República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1104574-4 B1

(22) Data do Depósito: 20/09/2011

(45) Data de Concessão: 23/11/2021

(54) Título: ANALISADOR DE PROCESSO BASEADO EM ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR), MÉTODO DE OPERAÇÃO DO ANALISADOR E USO DO MESMO

(51) Int.Cl.: G01N 21/359.

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP; PETRÓLEO BRASILEIRO - PETROBRÁS.

(72) Inventor(es): CÉLIO PASQUINI; JARBAS JOSÉ RODRIGUES ROHWEDDER; AERENTON FERREIRA BUENO.

(57) Resumo: ANALISADOR DE PROCESSO BASEADO EM ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR), MÉTODO DE OPERAÇÃO DO ANALISADOR E USO DO MESMO. A presente invenção se refere a um analisador de processo baseado em espectroscopia no infravermelho próximo (NIR), capaz de monitorar em tempo real a qualidade de produtos derivados do petróleo como gasolina e querosene de aviação permitindo a melhoria da produtividade, redução de custos de produção e controle continuo da qualidade, O sistema analisador de processo baseado em espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) da presente invenção trata-se de um sistema composto por um espectrofotômetro NIR, portátil, acoplado a um gabinete que possui dispositivos para operação como analisador em linha. Um método de operação, desenvolvido para esse fim, controla todas as operações do analisador.

ANALISADOR DE PROCESSO BASEADO EM ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR), MÉTODO DE OPERAÇÃO DO ANALISADOR E USO DO MESMO

Campo da Invenção

A presente invenção se refere a um analisador de processo baseado em infravermelho próximo (NIR). Mais especificamente, a presente invenção descreve um analisador de processo composto por um dispositivo portátil que pode ser utilizado como instrumento de bancada, permitindo a coleta de espectros e o desenvolvimento das calibrações em laboratório e também como instrumento de campo, funcionando como analisador de processo. Não há, portanto, necessidade de transferência de calibrações, visto que são desenvolvidas e utilizadas no mesmo instrumento. Adicionalmente, a presente invenção também descreve um método de operação para o controle de todas as operações do analisador assim como o uso do mesmo.

Fundamentos da Invenção

Analisadores de processo têm se tornado cada vez mais importantes na indústria do petróleo. Estes instrumentos são utilizados para avaliar condições de saúde e segurança nas plantas industriais, realizar o monitoramento ambiental de efluentes líquidos e gasosos, preservarem ativos da empresa e otimizar processos em tempo real. Os analisadores por infravermelho próximo (NIR) se destacam por suas vantagens, como mínima preparação de amostra necessária, rapidez, capacidade de determinação de vários parâmetros simultaneamente, etc. Nas refinarias, por exemplo, têm sido utilizados para a previsão em tempo real de propriedades importantes de produtos como gasolina, óleo diesel, querosene de aviação e outros, auxiliando no controle e otimização dos processos produtivos.

Os analisadores NIR podem ser instalados de duas maneiras. Na instalação *in situ*, utiliza-se uma sonda óptica inserida na tubulação por onde passa o produto a ser analisado, que é conectada ao restante do analisador por meio de cabo de fibra óptica. Na forma extrativa, a amostra é removida da

tubulação e levada até a célula do analisador por meio de dutos de pequeno diâmetro. A amostra analisada é devolvida ao processo através de um sistema de recuperação de amostra, que inclui geralmente bomba e duto.

A calibração dos analisadores NIR é realizada através da obtenção de espectros de absorção de uma grande série de amostras cujas propriedades foram previamente determinadas em laboratório. Utilizando-se técnicas de calibração multivariadas, é possível estabelecer uma relação entre o espectro de absorção NIR e a propriedade desejada. Desta forma, o analisador pode prever uma determinada propriedade a partir do seu espectro de absorção NIR.

A obtenção dos espectros do conjunto de calibração, bem como o próprio desenvolvimento dos modelos de calibração, é realizada em laboratório, por meio de espectrofotômetros NIR de bancada. O laboratório fornece condições mais ergonômicas de trabalho e não apresenta as dificuldades características das atividades na área de processo, como necessidade de permissão de trabalho, exposição a riscos, ruídos, etc. Assim, os fabricantes de analisadores NIR geralmente fornecem dois analisadores: um de processo e também um de bancada, usado para a obtenção dos espectros para a calibração. Os modelos desenvolvidos precisam então ser transferidos do instrumento de bancada para o de processo, o que geralmente requer novamente o uso de técnicas multivariadas. Essa forma de trabalho apresenta duas desvantagens principais: a necessidade de ter um instrumento de bancada para o desenvolvimento de calibrações, o que aumenta o custo de aquisição do sistema analítico, e a transferência de calibrações entre os instrumentos, o que implica num trabalho adicional, que não garante exatamente a mesma resposta em ambos analisadores.

A espectroscopia NIR (de *near-infrared*, ou infravermelho próximo) utiliza o intervalo do espectro eletromagnético de 780 a 2500 nm (cerca de 12.800 a 4.000 cm^{1}). A radiação infravermelha induz transições nos modos vibracionais e rotacionais de moléculas, normalmente associados ao seu estado eletrônico fundamental. A absorção da radiação NIR ocorre somente quando o deslocamento dos átomos num modo vibracional produz uma alteração no

momento de dipolo da ligação, sendo a intensidade da banda de absorção proporcional à magnitude da mudança no dipolo e ao grau de anarmonicidade (desvio do modelo do oscilador harmônico) da ligação.

Nessa região ocorrem as bandas de absorção oriundas de sobretons e combinações de vibrações das ligações C-H, N-H, S-H e O-H. O espectro de absorção NIR, portanto, é caracterizado por largas bandas de sobretons e combinações provenientes das transições fundamentais que ocorrem no intervalo do MIR (de *mid-infrared*, ou infravermelho médio)2. Em virtude disso, as aplicações que utilizam a espectroscopia NIR requerem o uso de técnicas de calibração multivariada, como regressão linear múltipla (MLR), regressão por componentes principais (PCR) e regressão por mínimos quadrados parciais (PLS). Por meio de tais ferramentas estatísticas, é possível relacionar o espectro de absorção à concentração do analito ou a propriedades da amostra associadas à sua composição química.

Os analisadores químicos baseados na espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) apresentam uma série de atrativos como à possibilidade de análise com mínima preparação da amostra; baixo tempo de resposta; o fato de ser um método não destrutivo, permitindo o uso posterior da amostra para outros ensaios ou para ser guardada como testemunha, ampla variedade de aplicações (pode ser aplicada a qualquer molécula que possua ligações C-H, NH, S-H ou O-H), possibilidade de determinações simultâneas, substituindo assim vários instrumentos e a existência de mercado competitivo com muitos fornecedores.

A indústria do petróleo tem tirado grande proveito da espectroscopia no infravermelho próximo por meio da determinação de uma série de propriedades em petróleo, diversos derivados, como gasolina, querosene de aviação, asfalto e correntes intermediárias.

Uma das aplicações mais rentáveis da espectroscopia NIR numa refinaria é na otimização da produção de gasolina, sendo responsável por 60 a 70% do lucro de uma refinaria típica. A gasolina automotiva é produzida através da mistura de diferentes componentes, que podem incluir nafta

craqueada, nafta de reforma, nafta de destilação direta, alquilados e butano.

Um sistema de mistura de gasolina é composto por um conjunto de linhas, válvulas, bombas, analisadores e unidade de controle. Sensores e analisadores levam informações (variáveis de processo) do campo ao controlador, como vazões, temperaturas, posições das válvulas, status das bombas, resultados de análises químicas ou físico-químicas. O controlador comanda, através das variáveis de saída, a abertura e fechamento de válvulas e acionamento de bombas. Neste esquema, os analisadores de processo fornecem resultados importantes para garantir a otimização do processo e a qualidade do produto final.

