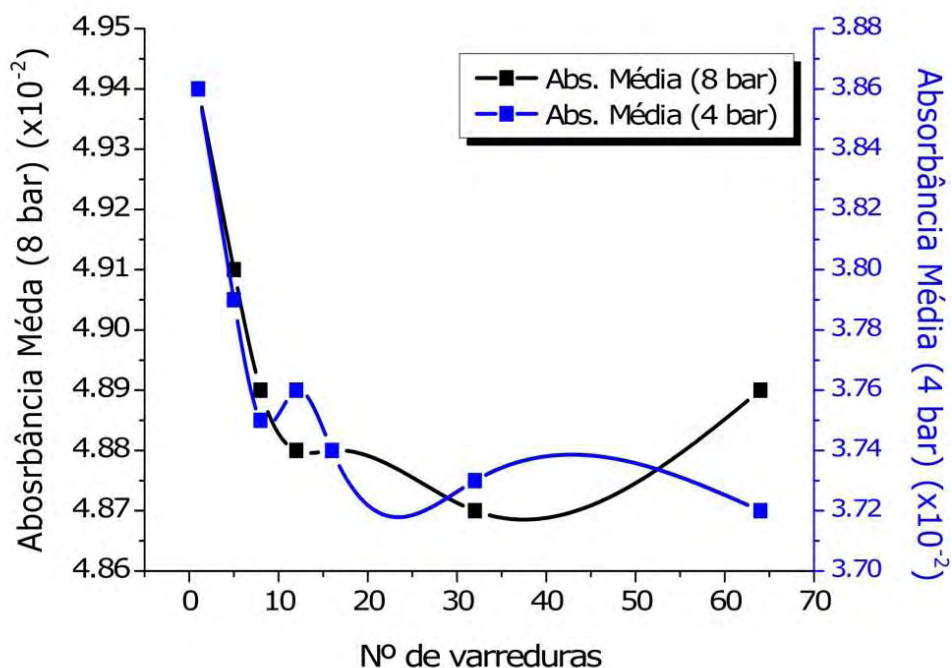


Figura 3.5. Gráfico da relação entre a intensidade da absorbância média em função do número de varreduras utilizadas para registrar os espectros de uma amostra de GNV, analisada nas pressões de 4,0 e 8,0 bar

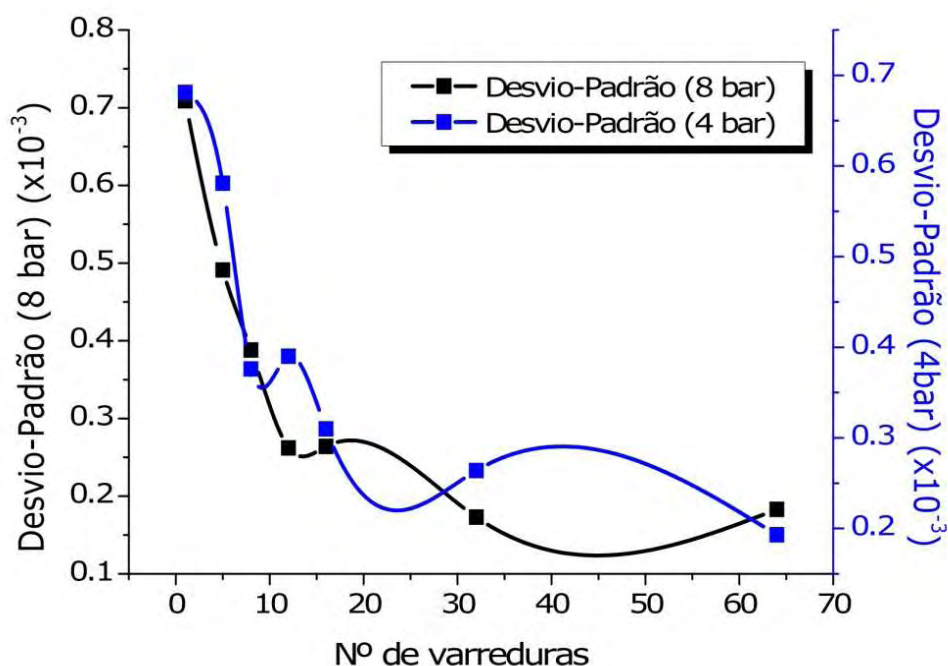


Figura 3.6. Gráfico da relação entre o desvio padrão médio em função do número de varreduras utilizadas para registrar os espectros de uma amostra de GNV, analisada nas pressões de 4,0 e 8,0 bar

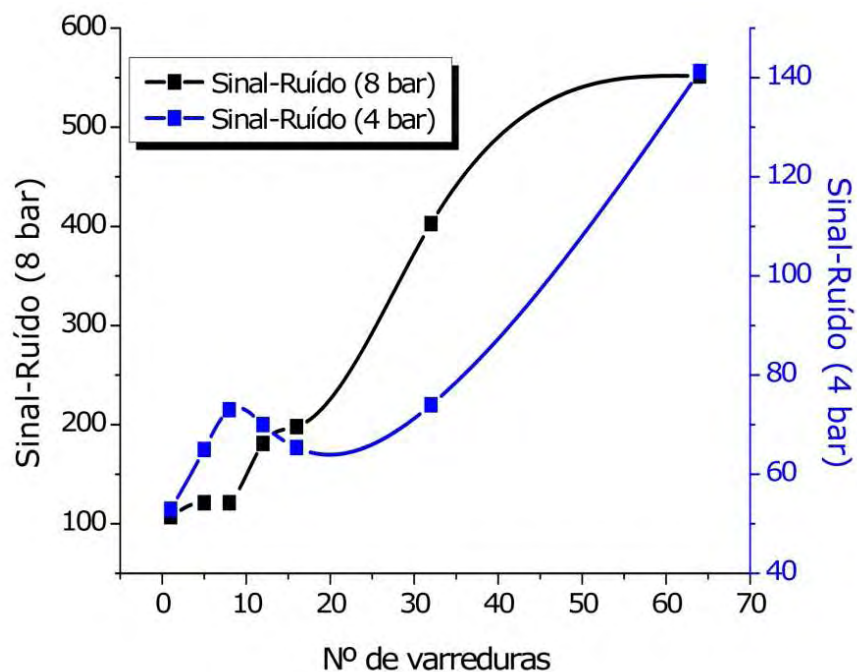


Figura 3.7. Gráfico da relação entre o sinal-ruído médio em função do número de varreduras utilizadas para registrar os espectros de uma amostra de GNV, analisada nas pressões de 4,0 e 8,0 bar

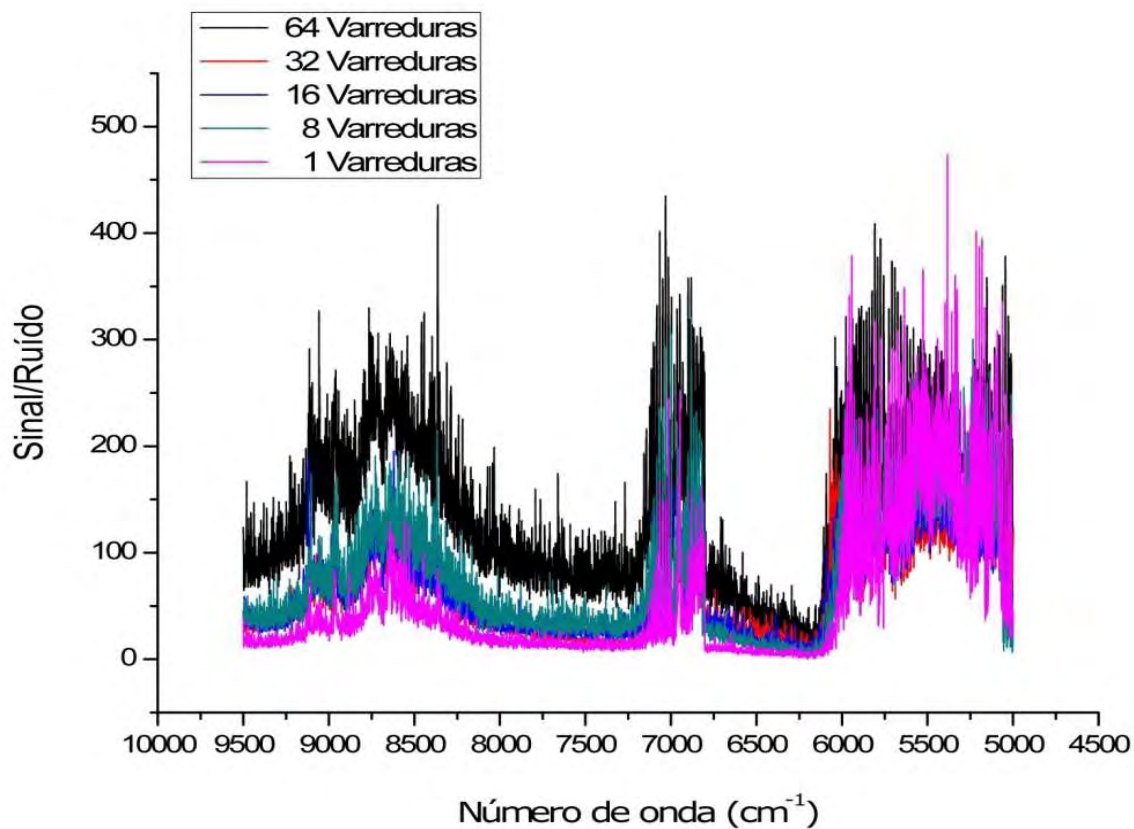


Figura 3.8 Perfis espectrais da relação sinal/ruído de acordo com o número de varreduras usado nas análises

Baseando-se nos gráficos das tendências médias (**Figura 3.5** e **3.6**) e o perfil espectral da relação sinal-ruído (**Figura 3.8**), bem como na velocidade da análise e na qualidade das medidas, escolheu-se registrar os espectros das amostras gasosas com 16 varreduras.

3.1.5. Estudo da resolução utilizada nas análises NIR

Outro parâmetro muito importante, que deve ser pré-definido na análise por espectrometria NIR, é a resolução instrumental. A resolução do espectrômetro NIR determina o nível de detalhamento do espectro, numa determinada faixa espectral, através de um ajuste instrumental nas distâncias entre os pontos de coleta de dados na análise.

O estudo da resolução é importante porque o espectro NIR do GNV e do GLP é formado por pequenas e estreitas bandas de absorção. Elas são facilmente afetadas quando diminuimos o nível de detalhamento do espectro, ou seja, quanto menor a resolução dos picos de absorção NIR, tem-se menos informação espectral de uma determinada amostra (**Figura 3.9**).

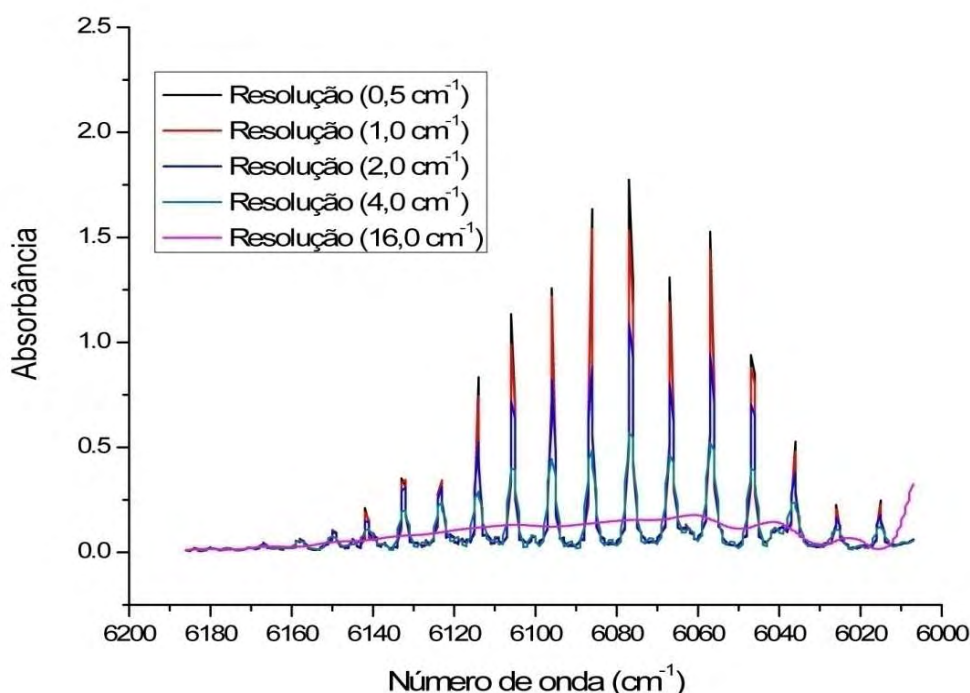


Figura 3.9. Faixa espectral ($6186\text{--}6007 \text{ cm}^{-1}$) das análises de GNV, nas resoluções estudadas ($0,5$; $1,0$; $2,0$; $4,0$ e $16,0 \text{ cm}^{-1}$)

Nesse estudo foram avaliados a absorbância, o desvio padrão e a relação sinal/ruído em função da resolução de análise de uma amostra de GNV entre as

variáveis espectrais numa faixa de 9500 a 5000 cm^{-1} . Para isso, foram registrados dez espectros *NIR* de uma amostra de GNV, utilizando 16 varreduras, sob pressão de 4,0 e 8,0 bar, para cada resolução estudada (0,5; 1,0; 2,0; 4,0).

Na **Figura 3.10** estão representados os resultados da variação da absorbância, o desvio padrão (**Figura 3.11**) e a relação sinal/ruído (**Figura 3.12**), em função da resolução estudada. As tendências encontradas confirmam as expectativas teóricas para esses parâmetros. Ao passo que o desvio padrão e a relação sinal/ruído se estabilizam a partir de uma resolução de 2,0 cm^{-1} (**Figura 3.11** e **3.12**), a absorbância média tem uma tendência de diminuir sua intensidade (**Figura 3.10**). O perfil espectral da relação sinal/ruído em função da resolução da análise (**Figura 3.13**) demonstra que não existe uma tendência determinante em relação à resolução da análise.