Sistemas de controle automatizados de controle reduzem a mão-de-obra e perdas de produção, proporcionando um controle de qualidade do produto, com a flexibilidade de misturar uma variedade de componentes com uma mínima demanda de tempo.

Analisadores que utilizam a espectroscopia NIR podem fornecer informações essenciais para o controle do sistema de mistura de gasolina, através da previsão de diversos parâmetros de qualidade como octanagem, curva de destilação, pressão de vapor, densidade, concentrações de benzeno, aromáticos, olefinas e oxigenados.

Embora a indústria do petróleo nacional tenha se desenvolvido de maneira acentuada nos últimos anos, ela ainda é totalmente dependente de tecnologia importada para resolver seus problemas associados ao monitoramento e controle dos processos nas refinarias. Em particular, os analisadores de processo baseados em espectroscopia NIR, considerados a melhor opção para resolver grande parte dos problemas de produção de gasolina e querosene de aviação, bem como de outros produtos petroquímicos, não são produzidos no Brasil. Assim, o país não possui conhecimento tecnológico para produzir tais analisadores o que resulta não somente em uma dependência externa e na evasão de quantia significativa de divisas, como na não adequação completa das soluções propostas aos problemas específicos enfrentados pela indústria nacional.

O pedido de patente JP 2001242012, depositado em 25 de fevereiro de 2000 em nome de YOKOGAWA ELECTRIC CORP e intitulado “*Interferometer and Spectrum Analyzer*“ descreve o interferômetro com transformada de Fourier, utilizado por fabricantes como Yokogawa®, que possui um arranjo chamado *interferômetro de Michaelson*, com um conjunto de espelhos (fixo e móvel) e um divisor de feixes, para produzir um *interferograma*. Utilizando cálculos complexos (*Transformada de Fourier*), o espectro NIR é obtido a partir do interferograma. Essa tecnologia apresenta boa relação sinal-ruído, exatidão e precisão nos comprimentos de onda. Porém o sistema proposto pela presente invenção além de apresentar estas características é mais rápido para a obtenção dos espectros que o descrito no pedido de patente japonês. Além disso, o interferômetro descrito no documento citado apresenta como principais desvantagens o custo elevado e a existência de partes móveis, que o tornam menos robusto que o instrumento proposto pela presente invenção.

O filtro opto-acústico sintonizável (em inglês, AOTF), utilizado pela empresa Brimrose®, é um filtro espectral eletronicamente sintonizável, composto por um dispositivo eletro-óptico, sem partes móveis. Trata-se de um cristal que, quando atravessado por ondas acústicas de rádio freqüência (RF), funciona como um filtro óptico, separando um feixe de radiação de um único comprimento de onda de uma fonte policromática. O comprimento de onda da radiação selecionada é função da frequência da onda acústica aplicada no cristal. Assim, variando a frequência de RF aplicada, é possível selecionar, ou filtrar, um determinado comprimento de onda, tendo um acesso randômico a comprimentos de onda diferentes. Porém este acesso randômico é restrito e não é útil para a maioria das aplicações que se pode dar ao sistema descrito na presente invenção.

Ozaki e colaboradores descreveram no artigo intitulado “*Near-Infrared Spectroscopy in Food Science and Technology*” publicado na. New Jersey: John Wiley and Sons, 2007, p. 91-92, uma grade de reflexão móvel, utilizada por fabricantes como Foss® e Guided Wave®. Trata-se de um arranjo dispersivo, onde a separação da radiação em seus comprimentos de onda é

realizada por meio de um monocromador, composto por fendas (de entrada e saída), espelhos ou lentes colimadoras para produzir feixes paralelos e uma grade para dispersar a radiação em seus comprimentos de onda. A seleção dos comprimentos de onda é realizada através da movimentação da grade, direcionando o feixe selecionado para o detector. Diferentemente da presente invenção, existem desvantagens importantes, como necessidade de grande intensidade de radiação luminosa, devido à perda de radiação nas fendas, necessidade de grande estabilidade mecânica para garantir a exatidão e precisão dos comprimentos de onda e lentidão na varredura do espectro, visto que um comprimento de onda é selecionado por vez. No sistema proposto pela presente invenção a necessidade de alta intensidade da radiação luminosa é superada pelo uso de um arranjo de detectores de sulfeto de chumbo (PbS), conforme será descrito e com o uso de uma região espectral para a qual a emissão da fonte de radiação é naturalmente muito alta.

Com relação à estabilidade mecânica, o sistema apresentado na presente invenção descrito supera tal necessidade pelo fato de não apresentar partes móveis associadas à parte óptica responsável pela aquisição do espectro NIR. A parte móvel existente no instrumento refere-se somente ao posicionador das células de amostra e de referência e se associam a uma operação para a qual a tolerância mecânica é muito alta.

A grade de reflexão fixa, com rede de sensores, utilizada pelas empresas Tec5®, AstraNet®, Avantes®, Control Developments®, também utiliza fendas, espelhos e uma grade de reflexão, porém, ao invés de uma fenda de saída e um único detector, o sistema possui um arranjo de detectores, que permite capturar o sinal de uma série de comprimentos de onda simultaneamente. Desvantajosamente ele não possui partes móveis associadas a movimentação das células de amostra e referência, o que é visto na presente invenção, característica que não é crítica em termos de robustez mecânica, mas que tem impacto no desempenho do sistema, como não acontece em outros instrumentos. Outra desvantagem é que os arranjos já descritos ainda necessitam de grande intensidade de radiação luminosa,

devido à perda de radiação nas fendas. No sistema aqui proposto a necessidade de alta intensidade da radiação luminosa é superada pelo uso de um arranjo de detectores de PbS, conforme será descrito e com o uso de uma região espectral para a qual a emissão da fonte de radiação é naturalmente muito alta. Além disso, os fabricantes mencionados utilizam detectores de arseneto de gálio e índio (InGaAs) que são mais caros que os de PbS empregados na presente invenção.

O analisador NIR precisa ser previamente calibrado através da obtenção de espectros de um conjunto significativo de amostras com propriedades conhecidas. A obtenção desses espectros geralmente é realizada ao longo do tempo, de forma que as amostras coletadas representem a variabilidade usual das amostras que serão analisadas pelo instrumento de processo. Esse procedimento é geralmente realizado em laboratório, em instrumentos de bancada e as calibrações transferidas para analisadores de processo.

Visto que não existem dois espectrofotômetros NIR idênticos, as calibrações desenvolvidas em laboratório não podem ser utilizadas diretamente no analisador de processo, sendo necessário um procedimento de transferência de calibração. A transferência de calibração é um procedimento trabalhoso, envolve geralmente o uso de sofisticadas técnicas multivariadas e não garante o desempenho das calibrações exatamente conforme desenvolvidas em laboratório.

As deficiências usualmente notadas nos instrumentos e protocolos de implementação de analisadores de processos baseados em espectroscopia NIR, é a existência de dois instrumentos completamente distintos para se poder realizar uma aplicação de processo. Um deles fica no laboratório e o outro é construído para ser incorporado ao analisador de processo.

O pedido de patente internacional PCT/EP2008/051378 depositado em 05 de fevereiro de 2008, em nome de FOSS ANALYTICAL AB e intitulado "*Sample Holder*" descreve um analisador óptico compreendendo um compartimento de amostra para colocar uma amostra a ser analisada e um compartimento de referência para colocar de uma amostra de referência. A

invenção ainda diz respeito a um analisador de amostra com uma estrutura que inclui uma primeira superfície limitante, uma segunda superfície limitante alinhado substancialmente de maneira oposta à primeira superfície limitante, e uma parede disposta para definir o compartimento da amostra e o compartimento de referência entre a primeira e a segunda superfícies limitante. A invenção também se refere a um analisador óptico incluindo um suporte de amostra e detector de radiação.