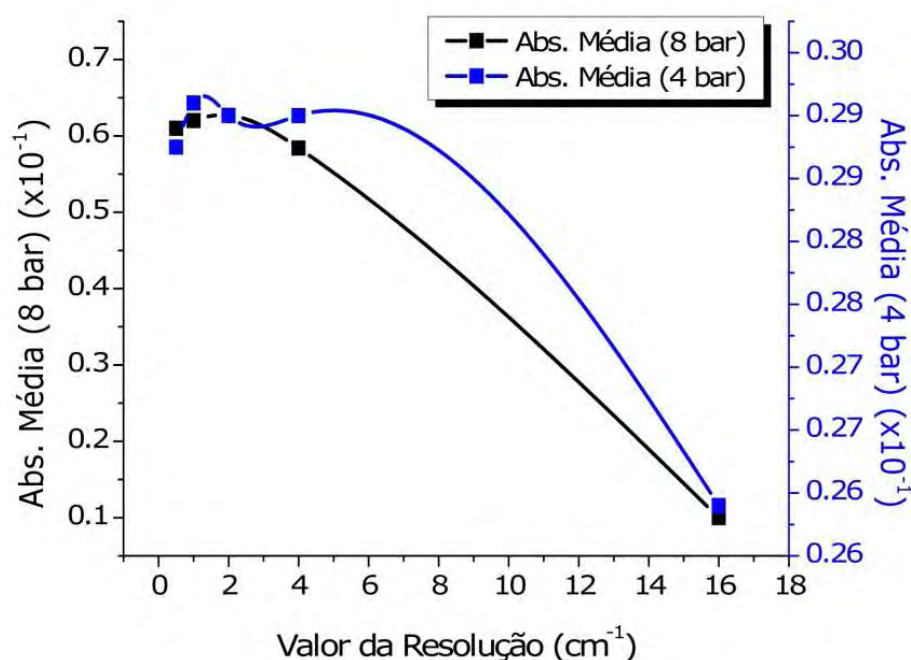


Figura 3.10. Gráfico da relação entre a intensidade da absorção média em função do valor da resolução utilizada para registrar os espectros de uma amostra de GNV, analisada nas pressões de 4,0 e 8,0 bar

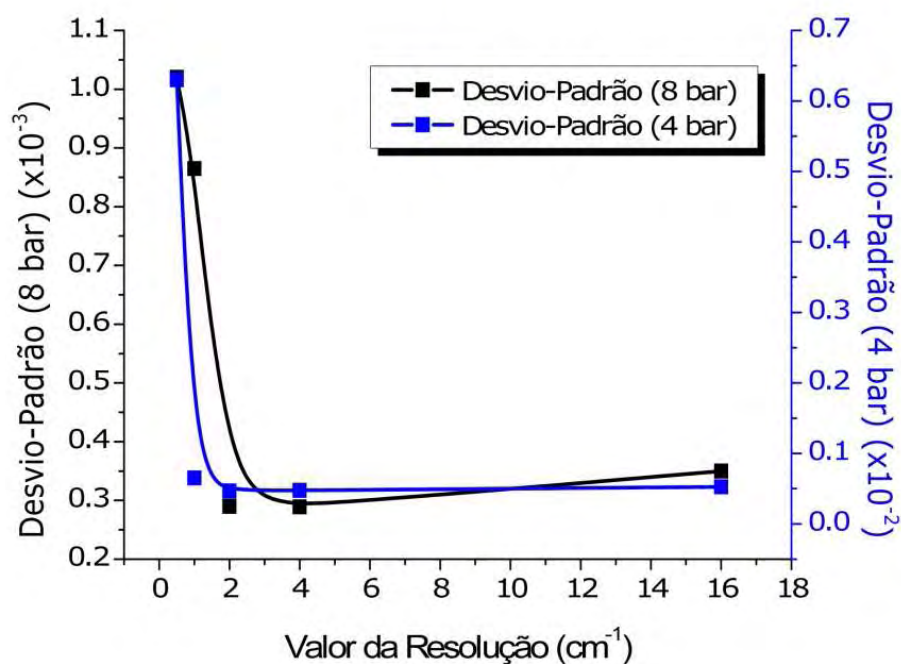


Figura 3.11. Gráfico da relação entre o desvio padrão médio em função do valor da resolução utilizada para registrar os espectros de uma amostra de GNV, analisa nas pressões de 4,0 e 8,0 bar

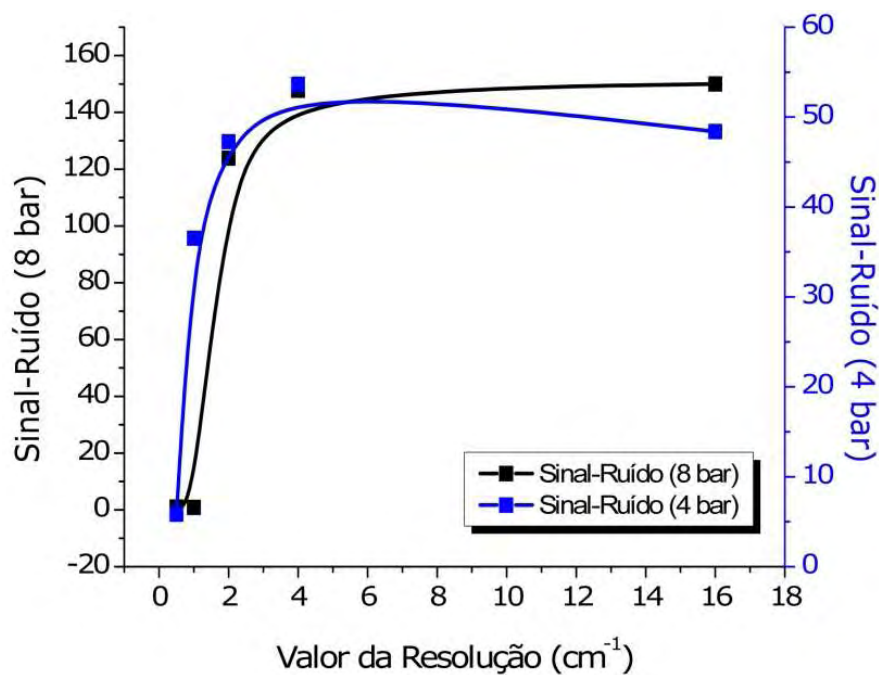


Figura 3.12. Gráfico da relação entre o sinal/ruído médio em função do valor da resolução utilizada para registrar os espectros de uma amostra de GNV, analisa nas pressões de 4,0 e 8,0 bar

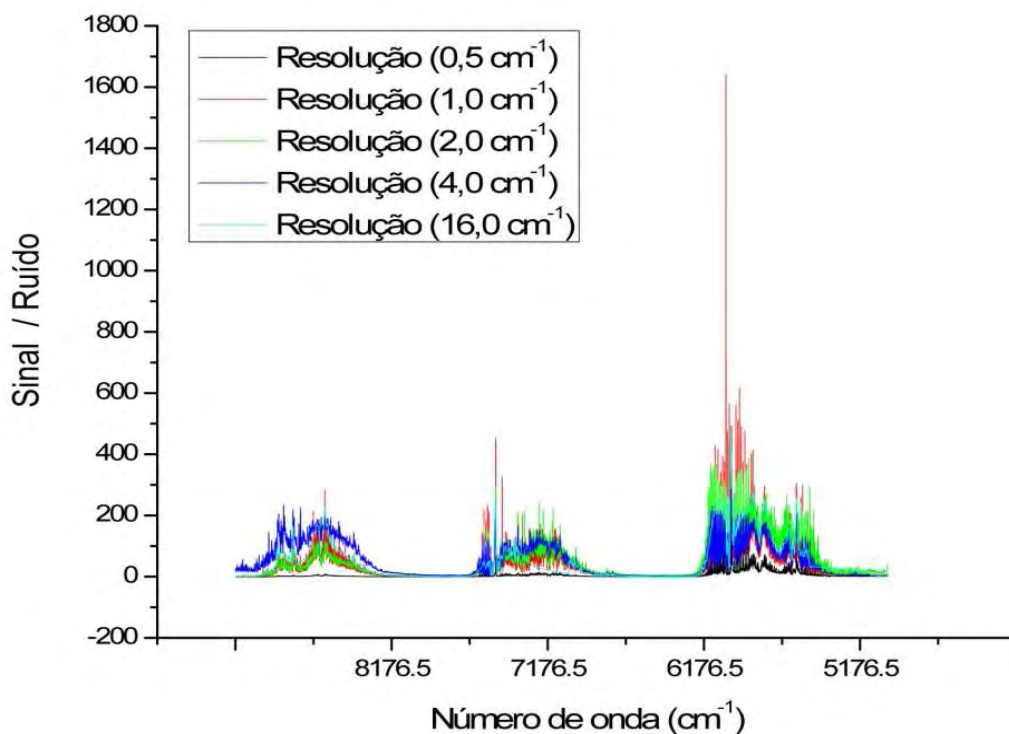


Figura 3.13. Perfis espectrais da relação sinal/ruído para cada variação na resolução da medida espectrométrica (9500-5000 cm^{-1})

Idealmente a resolução escolhida deve ser a que promova a melhor relação sinal/ruído, o que é decorrente de uma alta absorbância e baixos valores de desvios padrões. Quando se utiliza resoluções baixas, ocorrem perdas importantes nas características espectrais. Mas quando se utiliza resoluções altas, podem ocorrer problemas com ruídos instrumentais, visto que, ocorrerá um maior detalhamento do espectro.

Para definir a resolução é importante saber medir os custos e benefícios das análises, para cada resolução. Dependendo da escolha podem-se ter grandes variações no tempo da análise ou provocar erros sistemáticos por fazer o instrumento operar nos limites estabelecidos. Por isso, determinou-se um parâmetro intermediário que conseguisse ganhar qualidade e velocidade de análise. Dessa forma, se escolheu a resolução de 2,0 cm^{-1} .

3.2 Seleção da região espectral de trabalho

Os espectros *NIR* das 106 amostras de combustíveis gasosos foram registrados em toda faixa operacional do espectrômetro (15000 a 2700 cm^{-1}).

Devido às baixas sensibilidades dos sinais obtidos nas regiões acima $9200,0\text{ cm}^{-1}$ e as saturações dos sinais nas regiões abaixo de $5200,0\text{ cm}^{-1}$, estas foram desprezadas. Deste modo, utilizou-se como região espectral de trabalho a faixa de 9200 a 5200 cm^{-1} , conforme mostra a **Figura 3.14**.

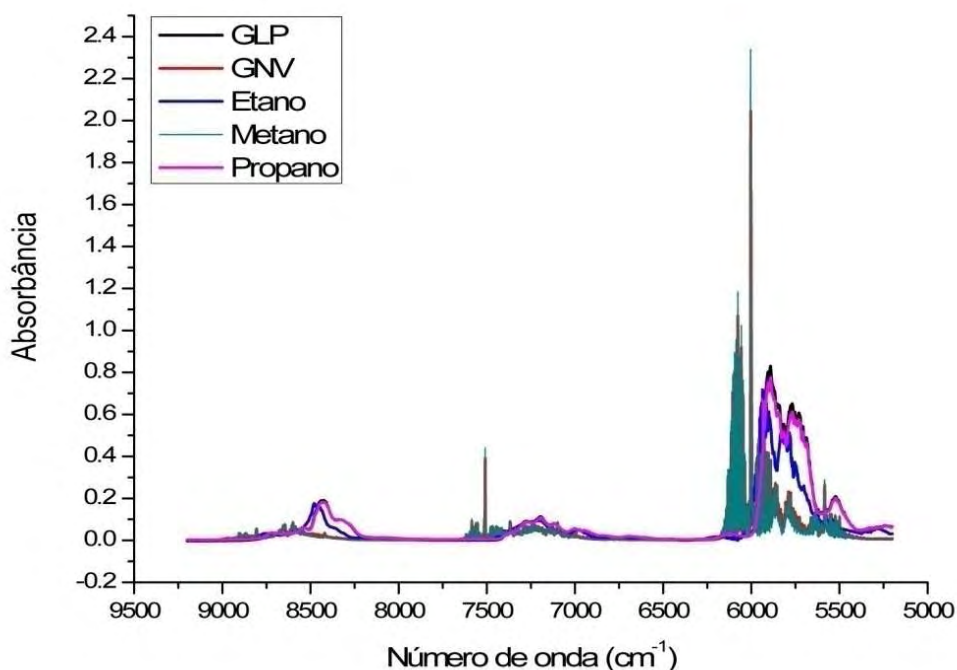


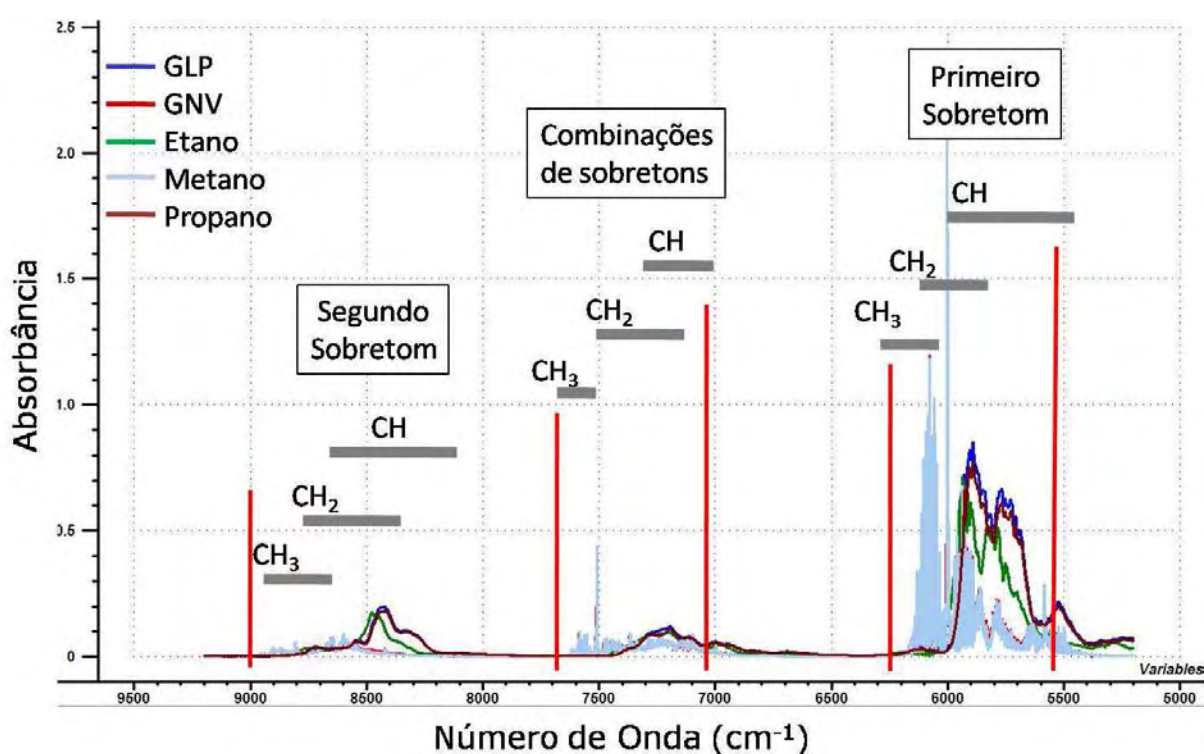
Figura 3.14. Região espectral de trabalho selecionada (9200 a 5200 cm^{-1})

3.3 Atribuições das bandas espectrais

Avaliando os espectros adquiridos pode-se atribuir bandas de absorção molecular características das amostras e padrões. Na **Figura 3.15** estão representados os espectros individuais dos gases puros de metano, etano e propano, além de amostras de GNV e de GLP, enquadrados nas regiões específicas para ligações C-H, de acordo com a **Tabela 3.1**. As três regiões que trazem informação espectral se localizam no primeiro e segundo sobreton e na região de combinação desses sobretons.

Tabela 3.1. Faixa dos comprimentos de onda (em cm^{-1}) para ligações (C-H) e o tipo de interação por faixa

Comprimento de onda (cm^{-1})	Ligações	Faixa (Tipo de interação)
4000 – 4545	C – H	Combinações de vibrações
5555 – 6250	C – H	Primeiro sobretom
7040 – 7690	C – H	Combinações de vibrações
7690 – 9090	C – H	Segundo sobretom

**Figura 3.15.** Espectros individuais dos gases metano, etano, propano, GNV e GLP, enquadrados nas regiões específicas para ligações C-H em cada faixa do espectro NIR selecionada

Embora ocorram muitas sobreposições entre os espectros observados, o que exige o uso de análise multivariada para classificação, é possível identificar detalhes importantes entre eles. Os perfis espectrais do metano puro e o da amostra de GNV são bastante semelhantes, pois o GNV é predominantemente composto por gás metano. Ocorre o mesmo entre os espectros de propano puro e os das amostras de GLP. O espectro do gás etano se diferencia entre os demais espectros na região do primeiro e segundo sobretom, e na região de combinação de sobretons ele se assemelha aos espectros de propano puro e GLP.

Essencialmente, as bandas de absorção de amostras que tenham uma maior proporção de metano na sua composição, como no GNV, são predominantemente mais estreitas que as bandas de absorção das demais amostras.

Tanto nos sobretons como na região de combinação de sobretons, existem sobreposições nas faixas características dos estiramentos e deformações das ligações C-H (CH ; CH_2 ; CH_3). Os espectros de gás metano e GNV têm maiores absorbâncias nas faixas de vibrações do grupo metila $-\text{CH}_3$, o que é inverso para os espectros das amostras de etano, propano e GLP. Por outro lado, esses gases, têm espectros com absorbâncias mais fortes nas regiões vibracionais das ligações CH e CH_2 , pois são moléculas com um número maior de carbonos e modos vibracionais.

3.4 Pré-processamento dos dados

O primeiro pré-processamento realizado nas variáveis foi a remoção de variáveis que pudessem comprometer os modelos quimiométricos que serão elaborados (15000 a 9200 cm^{-1} e de 5200 a 2700 cm^{-1}), como descrito na [Seção 3.2](#). Os dados também foram centrados na média para elaboração dos modelos quimiométricos propostos. Devido ao bom comportamento dos espectros, optou-se por não realizar outro pré-processamento nas amostras ou variáveis, mesmo porque outro pré-processamento, tal como, a suavização, poderia comprometer os seus perfis característicos.

3.5 Aplicação da HCA

Para determinar possíveis formações de agrupamentos (*clusters*) e também observar as similaridades entre as amostras de uma mesma classe, foi aplicada a análise exploratória, não-supervisionada, por *HCA*.

Para isso, foram testados vários métodos de cálculo das distâncias (*Euclidean*, *Manhattan*, *Chebyshev*) e de ligação (*single*, *complete* e *Median linkage*) dos dados aos agrupamentos. O método de cálculo da distância Euclidiana (*Euclidean distances*) e o método simples de ligação (*single linkage*) apresentaram os melhores resultados, os quais foram utilizados para a construção do dendrograma das 69 amostras de GNV e GLP ([Figura 3.16](#)).

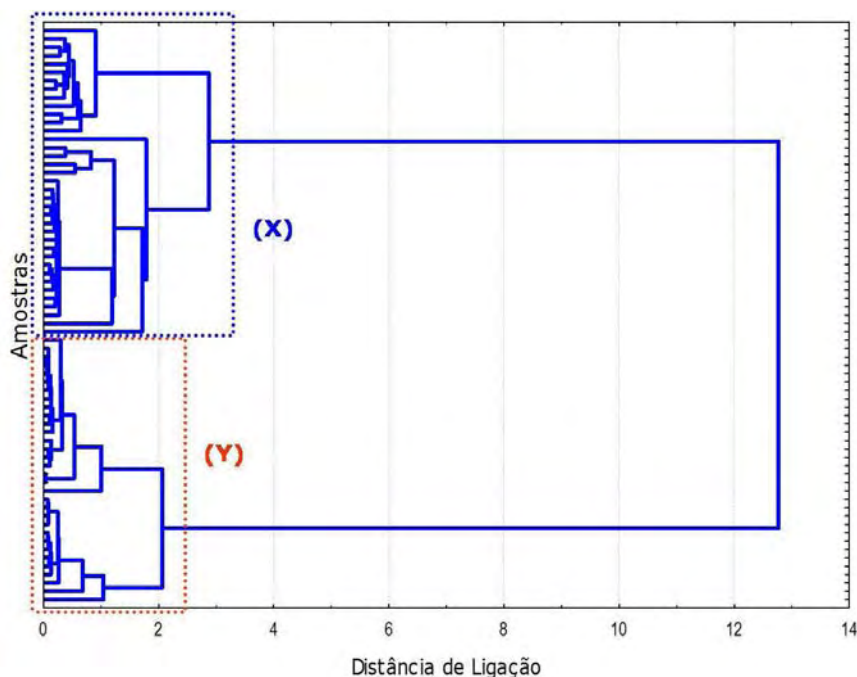


Figura 3.16. Dendrograma das amostras de GLP (X) e GNV.(Y)

Observa-se que a uma distância de aproximadamente 3,0 ocorre a formação de dois agrupamentos bem distintos (GNV **(Y)** e GLP **(X)**). A uma distância aproximada de 2,0 e de 3,0 todas as amostras da classe de GNV e da classe de GLP se ligaram ao seu grupo, respectivamente. Embora, tanto o GNV como no GLP, tenham componentes comuns na suas composições, a análise exploratória através da *HCA* pôde confirmar que cada combustível tem uma classe bem definida.

A **Figura 3.17** mostra os dendrogramas individuais das classes GNV e GLP, com a inclusão das amostras adulteradas, utilizando o mesmo método de cálculo descrito anteriormente. Pode-se observar que as amostras adulteradas são confundidas com as amostras originais das classes de GNV e de GLP. Dessa forma, conclui-se que a *HCA* não é um método adequado para a análise de triagem (*screening*) desses combustíveis gasosos. Pois não foi capaz de distinguir as amostras adulteradas das amostras não-adulteradas.

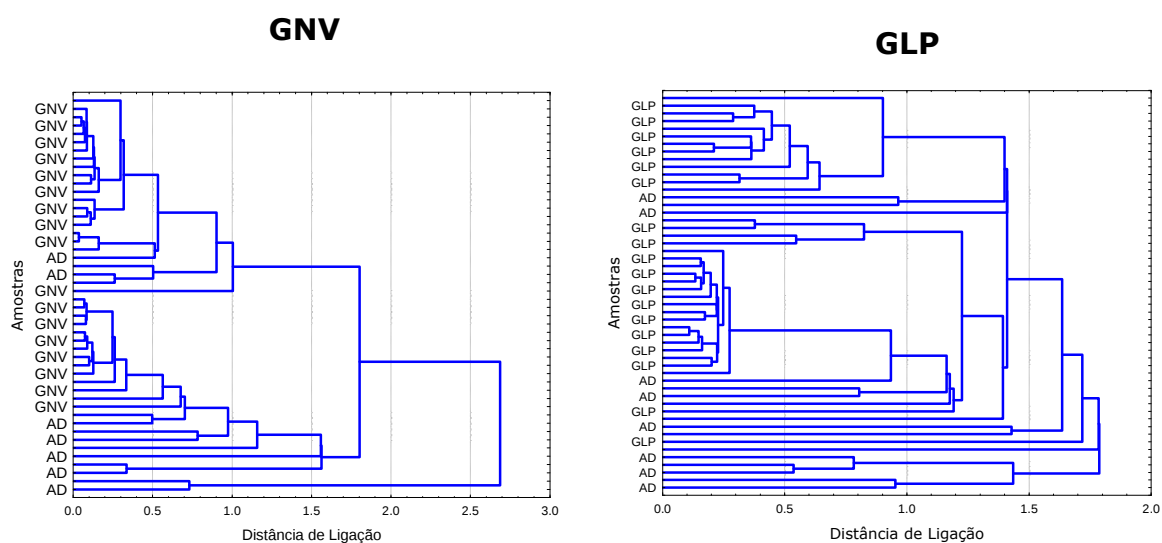


Figura 3.17. Dendrogramas individuais para as classes de GNV e GLP com suas respectivas amostras adulteradas

3.6 Aplicação da PCA

A PCA foi aplicada ao conjunto de todas as amostras de GLP e GNV para se observar possíveis sobreposições entre estas classes. A aplicação da PCA à matriz dos espectros resultou no gráfico dos escores apresentado na **Figura 3.18**. A PC1 e a PC2 descrevem 98,72% da variância explicada dos dados. Possibilitando assim a realização do reconhecimento de padrões e confirmando os resultados do dendrograma inicial (**Figura 3.16**).

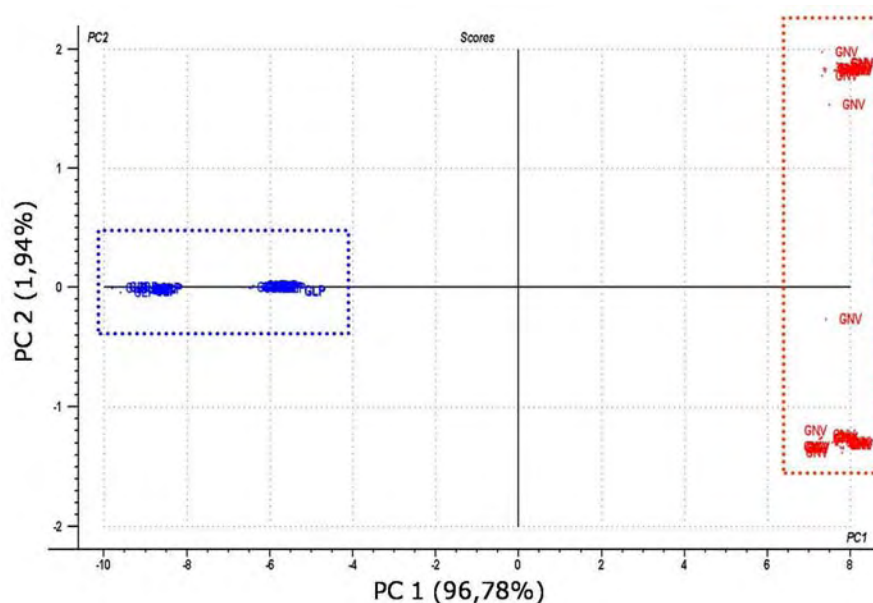


Figura 3.18. Gráfico dos escores de PC1 versus PC2 aplicado ao conjunto das 69 amostras de GNV (vermelho) e GLP (azul)

A partir dos gráficos (**Figuras 3.19 e 3.20**) é possível identificar a razão das sobreposições das amostras nos dendrogramas iniciais (**Figura 3.17**). Algumas amostras adulteradas se confundem, sobrepondo os limites das classes em questão.