Como pode ser observado o documento não descreve e muito menos sugere um espectrofotômetro portátil, parte integrante do sistema descrito na presente invenção, o qual permite realizar calibrações, ajustes e manutenções do espectrofotômetro em laboratório e sua integração ao sistema analisador de processo, através do acoplamento ao gabinete.

A patente norte-americana US 7,630,848, depositado em 29 de junho de 2005, em nome de FOSS ANALYTICAL A/B e intitulado "*Analysis system and method implementing distributed processing*" descreve um sistema de análise distribuída onde inclui pelo menos um instrumento de análise para a geração de dados de amostra a partir de uma amostra em um site local. Um dispositivo de armazenamento pode ser fixado a uma biblioteca de modelos de calibração em um local remoto a partir de um site local. Um processador de dados, que pode ser parte integrante ou separado do instrumento de análise, pode determinar característica da amostra, utilizando um modelo de calibração selecionado da biblioteca e os dados como exemplo. O processador de dados pode ser localizado no site local e pode ser conectado ao dispositivo de armazenamento através de um link de telecomunicações. O processador de dados pode temporariamente reter o modelo de calibração selecionado recebido através do link de telecomunicações.

Como pode ser observado o documento de patente norte-americano não descreve e nem sugere O uso de duas células idênticas, uma para a amostra, outra para referência, montadas em um posicionador, conforme o sistema descrito na presente invenção.

O artigo escrito por John Cooper e colaboradores, publicado na revista

Applied Spectroscopy, Volume 62, número 02, de 2011, intitulado "*Rapid Analysis of Jet Fuel Using a Handheld Near-Infrared (NIR) Analyzer"* descreve um analisador infravermelho próximo (NIR) que foi usado para construir modelos de quadrados mínimos parciais (PLS) relativos as propriedades do combustível de aviação para os dados espectrais (880-1570 nm). As propriedades incluídas foram: gravidade API, % de aromáticos, índice de cetano, densidade, ponto de congelamento, teor de hidrogênio, % de saturação, entre outras. Os modelos foram validados usando a validação (deixando um de fora) dos conjuntos de treinamento e ao prever um conjunto de testes independentes de combustíveis. A repetibilidade dos métodos desenvolvidos NIR foram determinada através da realização de medições repetidas em um analisador master único. A reprodutibilidade dos métodos NIR foi determinada através da realização de medições em várias amostras usando cinco diferentes analisadores. Os resultados indicam que os métodos de NIR são úteis para o monitoramento rápido da qualidade do combustível de jato comercial nos aeroportos durante o transporte, armazenamento e distribuição.
Como pode ser observado o artigo apresenta dados da análise de combustível aéreo feita pelo analisado NIR. Em nenhuam parte do documento é descrito a parte estrutural do analisador e sim apenas seus resultados comparativos.

O pedido de patente japonês JP 2009168711, depositado em 18 de janeiro de 2008, em nome de YOKOGAWA ELECTRIC CORP e intitulado "*Spectroscopic Analyzer of Near-Infrared Light and Infrared Light*" descreve um analisador de espectroscopia que inclui um interruptor óptico para alternativamente desviar a unidade de espectroscopia infravermelho tipo Fourier entre unidade de medição espectral de luz infravermelha e unidade de medição espectral de luz infravermelha próxima. As unidades de medição são configuradas para irradiar luz infravermelha e luz infravermelha próxima com relação à amostra, a fim de medir os respectivos espectros de luz.

Como pode ser observado nenhum documento do estado da técnica descreve ou sugere um analisador portátil que pode ser utilizado como instrumento de bancada, permitindo a coleta de espectros e o desenvolvimento

das calibrações em laboratório e também como instrumento de campo, funcionando como analisador de processo.

Diante das tecnologias descritas no estado da técnica, a presente invenção apresenta vantagens sob vários aspectos, tal como alta relação sinal-ruído, alta exatidão e precisão nos comprimentos de onda, rapidez para a obtenção dos espectros, alta repetibilidade e robustez.

Sumário da invenção

Para solucionar os problemas acima mencionados, a presente invenção propiciará vantagens significativas em relação a um dispositivo portátil que pode ser utilizado como instrumento de bancada, permitindo a coleta de espectros e o desenvolvimento das calibrações em laboratório e também como instrumento de campo, funcionando como analisador de processo, possibilitando um aumento do seu desempenho e apresentando uma relação custo/benefício mais favorável.

A presente invenção se refere a um analisador de processo baseado em espectroscopia no infravermelho próximo (NIR)**,** capaz de monitorar em tempo real a qualidade de produtos derivados do petróleo como gasolina, diesel e querosene de aviação permitindo a melhoria da produtividade, redução de custos de produção e controle contínuo da qualidade.

O analisador de processo baseado em espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) da presente invenção trata-se de um sistema composto por um espectrofotômetro NIR, portátil, acoplado a um gabinete que possui dispositivos para operação como analisador em linha. Um método de operação, desenvolvido para esse fim, controla todas as operações do analisador.

O espectrofotômetro portátil, parte integrante do analisador da presente invenção permite realizar calibrações, ajustes e manutenções do espectrofotômetro em laboratório e sua integração ao sistema analisador de processo, através do acoplamento ao gabinete. Tal fato, evita a necessidade de transferência de calibrações entre instrumentos de laboratório e processo, garantindo o desempenho das calibrações em linha, além de reduzir significativamente o tempo de desenvolvimento e o custo da aplicação

O uso de duas células idênticas, uma para a amostra, outra para referência, montadas em um posicionador, é um grande diferencial do analisador descrito na presente invenção, já que permite a obtenção sequencial de sinais da amostra e referência, espaçados por um intervalo de poucos segundos. Assim, é possível compensar alterações normais do arranjo óptico, como envelhecimento da fonte de radiação e garantir a qualidade da medida a longo prazo.

Com relação ao detector, uma vantagem que deve ser apontada é a utilização de um detector de arranjo linear de sensores de sulfeto de chumbo, que apresenta ótima detectividade e baixo custo, ao passo que os sistemas comerciais atuais são baseados em arranjos de sensores que empregam detectores de arseneto de gálio e índio, que são de alto custo.

O espectrofotômetro da presente invenção foi construído de forma a reduzir o uso de componentes mecânicos móveis ao mínimo. Além disso, as partes mecânicas móveis que permaneceram no projeto final não apresentam especificações críticas. Assim ele atende aos critérios de robustez necessários a este tipo de instrumento, que deve operar em processo.

Outra grande vantagem do analisador da presente invenção é apresentar partes móveis associadas ao posicionador das células de amostra e de referência e que estão relacionadas a uma operação para a qual a tolerância mecânica é muito alta.

Breve descrição das figuras

A estrutura e operação da presente invenção, juntamente com vantagens adicionais da mesma poderão ser melhor entendidas mediante referência aos desenhos em anexo e às seguintes descrições:

- A Figura 1 representa o diagrama esquemático que ilustra a montagem do espectrofotômetro.

- A Figura 2 representa o desenho do gabinete, sendo (a) a vista lateral esquerda, (b) a vista frontal e (c) a vista lateral direita.

- A Figura 3 representa o diagrama do seletor de amostras.

- A Figura 4 representa o diagrama de ligação dos relés e válvulas

solenóides.

- A Figura 5 apresenta o modo de atuação da válvula solenóide, onde (a) é a válvula energizada e (b) é a válvula desernegizada.

- A Figura 6 representa o diagrama de instalação da interface.

- A Figura 7 representa o circuito de alimentação com intertravamento pelo detector.

- A Figura 8 representa o fluxograma de inicialização do espectrofotômetro.