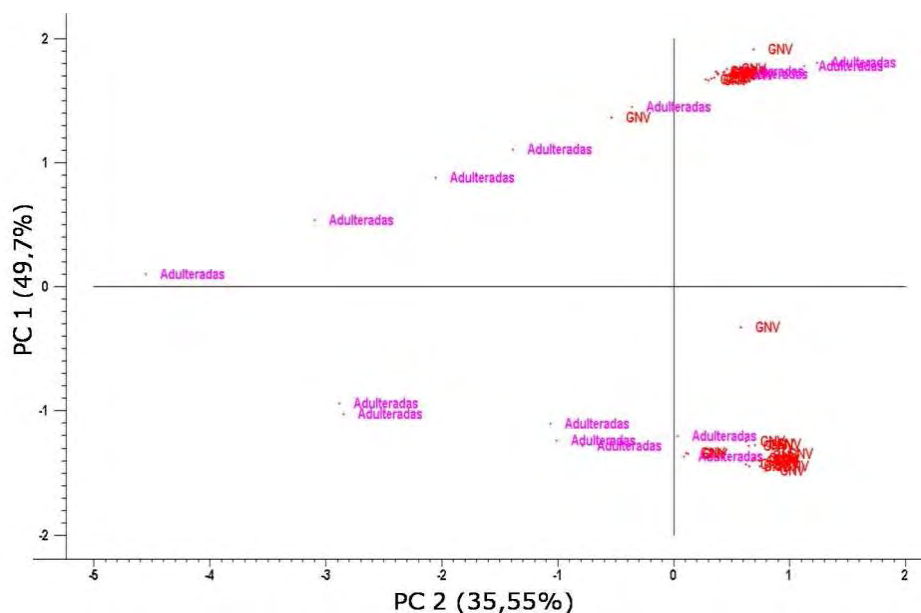


Figura 3.19. Gráfico dos escores de *PC1 versus PC2* aplicado ao conjunto das amostras de GNV (vermelho) e de GNV – Adulterados (magenta)

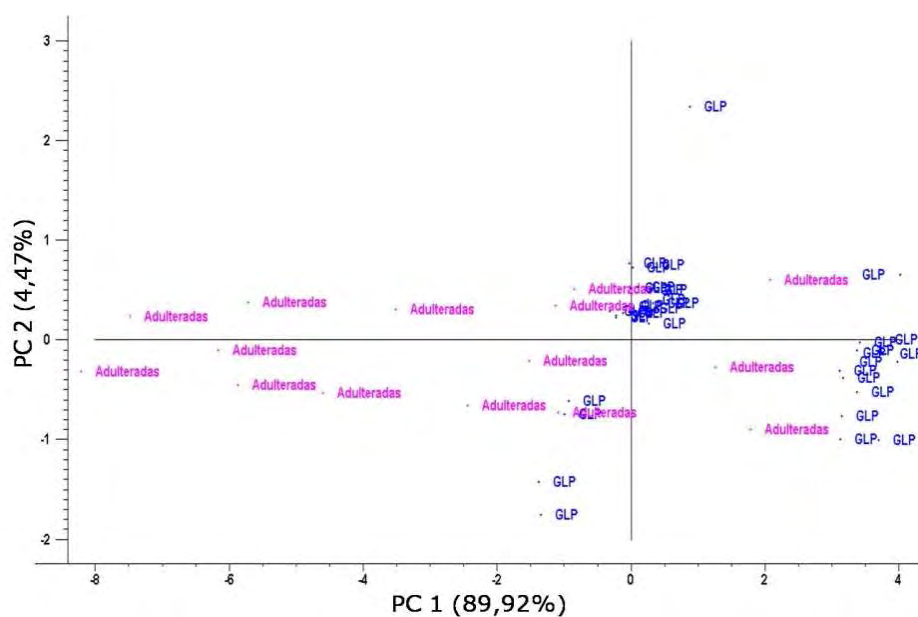


Figura 3.20. Gráfico dos escores de *PC1 versus PC2* aplicado ao conjunto das amostras de GLP (azul) e de GLP – Adulterados (magenta)

Um comportamento interessante, que só foi perceptível na análise de componentes principais, é a distribuição e dispersão das amostras de GNV e GLP nas suas respectivas classes. Na **Figura 3.18** observa-se que a projeção das amostras de GNV em *PC1* forma um agrupamento bem definido. A separação visualizada nesta *PCA* é descrita ao longo da *PC2*, que explica apenas 1,94% da variância, sendo considerada uma dispersão aceitável inerente da matriz estudada, uma vez que, as amostras de GNV apresentaram maior variação em seus componentes minoritários. Para a classe GLP, é observada uma dispersão mais evidente quando as amostras de GLP são projetadas em *PC1*. Esse comportamento pode ser atribuído a falta de rigor no controle de qualidade dessas amostras, ocorrendo variações na composição de seus componentes majoritários (**Tabela 3.2**).

Tabela 3.2. Tabela da composição das amostras de GNV e GLP

Amostras	Composição	Componentes (%)			
		Metano	Etano	Propano	Outros*
GNV	Média	87,9	6,1	0,4	5,6
	Máxima	93,2	9,4	1,3	15,6
	Mínima	79,9	4,3	0,1	1,5
Variação max/min		13,3	5,1	1,2	14,1
GLP	Média	0,8	4,4	72,6	22,2
	Máxima	1,5	11,6	98,2	73,3
	Mínima	0,2	1,5	22,0	1,0
Variação max/min		1,3	10,1	76,2	72,3

* Atribuídos a hidrocarbonetos iguais ou maiores que C_4 e a outros componentes gasosos (N_2 , CO_2 e compostos gasosos de S).

3.7 Modelagem e classificação SIMCA

Utilizando as amostras de treinamento e de teste, separadas pelo algoritmo *KS* (**Seção 2.2.3**), foram construídos modelos individuais para as classes GNV e GLP (**Figuras 3.21** e **3.22**, respectivamente).

A escolha do número adequado de *PCs* a serem usadas em cada um dos modelos é um fator decisivo na eficácia dos mesmos, já que uma escolha errada

pode comprometer a capacidade preditiva dos modelos. Essa decisão é importantes para validar o modelo construído.

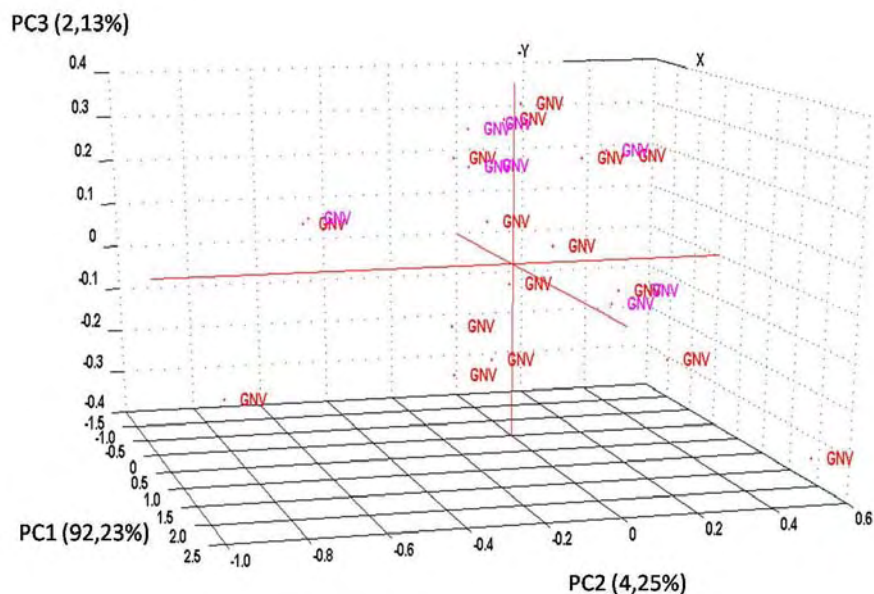


Figura 3.21. Gráfico dos escores de *PC1 versus PC2 versus PC3* aplicado ao conjunto das amostras de treinamento (vermelho) e teste (magenta) de GNV

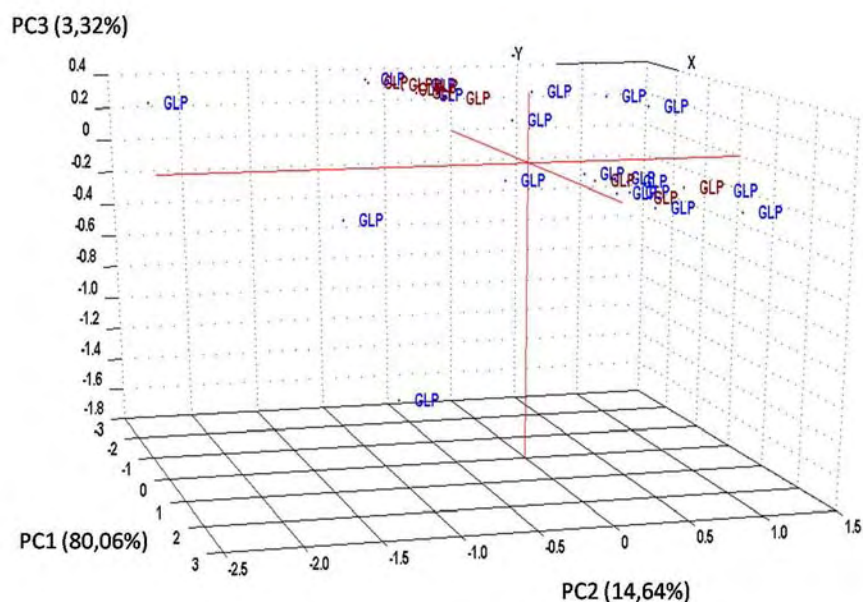


Figura 3.22. Gráfico dos escores de *PC1 versus PC2 versus PC3* aplicado ao conjunto das amostras de treinamento (azul) e teste (marrom) de GLP

3.7.1 Validação do modelo SIMCA

Foram utilizadas algumas ferramentas de diagnóstico na escolha do número adequado de *PCs* em cada modelo. Os gráficos que descrevem as variâncias explicadas pelas *PCs* dos modelos elaborados, estão esboçados na **Figuras 3.23** e **3.24**. Através desses gráficos foi possível inferir que tanto no modelo de GNV, quanto no modelo de GLP, as primeiras *PCs* resolvem a maior parte da variância dos dados.

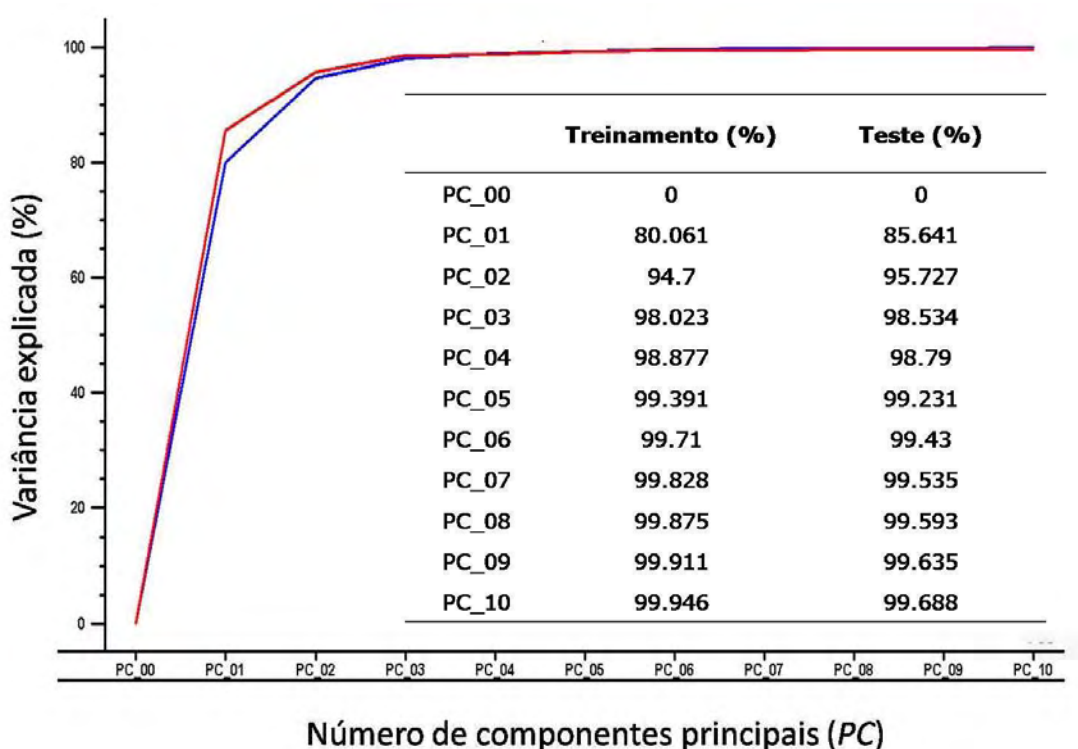


Figura 3.23. Gráfico da variância explicada versus nº de *PCs* da classe de GLP no conjunto de treinamento (azul) e no conjunto de teste (vermelho)

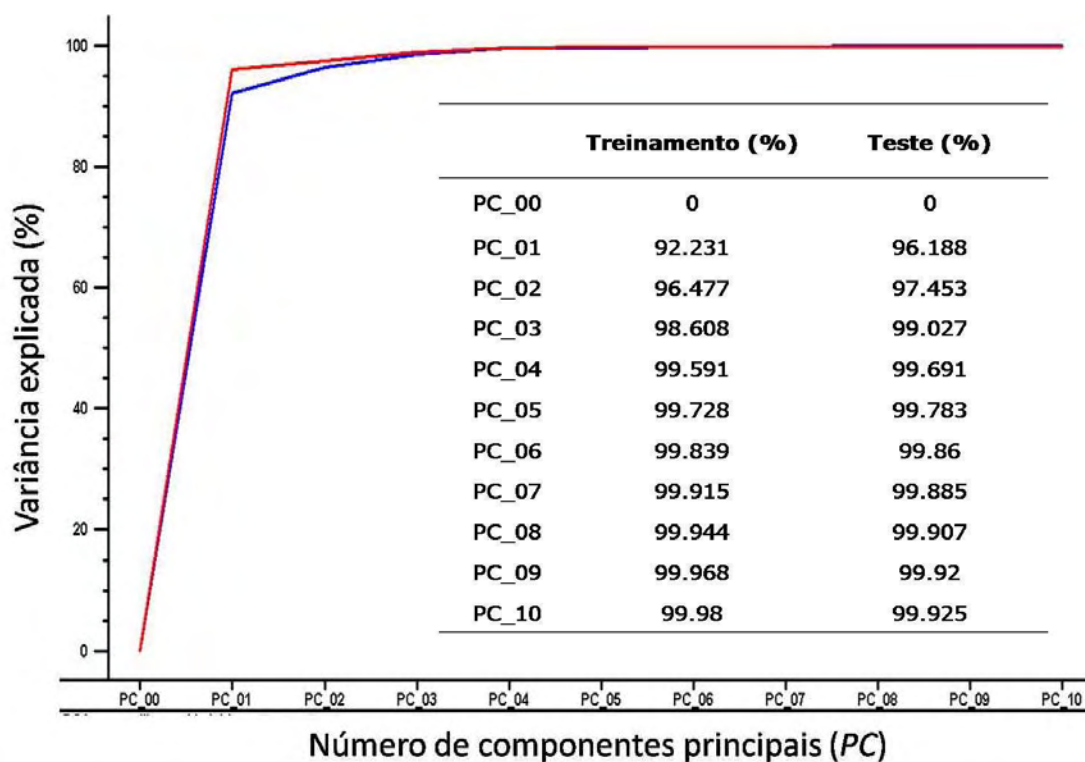


Figura 3.24. Gráfico da variância explicada versus nº de PCs da classe de GNV no conjunto de treinamento (azul) e no conjunto de teste (vermelho)

A análise dos gráficos de pesos ou *loadings*, **Figuras 3.25** e **3.26**, não ajudaram na escolha do número ótimo de PCs.