- A Figura 9 representa o fluxograma para obtenção do espectro de absorção.

- A Figura 10 representa o fluxograma mostrando a rotina de inicialização do programa de processo.

- A Figura 11 representa o fluxograma da rotina de limpeza da célula da amostra.

- A Figura 12 representa o fluxograma da rotina de análise do programa de processo.

- A Figura 13 representa o fluxograma da rotina de diagnóstico espectral do programa de processo.

- A Figura 14 apresenta os espectros históricos e atuais da emissão da fonte.

- A Figura 15 apresenta os espectros históricos e atuais da emissão do tolueno.

- A Figura 16 apresenta os espectros da derivada primeira (A) e segunda (B) do tolueno.

- A Figura 17 apresenta o espectro de absorção do tolueno onde as setas indicam as bandas de absorção empregadas no cálculo da linearidade fotométrica.

- A Figura 18 representa em (a) o corte transversal do suporte de Teflon contendo a furação para passagem de fluído, em (b) a vista lateral da peça mostrada em (a) e (c) o corte lateral da célula de fluxo montada.

- A Figura 19 representa as peças de Viton empregadas na construção

das células de fluxo, onde (a) é peça empregada para vedar a entrada de líquidos entre o suporte de teflon e a câmara da célula e (b) o espaçador que define o caminho óptico e a câmara da célula.

- A Figura 20 apresenta os espectros de alcanos lineares.

- A Figura 21 apresenta o gráfico de escores da análise PCA dos espectros de alcanos lineares.

- A Figura 22 apresenta os espectros de alguns hidrocarbonetos cíclicos.

- A Figura 23 apresenta os espectros de alguns hidrocarbonetos ramificados.

- A Figura 24 apresenta os espectros de alguns hidrocarbonetos aromáticos.

- A Figura 25 apresenta o conjunto de espectros de QAV-1 usados nas calibrações.

- A Figura 26 apresenta as derivadas (*Savitzky-Golay*) dos espectros de QAV-1.

- A Figura 27 apresenta os resultados do modelo para densidade.

- A Figura 28 apresenta os resultados do modelo para ponto de congelamento.

- A Figura 29 apresenta o conjunto de espectros de gasolina usados nas calibrações.

- A Figura 30 apresenta as derivadas (*Savitzky-Golay*) dos espectros de gasolina.

- A Figura 31 apresenta os resultados do modelo para destilação (ponto 10% evap.).

- A Figura 32 apresenta os resultados do modelo para destilação (ponto 50% evap.).

- A Figura 33 apresenta os resultados do modelo para destilação (ponto 90% evap.).

- A Figura 34 apresenta os resultados do modelo para destilação (ponto final de ebulição).

- A Figura 35 apresenta os resultados do modelo para destilação

(aromáticos).

- A Figura 36 apresenta os resultados do modelo para destilação (olefinas).

- A Figura 37 apresenta os resultados do modelo para destilação (saturados).

- A Figura 38 apresenta os resultados do modelo para destilação (enxofre).

- A Figura 39 apresenta os resultados do modelo para destilação (benzeno).

- A Figura 40 apresenta os resultados do modelo para destilação (índice anti-detonante).

- A Figura 41 apresenta os resultados do modelo para destilação (octanagem MON).

- A Figura 42 apresenta os resultados do modelo para destilação (octanagem RON).

- A Figura 43 apresenta os resultados do modelo para destilação (densidade).

- A Figura 44 apresenta os resultados do modelo para destilação (pressão de vapor Reid).

Breve descrição dos anexos

O Anexo 1 apresenta uma vista lateral do espectrofotômetro.

O Anexo 2 apresenta uma vista superior do espectrofotômetro.

O Anexo 3 apresenta o detalhe do posicionador com as células de amostra e referência e indica as chaves ópticas.

O Anexo 4 apresenta a visão externa do gabinete.

O Anexo 5 apresenta a visão interna do gabinete.

O Anexo 6 apresenta a visão interna do gabinete com identificação das partes.

O Anexo 7 apresenta a tela principal do programa PetroNIRLab.

O Anexo 8 apresenta a tela de manutenção do programa de laboratório.

O Anexo 9 apresenta a tela principal do programa de processo.

O Anexo 10 apresenta a primeira tela de manutenção do programa de processo.

O Anexo 11 apresenta a segunda tela de manutenção do programa de processo.

O Anexo 12 apresenta a terceira tela de manutenção do programa de processo.

O Anexo 13 apresenta os relatórios dos parâmetros de operação (esquerda) e do histórico de eventos (direita).

O Anexo 14 apresenta a tela principal do programa do gabinete de processo.

O Anexo 15 apresenta a célula de transmitância.

O Anexo 16 apresenta as partes componentes das células de fluxo empregadas no espectrofotômetro NIR. Em I estão representados: (a) corpo de teflon, (b) janela de quartzo, (c) janela de quartzo com furos para passagem do fluído, (d) espaçador de Viton que define o caminho óptico da célula, (e) espaçador de vedação, (f) corpo de teflon com furos para passagem do fluído e com parafusos (2 dos 8 empregados na montagem da célula são mostrados). Em II estão representados (a) corpo de teflon, (b) janela de quartzo, (g) célula parcialmente montada com a sobreposição (de cima para baixo) de (d), (c), (e) e (f) mostrados em I, ao lado.

Descrição detalhada da invenção

Embora a presente invenção possa ser suscetível a diferentes modalidades, é mostrada nos desenhos e na seguinte discussão detalhada, uma modalidade preferida com o entendimento de que a presente descrição deve ser considerada uma exemplificação dos princípios da invenção e não pretende limitar a presente invenção ao que foi ilustrado e descrito aqui.

A presente invenção se refere a um analisador de processo baseado em espectroscopia no infravermelho próximo (NIR). Trata-se de um analisador composto por um espectrofotômetro NIR, portátil, acoplado a um gabinete que possui dispositivos para operação como analisador em linha. Um método de operação, desenvolvido para esse fim, controla todas as operações do

analisador.

O analisador de processo baseado em espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) revelado na presente invenção compreende os seguintes elementos principais:

A. Espectrofotômetro

O espectrofotômetro ou dispositivo de análise de espectrofotometria que compreende um policromador preferencialmente em um arranjo tipo Czerny-Turner, composto por uma fonte de radiação, um filtro de silício, lentes de colimação e focalização, células de transmitância para amostra e referência, um obturador, uma fenda de entrada, dois espelhos esféricos, uma rede de difração e um detector NIR. O instrumento foi montado num suporte de alumínio anodizado construído localmente.

A Figura 1 apresenta o diagrama de montagem do espectrofotômetro, composto por uma fonte (1A), um filtro de silício (2A), uma lente de colimação (3A), um posicionador (4A), uma célula de referência (5A), uma célula de amostra (6A), uma lente de focalização (7A), um obturador (8A), uma fenda (9A), uma rede de difração (10A), um dissipador de calor (11A), um detector NIR (12A) e dois espelhos (13A). Os Anexos 1 e 2 são fotografias do instrumento montado.

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

Fonte

A fonte de radiação (1A) do espectrofotômetro é constituída por uma lâmpada halógena de filamento de tungstênio preferencialmente de 20 W de potência, com tensão de alimentação preferencialmente de 12V. A fonte de radiação é fixada sobre um suporte (soquete) de cerâmica. A alimentação elétrica da fonte de radiação é suprida por qualquer fonte elétrica regulada de corrente contínua.

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

nessa operação (descrito posteriormente).

Filtro óptico de silício

Visto que a fonte tem um largo espectro de emissão, o detector pode receber radiação espúria, proveniente de ordens de difração não desejadas. O sinal espúrio recebido pelo detector afeta negativamente a linearidade da absorbância medida.

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

O filtro óptico selecionado foi o filtro de silício (2). O referido filtro bloqueia qualquer radiação de comprimento de onda inferior a 1000 nm, eliminando assim o efeito de ordens indesejadas.

Lentes de colimação e focalização

Duas lentes foram utilizadas no arranjo óptico. Uma lente de vidro (3A), preferencialmente BK7 de 25 mm de diâmetro e 100 mm de distância focal foi utilizada para colimar o feixe luminoso que atinge a célula. Uma outra lente (7A), de mesmas características, foi utilizada para focalizar a radiação proveniente da célula na fenda da câmara do instrumento.

Células de transmitância

O espectrofotômetro contém duas células, construídas de forma a mais semelhante possível entre si, considerando as suas dimensões e os materiais empregados. Uma delas permanece vazia e é empregada no processo de obtenção do sinal de transmitância de referência (5A). A outra recebe as amostras, bem como os fluidos de limpeza e de diagnóstico do espectrofotômetro (6A).

O processo de otimização do sinal analítico para a faixa de comprimento de onda empregada no espectrofotômetro mostrou que o caminho óptico de 1,50 mm é o ideal para a obtenção dos espectros de absorbância empregados na previsão dos parâmetros de qualidade da gasolina.

Este caminho óptico é obtido com o uso de um espaçador cortado de

uma manta de Viton com 1,50 ± 0,15 mm de espessura.

O Viton é um flúor-polímero que apresenta alta resistência química, principalmente em relação aos hidrocarbonetos presentes na gasolina, ao mesmo tempo em que possui características físicas adequadas à vedação da célula.

As células são montadas em um posicionador (4A), acionado por um motor de passos, controlado pelo micromputador, que permite a seleção da célula que será alinhada ao feixe luminoso para a obtenção do espectro da amostra ou referência.

Paralelo ao posicionador foi instalado um suporte com quatro sensores fotoelétricos, que funcionam como chaves ópticas, utilizadas para controlar com precisão o movimento do posicionador de amostras (Anexo 3).

Obturador

O obturador (8A), também controlado pelo microcomputador, tem a função de bloquear a passagem de luz à caixa da rede de difração e detector, para a obtenção das correntes de escuro do detector. Uma chave óptica integrada ao corpo do obturador informa ao programa de controle do analisador a situação do obturador (aberto ou fechado).

Fenda

A fenda (9A) permite a passagem da radiação proveniente da lente focalizadora, através do obturador, impedindo a entrada de luz espúria na caixa da rede de difração e detector.

Espelhos

Um espelho esférico côncavo (13A), preferencialmente recoberto com ouro foi utilizado para colimar o feixe de radiação infravermelha proveniente da fenda e direcioná-lo ao centro da rede de difração. Este espelho é fixado num suporte de alumínio anodizado que possui um parafuso na base para fixação e parafusos para o ajuste fino do foco e centralização do feixe infravermelho na rede de difração.

Um outro espelho idêntico (13A) foi utilizado para focalizar a imagem formada pelos comprimentos de onda no plano do detector.

Rede de difração

Para a montagem do espectrofotômetro, foi escolhida preferencialmente uma rede de difração (10) de 25 x 25 mm com 300 linhas por mm, otimizada para a região espectral preferencialmente em torno de 1600 nm e com dispersão angular de 3,18 nm/mr.

Detector

O detector (12A) do sistema é um arranjo constituído de foto-resistores de sulfeto de chumbo dispostos linearmente. O arranjo de foto-resistores faz parte de um circuito híbrido que conta com dispositivos microeletrônicos analógicos e digitais com interface para computador do tipo USB. O detector também possui um sistema de resfriamento tipo Peltier para manter sua temperatura estabilizada.

Cada um dos fotoresistores de sulfeto de chumbo é conectado a uma fonte de potencial estabilizado (Vbias) gerando uma corrente que é coletada por um capacitor de integração.

Mesmo na ausência de radiação incidente nos sensores, uma corrente apreciável circula pelos mesmos. Esta corrente, denominada corrente de escuro, apresenta pequenas diferenças para cada um dos sensores, sendo necessário efetuar uma correção individual para equalizar a resposta de cada um deles. Esta operação é efetuada pelo circuito controlador do detector, que mede a corrente de escuro de cada sensor, armazena os valores resultantes na memória do sistema e subtrai os valores da corrente de escuro para cada um dos sensores (correção de offset), de tal maneira que o circuito de medição de cada sensor (circuito de “sample & hold”) mede apenas a corrente resultante da radiação que incide nos elementos de PbS aumentando, assim, a faixa dinâmica de trabalho do detector. Os sinais medidos simultaneamente pelos circuitos de “sample & hold” são enviados a um circuito multiplexador que envia os sinais analógicos de cada foto-sensor serialmente para um circuito de conversão analógico-digital (A/D) com resolução que digitaliza os sinais e os envia para o computador que controla o sistema.

O detector é fornecido com um software para controle e operação do

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

B. Gabinete

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

- proteção do instrumento contra intempéries, poeira, etc, de modo a prevenir danos aos seus componentes ópticos e eletrônicos;

- condicionamento da temperatura (refrigeração e aquecimento, conforme necessário), para garantir a preservação dos componentes eletrônicos, prevenir variações no arranjo óptico, favorecer a estabilização do detector e evitar alterações espectrais;

- limpeza periódica da célula, para evitar alterações espectrais devido à contaminação por depósitos ou resíduos de produtos;

- proteção contra riscos de explosão ou incêndio, provocados por descargas elétricas em atmosfera rica em hidrocarbonetos

Para satisfazer tais necessidades, foi providenciado um gabinete fechado, com grau de proteção IP 65.

A Figura 2 apresenta o esquema do gabinete com dimensões. Os Anexos 4 e 5 mostram fotos do gabinete, descrito em detalhes a seguir (os números entre parênteses referem-se às marcações nas figuras).

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

Na parte lateral direita, encontram-se entradas (5) com válvulas (6) para a amostra do processo, dois fluidos de limpeza e ar para secagem da célula.

Neste mesmo lado, existem as entradas de ar comprimido (7), para as funções de pressurização, resfriamento (por um sistema de vortex) e acionamento das válvulas solenóides dentro do gabinete. O desenho mostra também as saídas para referência atmosférica do pressostato (8).

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

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

No Anexo 6 podem ser vistos os componentes principais do interior do analisador. A amostra, os dois fluidos de limpeza e o ar comprimido entram no gabinete e encontram um conjunto de válvulas (15) que visam selecionar o fluido que será enviado para a célula do espectrofotômetro.

O fluido selecionado, por exemplo, a amostra, segue então para uma serpentina (16) para favorecer o equilíbrio térmico com a atmosfera dentro do gabinete. Um sensor/transmissor de temperatura (17) instalado a seguir é utilizado para garantir que a temperatura da amostra está dentro de um intervalo aceitável. A amostra segue então para a célula do espectrofotômetro (18). Um sensor/transmissor de vazão (19) é usado para verificar a existência de fluxo e assegurar a renovação da amostra no interior da célula.

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

Seletor de amostras

A limpeza periódica da célula com solventes e o diagnóstico do espectrofotômetro usando espectros de um material de referência só se tornam possíveis por meio de um seletor de amostras.

O seletor de amostras deve permitir o envio de uma amostra representativa e não contaminada ao analisador. Deve permitir a seleção da corrente de forma automatizada, mantendo a integridade da amostra por evitar contaminação cruzada entre correntes.

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

Para evitar tais problemas, foi utilizado um seletor de amostras moderno, com sistema de duplo bloqueio e sangria (*double block and bleed*), montado em módulos, que minimiza o espaço necessário e reduz o tempo de instalação.