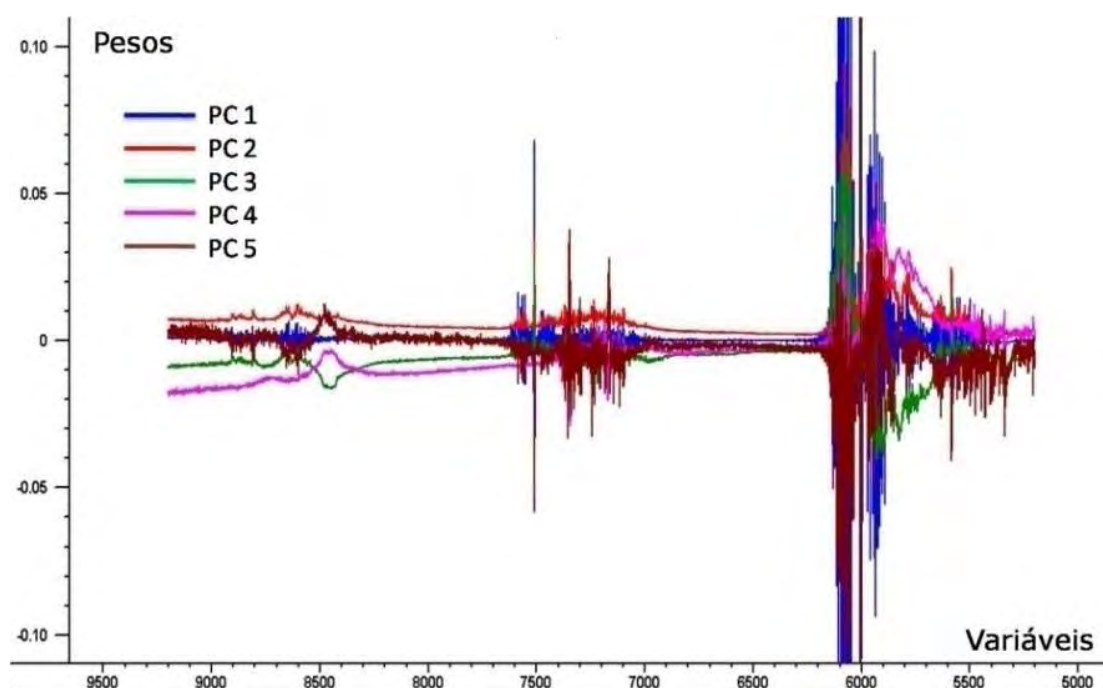


Figura 3.25. Gráfico dos pesos versus variáveis na PC (1-5) (azul, vermelho, verde, rósea e marrom, respectivamente) na classe de GNV

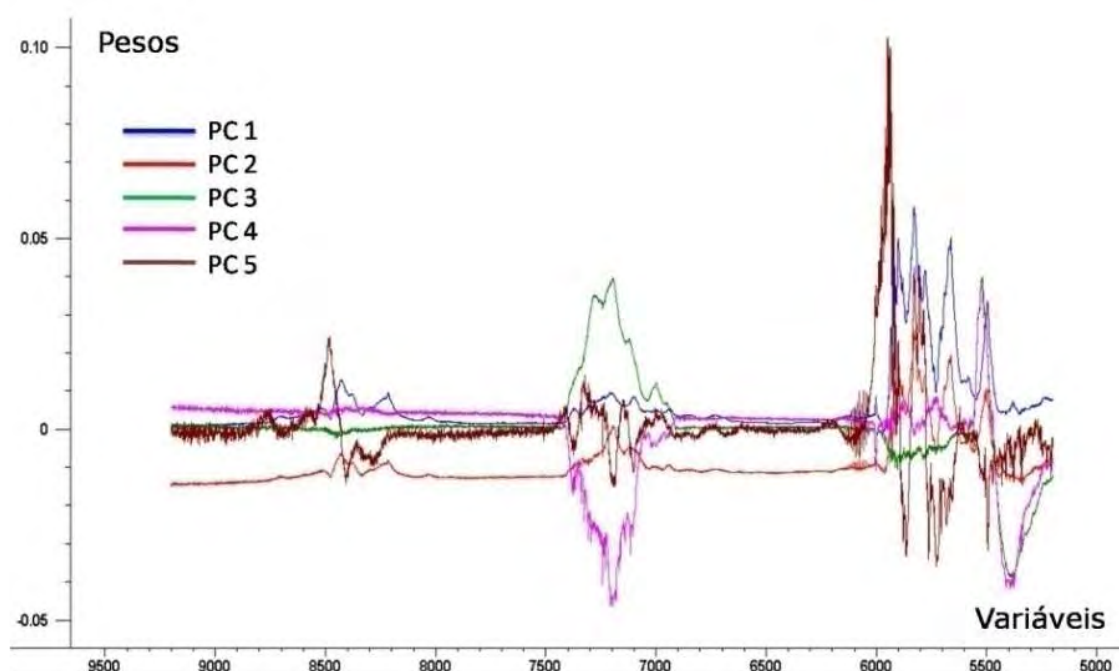


Figura 3.26. Gráfico dos pesos versus variáveis na PC (1-5) (azul, vermelho, verde, rósea e marrom, respectivamente) na classe de GLP

Para o GLP (**Figura 3.27**), os resíduos têm uma tendência mais constante do que os deixados pelas PCs do modelo de GNV (**Figura 3.28**), que tem uma diminuição do resíduo mais efetiva. Nos modelos de GLP e GNV, a partir da PC6 e PC4, respectivamente, tem-se uma redução muito pequena dos resíduos, não se observando ganhos a partir dessas PCs.

Sem inferir conhecimentos químicos inerentes a matriz estudada, a configuração padrão (*default*) do programa *The Unscrambler* indicou 3 PCs como o número ideal para ambas as classes. Entretanto, levando-se em consideração as variações na concentração dos componentes gasosos minoritários das amostras, a análise dos resíduos das PCs e os gráficos de variância explicada (**Figura 3.23 e 3.24**), foi possível otimizar a escolha do número de PCs. Dessa forma, o número de PCs utilizadas para o modelo de classificação do GLP foi 6 PCs e para o GNV, 4 PCs.

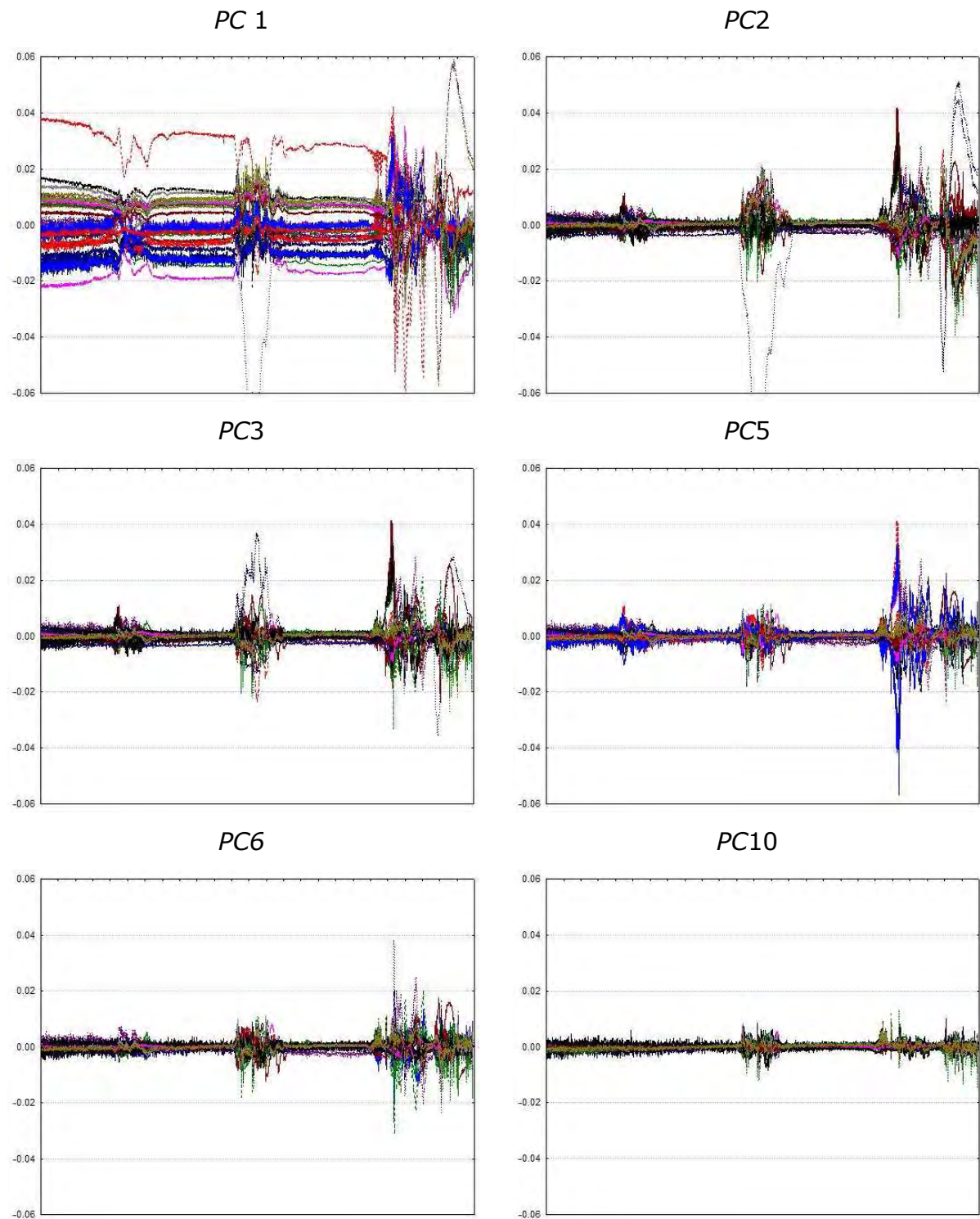


Figura 3.27. Perfil dos resíduos das medidas espectrais de todas as amostras de treinamento e validação, em todas as variáveis, à cada PC (1-4,6,10) na classe do GLP

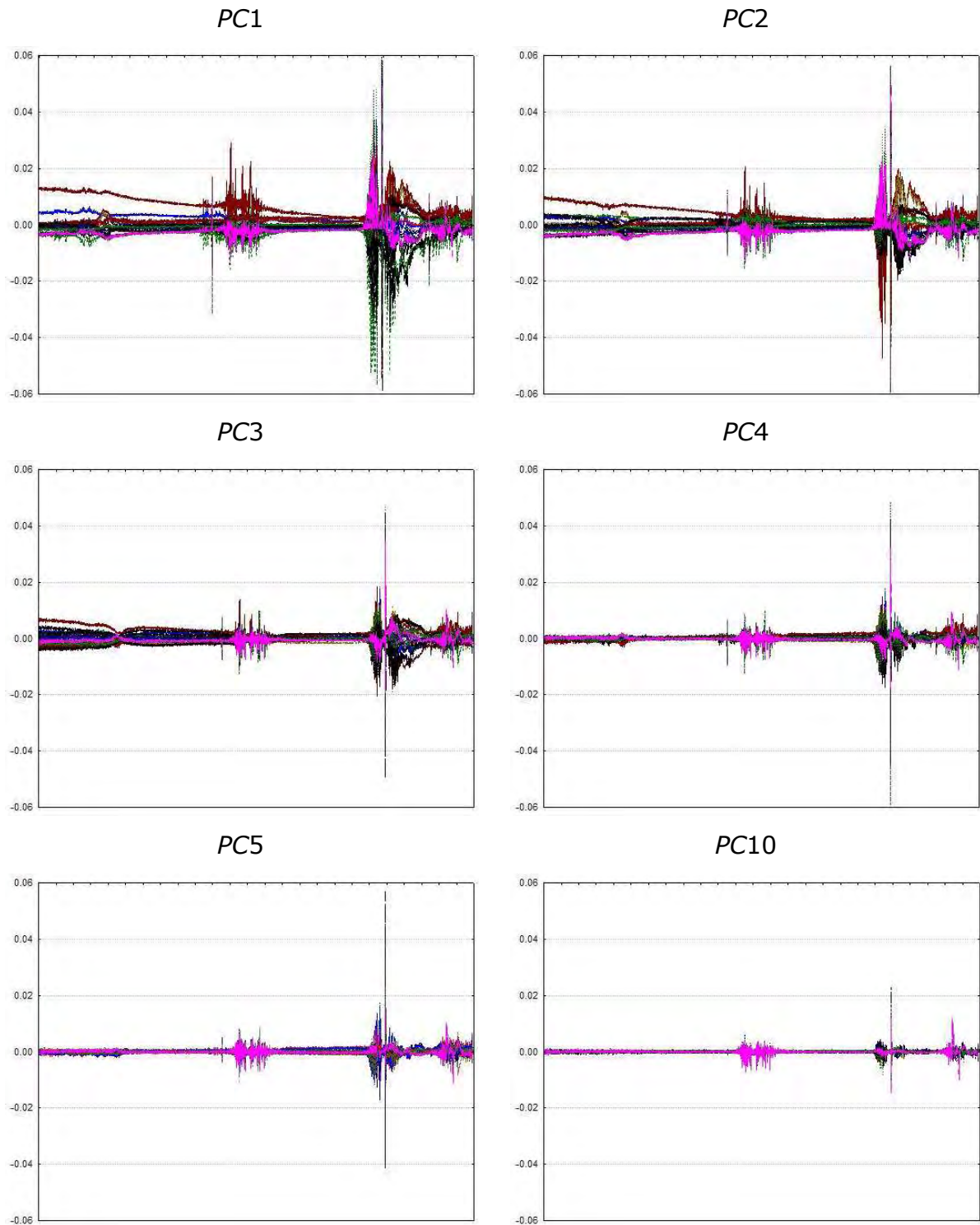


Figura 3.28. Perfil dos resíduos das medidas espectrais de todas as amostras de treinamento e validação, em todas as variáveis, à cada PC (1-5,10) na classe do GNV

3.7.2 Uso do modelo *SIMCA* para análise de triagem

Após a validação dos modelos, os mesmos foram utilizados para a predição das amostras que não fizeram parte dos conjuntos de treinamento e de teste. Vale salientar que no conjunto de predição existem amostras adulteradas por adição de componentes e por diluições com nitrogênio, além das amostras de GNV e GLP separadas pelo algoritmo *KS* (Seção 2.1.3).