A Figura 3 representa um diagrama do seletor de amostras, onde (1) é o espectrofotômetro, (2) é o descarte, (3) é a entrada da amostra, (4) é a entrada do fluido 1, (5) é a entrada do fluido 2 e (6) é a entrada do ar.

O sistema possui duas válvulas de bloqueio para cada corrente. Instalado entre as duas válvulas, existe uma linha comum para descarte atmosférico. Quando uma corrente é selecionada, as válvulas dessa corrente são abertas permitindo a passagem do fluido, enquanto a válvula da linha comum de descarte desse fluido fica fechada.

As válvulas de passagem dos demais fluidos permanecem fechadas, mantendo-se abertas suas respectivas válvulas da linha comum de descarte. Nessa situação, se houver algum vazamento em qualquer válvula de passagem dos fluidos não selecionados, o fluido é direcionado para o ponto de menor pressão, ou seja, o descarte atmosférico, impedindo a contaminação do fluido selecionado.

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

A seleção das correntes é feita pneumaticamente, por meio de ar

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

Relés e solenóides

Para a atuação das válvulas solenóides, foi escolhido um relé de estado sólido. Este relé apresenta tensão de controle na faixa de 3 a 32 VDC, preferencialmente com corrente máxima de operação de 10 A. O relé de estado sólido apresenta várias vantagens em relação ao eletromecânico. O relé de estado sólido não tem partes móveis, tem isolação elétrica entre a entrada e a saída, apresenta resistência a choques e vibrações, tem baixo tempo de resposta e não apresenta problemas de contato. Foram utilizados seis relés de estado sólido, um para cada válvula solenóide a atuar. Os relés recebem sinal da interface e comandam as válvulas solenóides para permitir a atuação pneumática das válvulas.

A Figura 4 apresenta o diagrama de ligação dos relés de estado sólido.

Em uma modalidade preferencial da presente invenção seis válvulas solenóides foram usadas, uma para cada válvula. As solenóides SV1 a SV4 atuam o seletor de amostras, para permitir a entrada da amostra, fluido 1, fluido 2 e ar, respectivamente. As solenóides SV5 e SV6 atuam as válvulas de saída (descarte e atmosfera, respectivamente).

Na modalidade preferencial da presente invenção foram utilizadas válvulas de três vias. A Figura 5 apresenta o modo de atuação da válvula solenóide. A válvula é montada com conexões para a linha de ar comprimido (1), alívio atmosférico (2) e válvula pneumática (3). Quando energizada (a), a válvula interliga as conexões de ar comprimido e válvula pneumática, permitindo a passagem do ar, abrindo assim a válvula. Ao ser desenergizada

(b), a solenóide interliga a válvula pneumática à linha de alivio atmosférico, fazendo com que a válvula alivie a pressão e se feche.

Computador

Para o controle do analisador, realização de cálculos e envio dos resultados foi selecionado um computador industrial.

Sensor de vazão

A medição da vazão é um aspecto crítico para garantir a renovação da amostra na célula do analisador a cada análise realizada, bem como sua lavagem efetiva com os fluidos de limpeza. A escolha do medidor levou em conta a faixa de vazão a medir, a resistência das partes internas a hidrocarbonetos, a ausência de partes mecânicas e a possibilidade de medir vazão de ar.

O sensor foi desenvolvido especialmente para trabalhar preferencialmente com hidrocarbonetos, usando materiais como vidro borossilicato, PEEK e ETFE. Trabalha na faixa de 0 a 50 mL/min para gasolina e não tem partes mecânicas.

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

Visto que a condutividade térmica é diferente para cada fluido, foi feita a calibração individual para cada corrente analisada.

Interface de aquisição

Para a comunicação entre o computador e os demais componentes do analisador foi utilizado um dispositivo de aquisição de dados. O dispositivo permite a conexão com o computador, preferencialmente, via USB e dispõe de 8 entradas e 2 saídas analógicas e 12 linhas de entrada/saída digitais.

As portas foram utilizadas para saída dos sinais de acionamento dos relés de estado sólido para comutar as válvulas solenóides de seleção e

descarte dos fluidos e entrada dos sinais dos sensores de temperatura, pressão e vazão.

A Figura 6 mostra o diagrama de ligação da interface com os sensores de temperatura e vazão e as saídas para acionamento dos relés de estado sólido para comando das válvulas.

Sistema de controle de temperatura

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

Para a redução da temperatura interna, utilizou-se preferencialmente, um resfriador tipo vortex, por ser mais simples, mais barato, mais robusto e requerer menos manutenção que um aparelho de ar condicionado para uso em áreas classificadas.

O sistema de vortex é tradicionalmente usado na instrumentação analítica de processo e de amplo conhecimento por um técnico versado no assunto. O controle da temperatura interna é feito através de um controlador eletrônico digital (26), que pode acionar um aquecedor elétrico (27) ou uma válvula (28) para fornecimento de ar comprimido ao vortex para resfriamento. O gabinete é provido de um ventilador (29) para favorecer a homogeneição da temperatura interna (Anexo 6).

Sistema de controle de pressurização

Preferencialmente, a instalação do instrumento é feita dentro da refinaria, numa área onde existe a possibilidade de vazamento de hidrocarbonetos, com o desenvolvimento de uma atmosfera potencialmente explosiva. Tal local é classificado como “Zona 2”, de acordo com a norma ABNT NBR IEC 60079, Parte 10-1 (Classificação de áreas — Atmosferas explosivas de gás). Para atender essa necessidade, o gabinete foi dotado de

um sistema de purga tipo Z.

Desta forma, o gabinete do analisador possui uma entrada de ar de instrumentação (7), com filtro e regulador de pressão para a sua pressurização. Um pressostato (30) no interior do gabinete, com indicador (2) na porta do mesmo, gera um sinal de alarme em caso de falha de pressurização. Uma válvula de alívio (12) permite a passagem do ar no caso de pressurização excessiva (Anexos 4, 5 e 6).

Sistema de proteção contra explosão no interior do gabinete

Um vazamento da amostra pode criar uma atmosfera potencialmente explosiva no interior do gabinete. Para evitar esse risco, o gabinete foi equipado com um detector de gás combustível (31) por infravermelho. O detector é à prova de explosão. Para a alimentação elétrica do detector, foi instalada uma fonte de 24VDC numa caixa à prova de explosão (32(Anexo 6).

A alimentação elétrica de todos os componentes do analisador (espectrofotômetro, computador, sensores de vazão, temperatura, válvulas solenóides, etc) está intertravada com o detector de hidrocarbonetos. Desta forma, na ocorrência de um vazamento de amostra no gabinete, o detector percebe a presença de hidrocarbonetos e gera um sinal que desliga todos os componentes elétricos instalados, por meio de um relé (33). Nessa situação, somente o detector de hidrocarbonetos permanece energizado, monitorando o ambiente e um sinal é enviado ao SDCD informando o ocorrido. Uma lâmpada na frente do gabinete (4) também é acesa para alertar a situação. Com o desligamento das válvulas solenóides, o suprimento de ar de instrumento é cortado e as válvulas de seleção de amostra (15, 20 e 21) bloqueiam todas as entradas e saídas. Disjuntores (34) e fusíveis (35) completam a instalação elétrica do gabinete. Esse circuito está ilustrado na Figura 7, onde (1B) é a alimentação principal, (2B) é a fonte, (3B) é o espectrofotômetro/computador/solenóides, (4B) é o contator, (5B) os sensores de temperatura e vazão, (6B) é o detector e (7B) a lâmpada (Anexo 6).

C. Operação do analisador:

Três programas computacionais foram desenvolvidos na plataforma

Visual Basic 6.0 (Microsoft) para o gerenciamento do analisador:

I- O programa de laboratório (PetroNIRLab) é utilizado quando o espectrofotômetro NIR encontra-se no laboratório permitindo a sua manutenção e obtenção de espectros que serão empregados na construção de modelos de regressão multivariados. Função: controle do espectrofotômetro;

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

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

Programa de Laboratório (PetroNIRLab)

A principal função do programa de laboratório (PetroNIRLab) é controlar os diversos procedimentos do espectrofotômetro envolvidos na etapas de obtenção de espectros NIR. Ele também foi projetado para permitir que sejam obtidos espectros visando à construção de modelos de calibração multivariados. Além disso, o programa também possui sub-rotinas que auxiliam o usuário na manutenção do espectrofotômetro como, por exemplo, a substituição e avaliação de células espectrofotométricas e da fonte de radiação (lâmpada de tungstênio). O Anexo 7 mostra a tela principal do programa de laboratório.

Inicialização do Espectrofotômetro

Lembrando que o espectrofotômetro opera com duas células

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

O espectrofotômetro conta ainda com uma quarta chave óptica

(CHCent), que permite que o feixe de radiação proveniente da lâmpada alcance os detectores sem passar por nenhuma das células espectrofotométricas, mas este é um caso especial utilizado apenas na manutenção do dispositivo.

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

A Figura 8 mostra a rotina empregada para a inicialização do espectrofotômetro e obtenção de espectro.

Obtenção de Espectros

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

Primeiramente é obtido o espectro do escuro, ou seja, a leitura da diferença de potencial fornecida pelos sensores na ausência de radiação, sendo estes valores armazenados em uma matriz (*ArrayEscuro)* de dimensão

definida pelo número de varreduras versus o número de sensores (256). Imediatamente após este procedimento é calculado o vetor médio (Escuro) com dimensão de 256 dados representando as intensidades em volts de produzida pelos sensores na ausência de radiação.

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

$$\text{Absorbância}_i = \frac{\text{Amostra}_i - \text{Escuro}_i}{\text{Referência}_i - \text{Escuro}_i}$$

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

A Figura 9 apresenta o fluxograma para aquisição dos espectros de absorção, descrito anteriormente. O espectro de absorbância obtido é mostrado na janela principal do programa (Anexo 7) sendo que os dados da abscissa representam o vetor de comprimento de onda (*CompOnda*, dimensão

de 256 dados), o qual foi determinado por meio da calibração do arranjo de sensores empregando os valores de máximos de absorção de um espectro de tolueno obtido com o próprio espectrofotômetro.

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

Obtenção de Espectros para a Construção de Modelos de Calibração Multivariados

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

Obtenção de Espectros em Função do Tempo

O programa desenvolvido oferece também a possibilidade da obtenção

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

Duas diferentes formas de obtenção de espectros estão disponíveis. A primeira envolve a obtenção de um único espectro de escuro e de referência para diferentes espectros de transmissão da amostra. Este procedimento é recomendado para curtos intervalos de tempo entre os espectros, minimizando problemas de alteração do espectro de referência. Por outro lado, para estudos que necessitem do uso de longos intervalos de tempo, são obtidos um espectro do escuro e de referência para cada espectro de transmissão da amostra, garantindo uma correção mais efetiva da linha de base.

Rotina de Manutenção

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

Sendo autorizado o aceso à rotina de manutenção, uma nova tela de comunicação com o usuário é aberta conforme mostra o Anexo 8. Do lado direito são encontrados diversos botões de funções ativos que possibilitem ao usuário o controle individual das diversas funções do espectrofotômetro. O principal objetivo destes botões é permitir o ajuste inicial dos dispositivos que apresentam movimentos mecânicos e também buscar rapidamente solucionar problemas causados por falha destes dispositivos. A seguir serão discutidas algumas das principais sub-rotinas presentes nesta área da janela de manutenção:

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

alimentação do espectrofotômetro.

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

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

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

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

Localizado abaixo da região onde são mostrados os espectros, estão diversos botões que permitem chamar sub-rotinas para a obtenção de espectros de referência, transmissão da amostra e absorbância em tempo real enquanto o operador executa o alinhamento de lâmpada. Estes espectros são armazenados em uma pasta denominada “histórico” sendo que cada um é automaticamente mostrado na área gráfica da janela de manutenção sempre que a rotina correspondente for selecionada. Cada espectro serve, portanto, como uma referência histórica, permitindo que o usuário ajuste uma nova lâmpada de forma a obter um espectro atual semelhante ao espectro histórico.

Este procedimento foi idealizado visando evitar que ocorra a desatualização de modelos de calibração diante da necessidade de troca da lâmpada (fonte de radiação). Essa habilidade de visualização do espectro de emissão da lâmpada e comparação, em tempo real, com o espectro histórico, é uma inovação desse instrumento que permite ao usuário, quando da substituição da fonte, ajustar a posição da lâmpada de forma a obter um espectro de emissão semelhante ao espectro da lâmpada anterior e assim preservar os modelos desenvolvidos.

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

Programa de Processo (PetroNIRProc)

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

O programa de processo (PetroNIRProc) foi desenvolvido visando a operação do analisador (espectrofotômetro NIR mais gabinete) na área de produção fazendo o monitoramento *on-line* de amostras de combustíveis, tais como óleo diesel, gasolina, e gasolina de aviação. Ele também controla uma série de válvulas solenóides e pneumáticas e de sensores de temperatura e de vazão, presentes no interior do gabinete onde fica localizado o espectrofotômetro quando está operando em processo. O programa também fornece, com base nos espetros obtidos, a previsão de parâmetros de

qualidade de amostras através dos modelos de calibração multivariados construídos em laboratório. Além disso, o programa executa automaticamente avaliações das condições espectrais do espectrofotômetro e limpeza periódicas da célula da amostra e fornece o tempo de uso da lâmpada do espectrofotômetro. Finalmente, o programa gera resultados e alarmes que através de um protocolo MODBUS RTU são transferidos para o programa de controle da refinaria via controlador lógico programável (*Programmable Logic Controller*) ou PLC.

O Anexo 9 mostra a tela principal do programa de processo. Nela são apresentados parâmetros previamente selecionados como número de varreduras (número de espectros por amostra para obtenção do espectro médio), tempo de integração do detector do espectrofotômetro e intervalo de tempo entre a obtenção de espectros da amostra do processo monitorado. Estas informações são inseridas no programa na área de manutenção.

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

Na parte superior da janela do programa de processo (Anexo 9) observa-se um diagrama de fluxo composto por um conjunto de seis válvulas solenóides (azuis) as quais estão localizadas no interior do gabinete e outras seis válvulas (brancas) localizadas na parte externa do gabinete. As válvulas solenóides são controladas por meio das rotinas do programa de processo

através de sinais lógicos TTL provenientes da interface serial USB presente no gabinete. É também possível abrir ou fechar as válvulas através do toque na tela sobre as imagens das válvulas. A imagem da válvula indica o seu estado: branca, se estiver aberta e azul, se fechada. Para poder realizar o controle manual é necessário ter uma senha de acesso, garantido, desta forma, que este procedimento só possa ser realizado por um usuário autorizado.

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

Rotina de Inicialização do Analisador

O procedimento de inicialização do programa de processo estabelece as condições iniciais de controle do sistema de fluidos e do espectrofotômetro. A Figura 10 mostra um fluxograma contendo os principais procedimentos adotados para a inicialização do analisador.