A Tabela 3.3 apresenta os resultados obtidos com diferentes níveis de confiança e a quantidade de erros de classificação em cada modelo (GNV e GLP), considerando o número de *PCs* recomendado pelo *The Unscrambler* e o escolhido com base na validação dos modelos.

Tabela 3.3. Erros de classificação das amostras de predição utilizando o modelo validado e o modelo proposto pelo programa *The Unscrambler*

Modelos	GNV/GLP (4 <i>PCs</i> /6 <i>PCs</i>)				GNV/GLP (3 <i>PCs</i> / 3 <i>PCs</i>) (<i>Unscrambler</i>)			
	1	5	10	25	1	5	10	25
Nível de confiança (%)								
Erros de classificação	4	3	1	2	5	4	3	2
	2	2	2	0	4	2	2	1

Os gráficos descritos nas Figuras 3.29 e 3.30 ajudam a compreender os limites das classes e estudar os erros ocorridos.

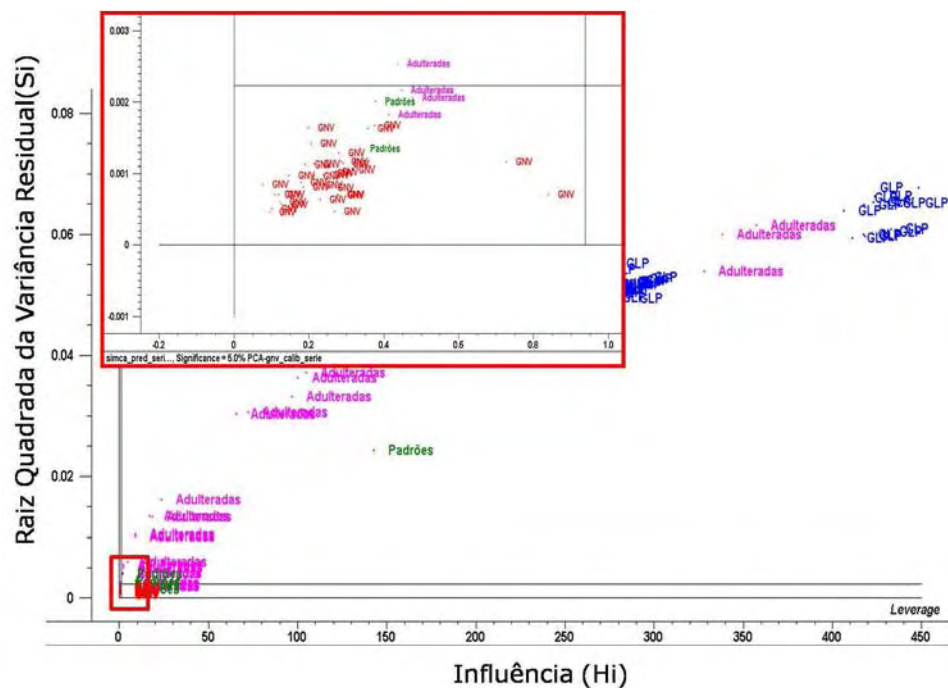


Figura 3.29. Gráfico de Si x Hi (95% de confiança) do modelo da classe GNV, construído com 4 PCs. O quadro mostra a ampliação das fronteiras deste modelo

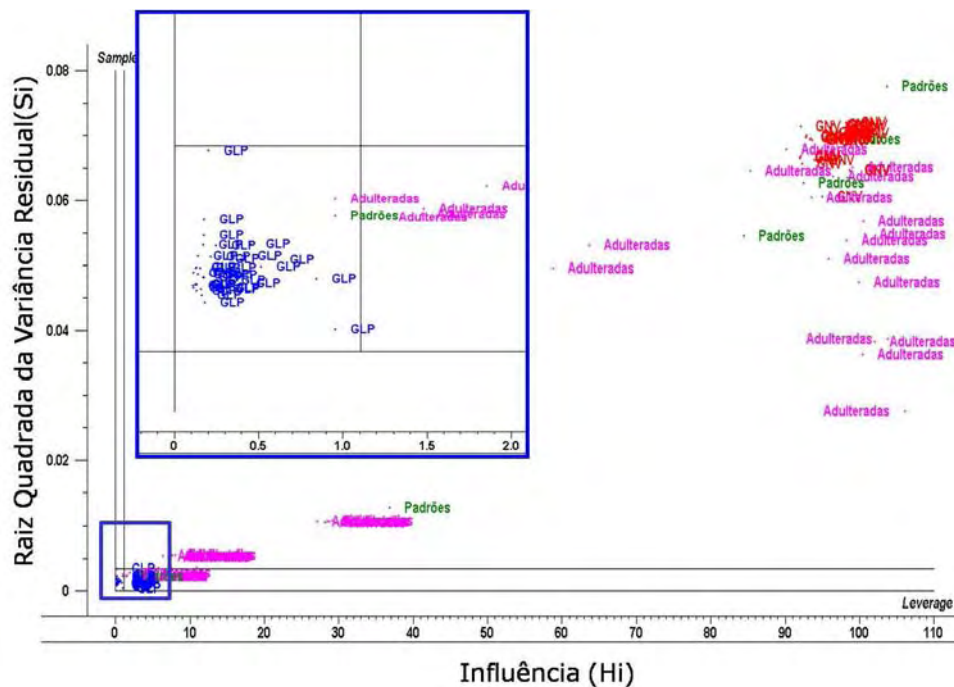


Figura 3.30. Gráfico de Si x Hi (95% de confiança) do modelo da classe GLP, construído com 6 PCs. O quadro mostra a ampliação das fronteiras deste modelo.

As amostras de GNV e GLP que foram separadas para a predição pelo algoritmo KS, foram classificadas corretamente em todos os níveis de confiança.

Os erros enumerados ocorreram na classificação de amostras adulteradas e padrões que foram somadas na predição e avaliadas externamente pelos modelos construídos.

Algumas amostras adulteradas estavam próximas aos limites da sua própria classe, confundindo os modelos de classificação. Através dos gráficos de S_i vs H_i , a um nível de confiança de 95%, foi possível identificar essas amostras (**Figura 3.29** e **3.30**). Nos dois modelos, as amostras estavam próximas às fronteiras da embalagem da classe em questão. Todas as amostras classificadas erradamente foram adulterações por diluição de 10% de nitrogênio. Em outro caso, existe um padrão de propano puro que foi classificado como GLP, contudo esse resultado foi coerente, pois no conjunto de treinamento existem amostras cuja composição de propano varia de 21 a 98% (**Tabela 3.2**).

Na prática, em ambos os casos, a adulteração na composição por diluição com 10% de nitrogênio não é realmente suficiente para que tais amostras estejam fora dos parâmetros de qualidade, mas, por outro lado, o modelo ainda não foi capaz de identificar essas amostras. Uma maneira de contornar esses erros de classificação é elaborar novos modelos que incluam um número maior de amostras coletadas por um longo período de tempo a fim de garantir a variabilidade amostral.

3.8 Construção do modelo SPA-LDA

O algoritmo de cálculo do SPA-LDA se baseia nas matrizes de treinamento, teste e predição. Por isso, para a análise de triagem (*screening*) dos gases combustíveis em questão (GLP e GNV), foi necessário construir modelos individuais de classificação com esses três conjuntos, utilizando-se das amostras originais e das amostras adulteradas de cada classe.

Na **Figuras 3.31** e **3.32** estão representados os gráficos resultantes das seleções de variáveis para os modelos de GNV e GLP, respectivamente. De um total de 8000 variáveis, o SPA selecionou apenas 2 variáveis para o modelo de GLP e 10 variáveis para o modelo de GNV. O SPA conseguiu reduzir significativamente o número de variáveis a ser utilizada nos modelos de classificação SPA-LDA. Essa redução do número de variáveis apresenta várias características vantajosas, tais como: simplicidade e rapidez na elaboração dos modelos classificatórios, inferência química sobre as variáveis selecionadas,

facilidade na seleção de *LEDs* para a construção de instrumentação de baixo custo, etc..

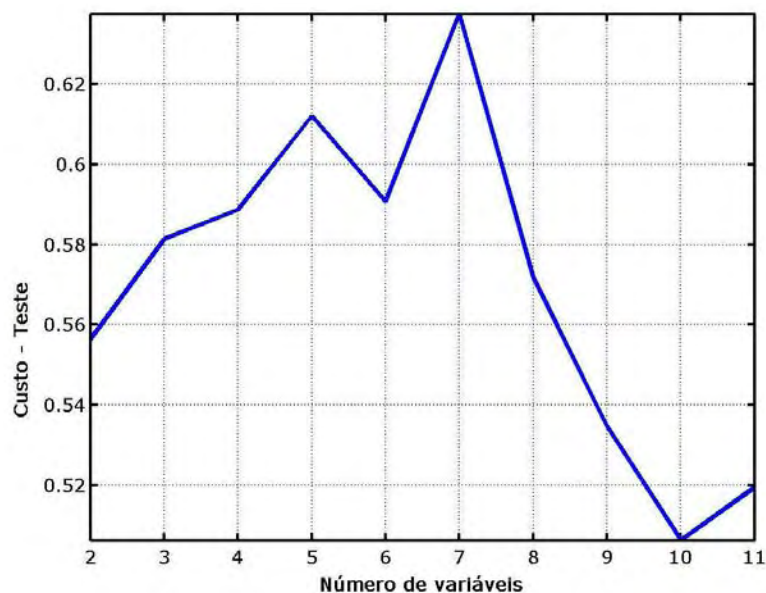


Figura 3.31. Número de variáveis selecionadas pelo *SPA* versus os valores da função de custo para a classe de GNV

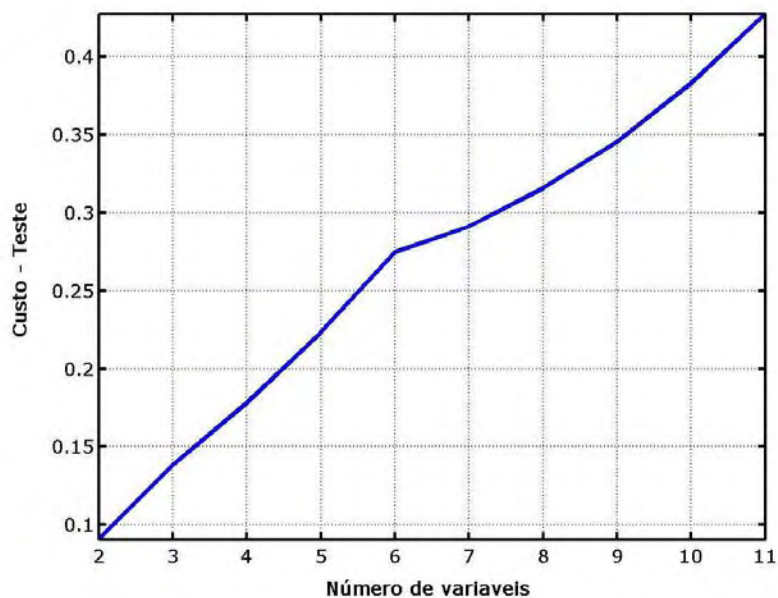


Figura 3.32. Número de variáveis selecionadas pelo *SPA* versus os valores da função de custo para a classe de GLP

Na **Figura 3.33** estão apontadas as variáveis selecionadas nos espectros das amostras analisadas. A seleção de variáveis para o modelo de GLP foi coerente, pois nessas regiões estão as principais bandas de absorção dos seus

componentes (propano e butano). A seleção de variáveis para o modelo de GNV também foi coerente porque variou entre as regiões espectrais de cada um dos seus componentes (metano, etano e propano). Na região próxima a 6000-6070 cm^{-1} , o SPA selecionou a maioria de suas variáveis. Embora muito próximas umas as outras, as variáveis estão descrevendo o componente majoritário do gás natural, o metano. Como os sinais de absorção do metano são muito estreitos, é possivelmente que o SPA tenha buscado descrever o sinal espectral ao longo desse pico de absorção.

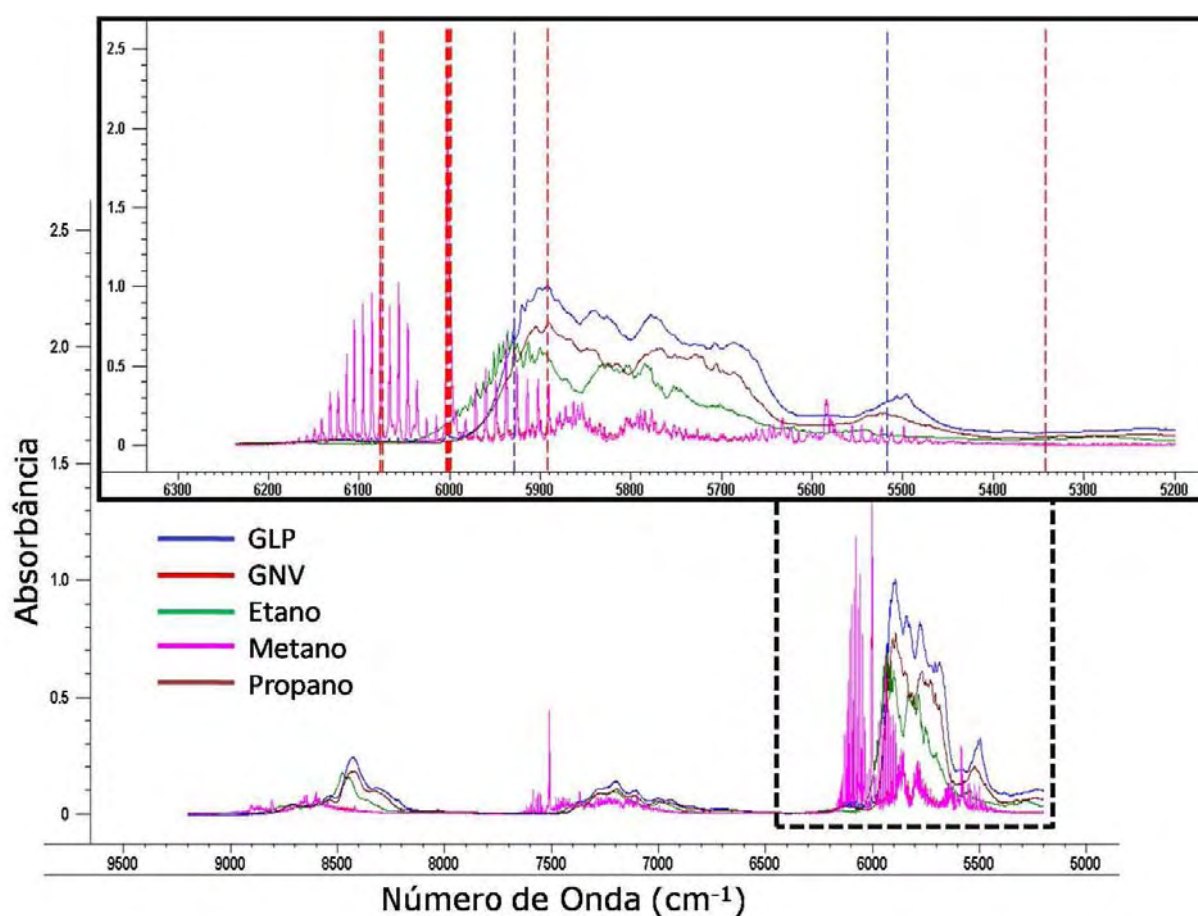


Figura 3.33. Região espectral de trabalho (*NIR*) das amostras de GLP (azul), GNV (vermelho), Etano (verde), Metano (rósea) e Propano (marrom) com as variáveis selecionadas para os modelos de GLP (linha tracejada azul) e GNV (linha tracejada vermelha) na ampliação da região delimitada

3.8.1 Uso do modelo *SPA-LDA* para análise de triagem

Como o algoritmo *SPA-LDA* tem a necessidade de distinção entre pelo menos dois grupos de classificação, uma determinada amostra seria necessariamente classificada em uma das classes modeladas. Por isso não existem distinção entre amostras de GLP e GNV e sim a distinção de amostras originais e adulteradas. Dessa forma, cada modelo (GNV e GLP) foi construída separadamente, com suas próprias amostras adulteradas.

Na **Tabela 3.4**, estão apresentados os resultados da classificação pelo *SPA-LDA*, das amostras do conjunto de predição.

Tabela 3.4. Erros dos modelos de GNV e GLP elaborado pelo *SPA-LDA*

Matrizes	Erro por Modelo	
	GNV	GLP
Teste	2	0
Predição	2	4

3.9 Construção do modelo *SPA-SIMCA*

Depois que o *SPA-LDA* é executado, tem-se as variáveis selecionadas para ambas as classes, de forma que o conjunto dessas variáveis tem um maior poder discriminante para classificar as amostras adulteradas e não-adulteradas. Com as variáveis otimizadas é possível construir modelos mais eficientes através do *SIMCA*.

Utilizando-se apenas das variáveis selecionadas pelo *SPA*, foram construídos modelos *SIMCA* para as duas classes de combustíveis gasosos (GNV e GLP) (**Figura 3.34** e **3.35**). Os conjuntos de treinamento, teste e predição foram os mesmos usados anteriormente para construção dos demais modelos de classificação.

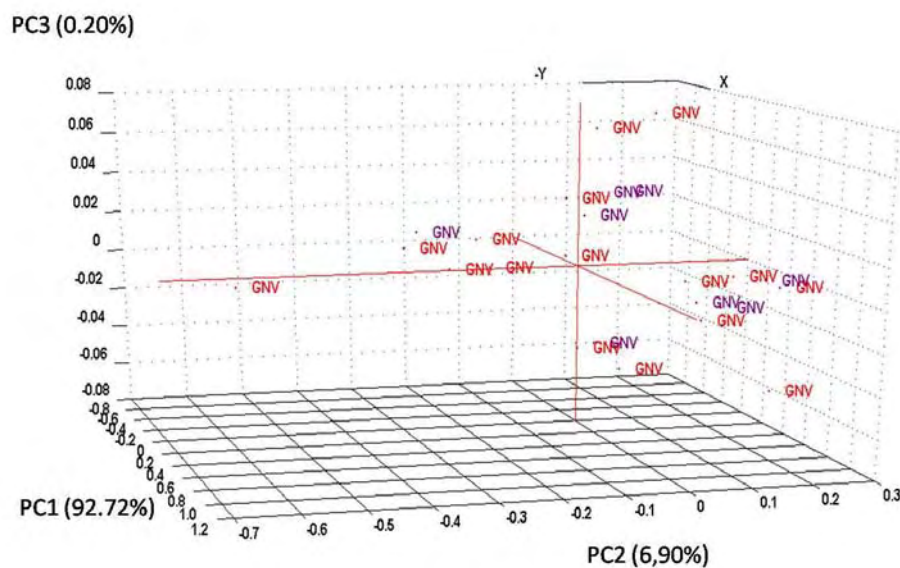


Figura 3.34. Gráfico dos escores de *PC1 versus PC2 versus PC3* aplicado ao conjunto das amostras de treinamento (vermelho) e teste (lilás) de GNV

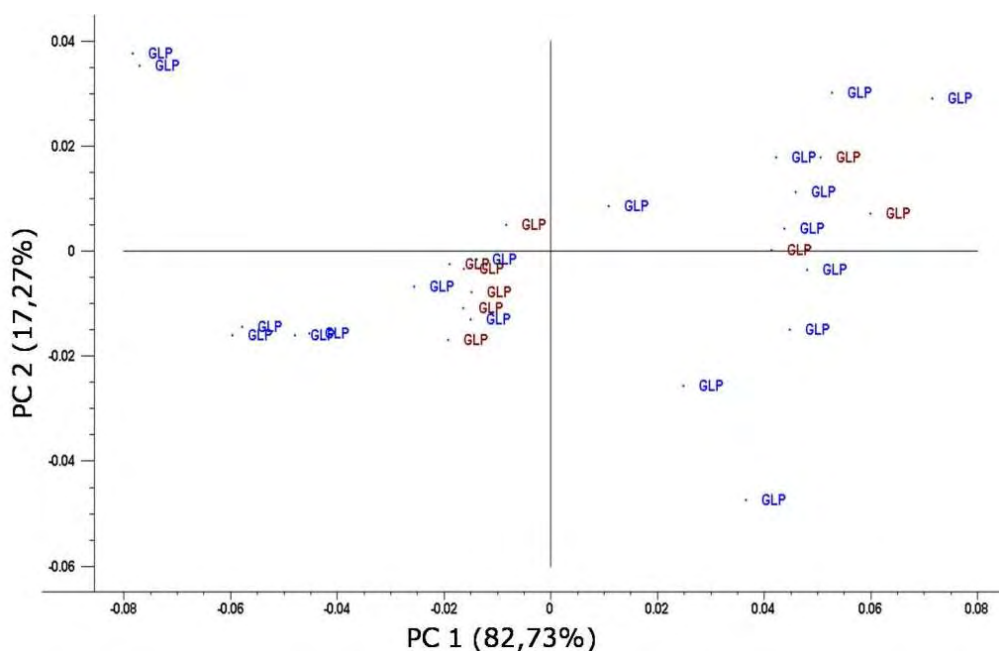


Figura 3.35. Gráfico dos escores de *PC1 versus PC2 versus PC3* aplicado ao conjunto das amostras de treinamento (azul) e teste (marrom) de GLP

3.9.1 Uso do modelo *SPA-SIMCA* para análise de triagem

O número ótimo de *PCs* a ser usado em cada um dos modelos *SPA-SIMCA* foi escolhido seguindo os mesmos procedimentos usados anteriormente para a classificação *SIMCA* utilizando toda a faixa espectral. Desse modo, foram

estudados os gráficos da variância explicada, dos resíduos e dos pesos (*loadings*) para cada classe.

Com os modelos de GNV e GLP construídos e validados, as amostras do conjunto de predição foram avaliadas. A **Tabela 3.5** apresenta os resultados obtidos com diferentes níveis de confiança e a quantidade de erros de classificação em cada modelo (GNV e GLP), considerando o número de PCs recomendado pelo *The Unscrambler* e o escolhido com base na validação dos modelos.

Tabela 3.5. Erros de classificação das amostras de predição utilizando o modelo validado e o modelo proposto pelo programa *The Unscrambler*

Modelos	GNV/GLP (3 PCs/1 PCs)				GNV/GLP (2 PCs / 1 PCs) (Unscrambler)			
Nível (%)	1	5	10	25	1	5	10	25
GNV	5	2	2	2	6	5	3	3
GLP	0	0	1	1	0	0	1	1

3.10 Comparação entre os modelos *SIMCA*, *SPA-LDA* e *SPA-SIMCA*

De acordo com os resultados mostrados na **Tabela 3.6**, podemos comparar a eficiência da classificação dos diferentes modelos construídos.

Tabela 3.6. Erros de classificação todos os modelos construídos

Erros	<i>SPA-LDA</i>	<i>SIMCA</i>				<i>SPA-SIMCA</i>			
		(1%)		(5%)		(10%)		(25%)	
GNV	4 (7,4%)	4 (7,4%)	5 (9,3%)	3 (5,6%)	2 (3,7%)	1 (1,9%)	2 (3,7%)	2 (3,7%)	2 (3,7%)
GLP	4 (7,4%)	2 (3,7%)	0 (0%)	2 (3,7%)	0 (0%)	2 (3,7%)	1 (1,9%)	0 (0%)	1 (1,9%)

Para os modelos de GNV existiram erros de classificação, independentemente do tipo de modelagem. A seleção de variáveis favoreceu a classificação, por isso, de forma geral, o modelo *SPA-SIMCA* é superior ao *SIMCA*. O *SPA-LDA* mostrou-se relativamente eficiente, mas aparentemente não se torna robusto pela necessidade da criação da classe dos gases adulterados, o

que dificulta a classificação por causa da grande proximidade das amostras adulteradas com amostras não-adulteradas.

A idéia dos modelos para a análise de triagem é de que a partir de um modelo oficial, toda amostra que não estiver contida na classe modelada é considerada como uma amostra adulterada ou como uma amostra pertencente a outra classe.

Considerando todas as amostras avaliadas pelos modelos de GNV e GLP, esses erros representam, 7,4% nos modelos *SPA-LDA*, 5,6% e 3,7% para os modelos *SIMCA*, a um nível de confiança de 95%, respectivamente, e 3,7% e 0% para o modelo *SPA-SIMCA* a um nível de confiança de 95%, respectivamente. Observa-se que esses erros são relativamente baixos, considerando o número de amostras analisadas.

A triagem de amostra (*screening*) é uma ferramenta importante de análise preliminar da qualidade dos combustíveis gasosos. Para exemplificar, consideremos que em uma fiscalização se deseje analisar 1000 amostras de combustíveis gasosos fazendo o uso da análise *screening*. O número de amostras que precisariam de uma análise mais detalhada, para verificação dos resultados, seria reduzido drasticamente.

Diante do exposto podemos demonstrar que a análise *screening* trás benefícios, tais como: rapidez na análise, já que a mesma direciona somente as amostras que necessitam de uma avaliação mais rigorosa, diminuindo, de uma forma geral, os custos e quantidade de reagentes tóxicos que normalmente os métodos de referência necessitam.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

Como foi a proposta do trabalho, o desenvolvimento de uma metodologia para auxiliar nas análises de gás GNV e GLP, sejam pelos produtores, distribuidores ou fiscais, se baseou em análise de triagem (*screening*) dos espectros obtidos na região do infravermelho próximo, usando modelos de classificação do tipo *SIMCA*, *SPA-LDA* e *SPA-SIMCA*. As dificuldades e custos nas análises obrigatórias de rotina podem ser amenizados pela utilização dessa metodologia.

A construção de equipamentos e sistemas para manipulação de gases, além dos estudos sobre a metodologia usada, foi o que tornou possível a realização dessa proposta. A célula de medida, assim como os demais dispositivos, é robusta e suficiente para análises em alta pressão. O sistema de injeção criado permitiu análises mais rápidas, seqüenciais, interligando dois instrumentos (*NIR* e CG), e possibilitando a adulteração das amostras de GLP e GNV.

Os resultados obtidos demonstraram a viabilidade do uso da espectroscopia *NIR* como forma de analisar gases combustíveis. Através das análises exploratórias tornou-se perceptível a necessidade de criação de modelos multivariados de classificação. O modelo *SPA-SIMCA* foi o que obteve os melhores resultados e é o que se adequa mais facilmente neste contexto.

A seleção de variáveis através do *SPA* diminuiu drasticamente a quantidade de variáveis para menos de 1%, quando comparado ao número de variáveis utilizadas na faixa espectral de trabalho. A redução das variáveis 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*.

O modelo *SPA-LDA* demonstrou pouca melhora, comparado aos outros modelos, pois necessita da criação da classe dos não-adulterados, dificultando assim, as predições das amostras.

A análise de triagem (*screening*) é uma alternativa promissora para análise de combustíveis gasosos, como o GLP e o GNV, uma vez que pode auxiliar no monitoramento da qualidade desses gases, tornando-se mais rápida e mais barata que as análises convencionais de rotina.

4.1 Propostas para continuidade do trabalho

Pretende-se, como continuidade desse trabalho:

- Projetar e criar dispositivos para otimizar a metodologia de mistura de gases sob pressão, com o objetivo de obter misturas para calibração, etc.;
- Criar modelos de calibração multivariada para diferentes parâmetros físico-químicos de qualidade do GNV e do GLP;
- Aumentar a biblioteca de espectros de amostras para análises *screening*;
- Estudar a possibilidade de criação 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



1. BP Corporation. Informativo Estatístico. *BP Statistical Review of World Energy*, 2010. Disponível em: <<http://bp.com/statisticalreview>>. Acessado em: 27 de Junho de 2010.
2. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim Mensal do Gás Natural, 2010. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>>. Acessado em: 20 de Junho de 2010.
3. SPEIGHT, James G. *Natural Gas - A Basic Handbook*. Texas : Gulf Publishing Company, 2007. ISBN 1-933762- 14-4.
4. D'AGOSTO, M. A. Reavaliando o uso do gás natural como combustível automotivo no Brasil. *CR4 CONSULTORIA EM ENGENHARIA DE TRANSPORTES*. 2009.
5. MONTES, P. M. F. O potencial do consumo de gás natural pelo setor industrial no Brasil. *Dissertação de mestrado*. Rio de Janeiro : UFRJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2000.
6. RUAS, J. A. G. Gás natural no Brasil: Elementos para uma nova etapa de desenvolvimento. *Dissertação de mestrado*. Campinas : UNICAMP - Universidade estadual de Campinas, 2005.
7. Bord Gáis Networks. Report on gas quality arrangements in Republic of Ireland. 2008.
8. ANP - Agência Nacional de Petróleo. Qualidade. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>> Acessado em: 05 de Junho de 2010.
9. DOWNIE, N. A. *Industrial Gases*. New York : Kluwer Academic Publishers, 2002. ISBN: 0-751-40352-0.
10. HÄRING, Heinz-Wolfgang. *Industrial Gases Processing*. Weinheim : Wiley-VCH, 2008. ISBN 978-3-527-31685-4.
11. PASQUINI, C. e SILVA, M. D. H. Determination of Gaseous Analytes in Flow Systems. *J. Braz. Chem. Soc.* 1999, Vol. 10, 2, pp. 85-91.
12. 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.
13. GALE, W. F. e TOTEMEIER, T. C. *Smithells Metals Reference Book*. London : Elsevier Butterworth-Heinemann, 2004. ISBN 0 7506 7509 8.
14. GUO, Boyun e GHALOMBOR, Ali. *Natural Gas Engineering Handbook*. Texas : Gulf Publishing Company, 2005. ISBN 0-9765113-3-9.

- 15.** PARKASH, Surinder. *Petroleum Fuels Manufacturing Handbook*. New York : McGraw-Hill Companies, 2010. ISBN: 978-0-07-163241-6.
- 16.** CORROLL, Jonh. *Natural Gas Hydrats - A Guide for Engenieers*. Burlington : Elsevier Inc., 2009. ISBN: 978-0-7506-8490-3.
- 17.** Ministério Público Federal. *Entendendo a Adulteração de Combustíveis*. São Paulo : s.n., 2007.
- 18.** 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: 05 de Junho de 2010.
- 19.** 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: 20 de julho de 2010.
- 20.** 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.
- 21.** 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.
- 22.** CSQC - Comitê Sul Brasileiro 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>. Acessado em: 05 de Junho de 2010.
- 23.** ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Centro de pesquisas e análises tecnológicas (CPT). *Qualidade*. 2010. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=15697&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1280515827008>>. Acessado em: 20 de julho de 2010.
- 24.** WERLE, P., et al. Near and mid infrared laser-optical sensors for gas analysis. *Optics and Lasers in Engineering*, **37: 101, 2002**.
- 25.** ZHOU, J. e BROWN, C. W. Near-Infrared Spectra of Gases: Identification of Mixtures. *Society for Applied Spectroscopy*, **55: 44, 2001**.
- 26.** ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. *Indústria Brasileira de Gás Natural: Regulação Atual e Desafios Futuros*. Rio de Janeiro : s.n., 2001.

27. WORSFOLD, P., TOWNSHEND, A. e POOLE, C. *Encyclopedia of Analytical Science*. Detroid : Academic Press, 2005. ISBN-10: 0127641009.
29. MEYERS, Robert A. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory, and Instrumentation*. s.l. : Wiley, 2001. ISBN-10: 0471976709.
29. Ministério de Minas e Energia / Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Boletim Mensal de Acompanhamento da Indústria de Gás Natural. 2010, 37.
30. Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Gás Liquefeito de Petróleo - Sindigás. Gás LP no Brasil. *Perguntas Frequentes*. 2008. Vol. 1, 2.
31. ANP - Agência Nacional de Petróleo, gás natural e biocombustível. Perspectivas de suprimento de GLP no Brasil. *Relatório consolidado 2002/2007*. Rio de Janeiro : s.n., 2001.
32. MORAIS, A, B. Perspectiva da Incersão de GLP na matriz energética brasileira. *Dissertação de Mestrado*. Rio de Janeiro : UFPJ - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2005.
33. SETTLE, Frank A., editor. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. New Jersey : Prentice-Hall, Inc., 1997. ISBN 0-13-177338-0.
34. SUN, DA-WEN. *Infrared Spectroscopy for Food Quality - Analysis and Control*. New York : Elsevier, 2009. ISBN: 978-0-12-374136-3.
35. VOLMER, MARCEL. *Infrared spectroscopy in clinical chemistry, using chemometric calibration techniques*. Nederlands : Proefschrift Groningen, 2001. ISBN 90-367-1485-0.
36. PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: Fundamentals, practical aspects and analytical applications. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 2003, Vol. 14, p. 198.
37. 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*, **127: 1520, 2002**.
38. GALVÃO, R. K. H., et al. Optimal Wavelet Filter Construction Using X and Y Data. *Chemometrics And Intelligent Laboratory System*, **1:1, 2004**.
39. GALVÃO, R. K. H., et al. Estudo Comparativo sobre Filtragem de Sinais Instrumentais Usando Transformada de Fourier e de Wavelet. *Química Nova*, **24: 874, 2001**.

- 40.** PONTES, M. J. C., et al. The Successive Projections Algorithm for Spectral Variable Selection in Classification Problems. *Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems*, **78: 11, 2005.**
- 41.** DANTAS FILHO, H. A., et al. A Strategy for Selecting Calibration Samples for Multivariate Modelling. *Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems*, **12: 83, 2004.**
- 42.** ARAUJO, M. C. U., et al. The Successive Projections Algorithm for Variable Selection in Spectroscopy Multicomponent Analysis. *Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems*, **57: 63, 2001.**
- 43.** GALVÃO, R. K. H., et al. Aspects of the Successive Projections Algorithm for Variable Selection in Multivariate Calibration Applied to Plasma Emission. *Analytica Chimica Acta*, **443: 1, 2001.**
- 44.** HONORATO, F. A., et al. Robust Modeling for Multivariate Calibration Transfer by the Successive Projections Algorithm. *Chemometrics And Intelligent Laboratory Systems*, **2005.**
- 45.** WOO, Y-A., KIM, H-J. e CHO, J. Identification of herbal medicines using pattern recognition techniques with near-infrared reflectance spectra. *Microchemical Journal*, **63: 61, 1999.**
- 46.** 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.
- 47.** 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.
- 48.** 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.
- 49.** 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. *Society for Applied Spectroscopy*, **47: 812, 1993.**
- 50.** 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.
- 51.** NAKHOUKHIA, N., CREFF, E. P. R. e POCHAN, C. Determination of the composition of a mixture of gases by infrared analysis and chemometric methods. *Journal of Molecular Structure*, **744: 855, 2005.**

- 52.** ENGELBERCHT, R. A compact *NIR* fiber-optic diode laser spectrometer for CO and CO₂: analysis of observed 2f wavelength modulation spectroscopy line shapes. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **60**: 3291, 2004.
- 53.** HENNIG, O., et al. Hand-held unit for simultaneous detection of methane and ethane based on *NIR*-absorption spectroscopy. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **95**: 151, 2003.
- 54.** XU, D., et al. Exploring for natural gas using reflectance spectra of surface soils. *Advances in SPace Research*, **41**: 1800, 2008.
- 55.** VARMUZA, KURT e FILZMOSER, PETER. *Introduction to multivariate statistical analysis in chemometrics*. New York : CRC Press/Taylor & Francis Group, 2009. ISBN 978-1-4200-5947-2.
- 56.** KRAMER, RICHARD. *Chemometric Techniques for Quatitative Analysis*. New York : Marcel Dekker, 1998. ISBN 0-8247-0198-4.
- 57.** 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.
- 58.** EINAX, JÜRGEN W., ZWANZIGER, HEINZ W. e GEIB, SABINE. *Chemometrics in Envaronmental Analysis*. Weinheim : VCH, 1997. ISBN: 3-527-28772-8.
- 59.** BRERETON, RICHARD G. *Chemometrics: Data Analysis for the Laboratory and Chemical Plant*. Chichester : John Wiley & Sons, 2003. ISBNs: 0-471-48977-8.
- 60.** NAES, TORMOD, et al. *A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification*. Chichester : *NIR* Publications, 2004. ISBN: 0 9528666 2 5.
- 61.** GERMPERLINE, PAUL. *Practical guide to chemometrics*. 2ª Edição. New York : CRC Press/Taylor & Francis Group, 2006. ISBN 1-57444-783-1.
- 62.** VOGT, N. B. e SJOEGREN, C. E. Investigation of chemical and statistical methods for oil-spill classification. *Analytica Chimica Acta*. **1989, Vol. 222, 135**.
- 63.** GONZÁLEZ, A. G. Use and misuse of supervised pattern recognition methods for interpreting compositional data. *Journal of Chromatography A*, **1158**: 215, 2007.
- 64.** XU, Y., DIXON, S. J., BRERETON, R. G., SOINI, H. A., NOVOTNY, M. V., TREBESIUS, K., BERGMAIER, I., OBERZAUCHER, E., GRAMMER, K., PENN, D. J. Comparison of Human Axillary Odour Profiles Obtained by Gas Chromatography/Mass Spectrometry and Skin Microbial Profiles Obtained by

Denaturing Gradient Gel Electrophoresis Using Multivariate Pattern Recognition. *Metabolomics*, **3**: 427, 2007.

65. FISHER, R. A. The use of multiple measurements in taxinomic problems. *Annales Eugenics*. **7**: 179, 1936.

66. RAO, K. R. e LAKSHMINARAYANAN, S. Partial correlation based variable selection approach for multivariate data classification methods. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **86**: 68, 2007.

67. CANECA, A. R., et al. Assessment of infrared spectroscopy and multivariate techniques for monitoring the service condition of diesel-engine lubricating oils. *Talanta*, **70**: 344, 2006.

68. 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 Chemistry*, **112**: 189, 2009.

69. CÂMARA, J. S., ALVES, M. A. e MARQUES, J. C. Classification of Boal, Malvazia, Sercial and Verdelho wines base don terpenoid patterns. *Food Chemistry*, **101**: 475, 2007.

70. NAES, T. e MEVIK, B. H. Understandig the collinearity problem in regression and classification. *Journal of Chemometrics*, **15**: 413, 2001.

71. SANDERCOCK, P. M. L. e PASQUIER, E. D. Chemical fingerprinting of unevaporated automotive gasoline samples. *Forensic Science International*, **134**: 1, 2003.

72. SOUTO, U. T. C. P., et al. UV-VIS spectrometric classification of coffees by SPA-LDA, Food Chemistry. *Food Chemistry*, **119**: 368, 2009.

73. PONTES, M. J. C. et al. Classification of Brazilian soils by using LIBS and variable selection in the wavelet domain. *Analytica Chimica Acta*, **642**: 2, 2009.

74. 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**: 1260, 2009.

75. GAMBARRA, F. F. N. et all. Classification of edible vegetable oils using square wave voltammetry with multivariate data analysis. *Talanta*, **77**: 5, 2009.

76. WOLD, S. Pattern recognition by means of disjoint principal component models. *Pattern Recognition*, **8**: 12, 1976.

- 77.** PONTES, M. J. C., et al. Classification of distilled alcoholic beverages and verification of adulteration by near infrared spectrometry. *Food Research International*, **39**: 182, 2006.
- 78.** CANDOLFI, A., et al. Identification of pharmaceutical excipients using NIR spectroscopy and SIMCA. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **19**: 923, 1999.
- 79.** 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**: 4443, 2007.
- 80.** CHARLTON, A. J., et al. Non-targeted detection of chemical contamination in carbonated soft drinks using NMR spectroscopy, variable selection and chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, **618**: 196, 2008.
- 81.** LINDON, J. C., HOLMES, E. e NICHOLSON, J. K. Toxicological applications of magnetic resonance. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **45**: 109, 2004.
- 82.** VALCARCEL, M. et al. Sample Screening in Analytical Chemistry. *Trends in Analytical Chemistry*, **18**: 685, 1999.
- 83.** SONG, R. et al. Field screening test Methods: Performance criteria and performance characteristics. *Journal of Hazardous Materials*, **83**: 29, 2001.
- 84.** MUÑOZ-OLIVAS, Riansares. Screening analysis:an overview of methods applied to environmental, clinical and food analyses. *Trends in Analytical Chemistry*, **23**: 3, 2004.
- 85.** GOMBART, D. et al. An automated screening system for benzodiazepines in human urine. *Analytica Chimica Acta*, **366**: 93, 1998.
- 86.** SIMONET, B. M. et al. Unreliability of screening methods. *Analytical Chimica Acta*, **516**: 67, 2004.
- 87.** LAVINE, B.K., WORKMAN, J.Lavine, B.K. and Workman, J. Jr. Fundamental review of Chemometrics. *Anal. Chem*, **74**: 2763, 2002.
- 88.** NASCIMENTO, E. C. L. Um Fotômetro Microcontrolado LED-NIR, Portátil e de Baixo Custo para Análise Screening de Gasolinas Tipo C. *Tese de doutorado*. João Pessoa : UFPB, 2008.
- 89.** VALCÁRCEL, M., CÁRDENAS, S. e GALLEGU, M. Sample Screening in Analytical Chemistry. *trends in analytical chemistry*, **18**: 685, 1999.
- 90.** LIMA, R. A. C. et al. Hardness screening of water using a flow-batch photometric system. *Analytical Chimica Acta*, **518**: 25, 2004.

- 87.** GONZÁLES, M. et al. Automatic screening method for the rapid and simple discrimination between synthetic and natural colorants in foods. *Analytica Chimica Acta*, **464**: 237, 2002.
- 91.** GONZALEZ, C., et al. Validation procedure for existing and emerging screening methods. *Trends in Analytical Chemistry*, **26**: 315, 2007.