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

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

Rotina de Limpeza da Célula da Amostra

Uma vez estabelecido o controle do espectrofotômetro, é iniciado o processo de limpeza da célula espectrofotométrica da amostra. Esta rotina é mostrada na Figura 11. Neste processo, um sinal TTL é enviado ao relé de estado sólido permitindo que seja aplicada uma diferença de potencial (127 V AC) à válvula solenóide que, por sua vez, permite a pressurização da linha da válvula pneumática que permite a abertura da válvula do descarte. Seguindo procedimento semelhante, é posteriormente enviado um sinal TTL ao relé que controla a válvula solenóide que, por sua vez, pressuriza a linha da válvula pneumática que permite a passagem de um fluxo de ar comprimido através da célula espectrofotométrica da amostra. Este ar desloca todo o fluído presente no interior da linha e da célula enviando o fluído para o tanque de recuperação. Procedimentos semelhantes são realizados para a passagem seqüencial dos fluidos de limpeza (tolueno e pentano). Posteriormente, a linha é preenchida com a amostra proveniente do processo garantido a limpeza final das linhas e da célula com a própria amostra. A cada passagem dos fluidos pelo sistema, inclusive o ar comprimido, o sensor de vazão é monitorado pelo programa, visando confirmar o deslocamento de fluido pelo sistema e garantindo, desta forma, que efetivamente este foi limpo. No caso da vazão de algum fluido estar fora da condição de controle pré-estabelecida, um alarme é gerado.

Finalmente, a válvula de descarte é fechada e o sensor de vazão é novamente monitorado para assegurar que não esteja ocorrendo vazamento da amostra. Valores de vazão diferente de zero indicam a possibilidade de

vazamento e, neste caso, um alarme é gerado e a operação do analisador é imediatamente interrompida.

Os valores do tempo de limpeza e da vazão de cada fluido são previamente introduzidos pelo operador nas páginas de manutenção do programa de processo. O Anexo 10 mostra a primeira tela de manutenção onde são introduzidas as variáveis relativas ao controle de temperatura do gabinete e da amostra e as variáveis de vazão que são empregadas no monitoramento de eventuais vazamentos. Além isso, os parâmetros da calibração dos sensores de temperatura, coeficiente angular e linear (discutidos anteriormente), intervalo tempo para o equilíbrio térmico da amostra no interior do gabinete, o intervalo de tempo entre leituras da temperatura no caso de falha e a tolerância na medida da temperatura, constituem outros parâmetros de entrada do programa.

O intervalo de tempo para o equilíbrio térmico da amostra no interior do gabinete é utilizado para manter a amostra no interior da célula, sob regime de fluxo constante, visando garantir que a sua temperatura seja igual a do gabinete (condição de controle) no momento da obtenção do espectro.

A tolerância na medida da temperatura determina o valor aceito da variação da temperatura ao redor do valor de controle da temperatura definida para a operação do gabinete e da amostra no momento da obtenção do espectro.

Finalmente, o intervalo de tempo entre leituras da temperatura no caso de falha define o período de tempo entre três leituras consecutivas do sensor de temperatura no caso desta variável estar fora dos limites estabelecidos. Este procedimento foi adotado para garantir que realmente uma circunstância de falha do sistema foi detectada não a confundindo com um erro de leitura causado, por exemplo, por um pico de tensão na rede de alimentação ou outra situação semelhante, que poderia gerar um alarme falso.

O Anexo 11 mostra a segunda tela de manutenção do programa de processo. Nesta tela podem ser observados os diversos parâmetros para o controle da vazão da amostra, dos líquidos de limpeza (tolueno e pentano) e do

ar. Os procedimentos utilizados empregando os valores de entrada dos parâmetros de vazão são semelhantes àqueles discutidos anteriormente para os parâmetros de temperatura.

Rotina de Análise

A Figura 12 mostra o fluxograma para a rotina de análise. Inicialmente é feita a leitura do arquivo (*default*) onde estão armazenados todos os parâmetros de controle do programa de processo (temperaturas, vazões, números de espectros, etc.). Posteriormente, é feita a leitura da temperatura do gabinete comparando este valor com o valor de controle. Se o valor da leitura atual estiver situado entre o valor de controle ± a tolerância de temperatura do gabinete, o sistema prossegue com a análise, caso contrário, a operação do analisador é automaticamente interrompida e um alarme é gerado. Esta seqüência de eventos garante que a temperatura do gabinete está sob controle não afetando as medidas espectrais.

Na seqüência, são abertas as válvulas de descarte e amostra, respectivamente por um período de tempo definido pelo operador. A vazão atual da amostra é comparada com a vazão de controle (± tolerância da vazão da amostra) e, dependendo do resultado, o sistema prossegue com a análise ou a mesma é interrompida, sendo que neste último caso um alarme é gerado pelo programa. O monitoramento da vazão garante que existe uma renovação da amostra no interior da célula espectrofotométrica, evitando a possibilidade do sistema estar obtendo espectros de uma mesma alíquota da amostra do processo. O intervalo de tempo de amostragem de ser selecionado de forma a garantir que a amostra atual lave todo o sistema, desde o ponto de coleta até a célula espectrofotométrica da amostra.

Continuando a análise, as válvulas da amostra e de descarte são fechadas e a válvula para a atmosfera é aberta. Neste momento, é verificado se existe alguma vazão da amostra no interior da tubulação que conecta o ponto de amostragem à válvula da atmosfera passando pela célula espectrofotométrica. Se a vazão for diferente de zero (± tolerância na medida de vazamento), a válvula da atmosfera é imediatamente fechada, a operação

do sistema é interrompida e um alarme é gerado. Não sendo verificado nenhum vazamento, é iniciada a contagem de tempo para o equilíbrio térmico da amostra. Passado este tempo, o programa faz a medida da temperatura da amostra através da leitura do sensor, sendo este valor comparado ao valor de controle (± a sua tolerância). Assim como nos casos anteriores, a análise é interrompida ou segue o procedimento normal dependendo se o valor da temperatura da mostra aceito ou não. No caso da temperatura ser aceita, o espectro da amostra é obtido e a válvula da atmosfera é fechada. O procedimento de abrir a linha de amostragem para o ambiente no momento da obtenção do espectro garante que a pressão no interior da célula de medida seja sempre a mesma e, portanto, os dados espectrais sejam obtidos em condições semelhantes de pressão, evitando efeitos indesejáveis de alteração de densidade dos líquidos.

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

De posse do espectro, o programa de processo executa a rotina de previsão dos parâmetros de análise. Para executar as previsões foi empregado o programa OLUP (*On-Line Predictor 9.8, Camo*) através de uma *DLL* fornecida pelo fabricante. A rotina de previsão do programa de processo transfere para a *DLL* do OLUP o espectro atual e, através dele, são feitas as

previsões dos parâmetros de interesse. O número de previsões é definido pelo número de modelos introduzidos no programa de processo através da terceira tela de manutenção. Por exemplo, o Anexo 12 mostra a terceira tela de manutenção onde é possível observar que existem quatro modelos para a previsão dos parâmetros: ponto de congelamento, ponto de fulgor, ponto inicial de ebulição e ponto final de ebulição. Assim, para um espectro obtido em processo, os quatro parâmetros serão automaticamente calculados. Na estrutura atual do programa de processo é possível introduzir até 20 modelos e, portanto, prever igual número de parâmetros. Para introduzir os modelos, o operador deve tocar sobre o botão “modelos” presente na terceira tela de manutenção. Imediatamente, uma janela de comunicação é aberta solicitando o número de modelos que serão introduzidos. Uma tabela é construída na própria tela de manutenção contendo um número de linhas iguais ao número de modelos. No exemplo mostrado no Anexo 12 é possível observar uma tabela com quatro linhas. Tocando agora sobre a linha, uma nova janela de diálogo é aberta solicitando que o operador selecione a localização do arquivo do modelo que será introduzido. Por exemplo, se o modelo estiver armazenado em um *pendrive,* após o operador selecionar o arquivo do modelo, o programa de processo transfere automaticamente este arquivo para uma pasta específica do disco rígido do computador onde o modelo ficará armazenado para ser posteriormente acessado pelo OLUP para realizar as previsões. Além de selecionar os modelos, o operador deve introduzir também os valores de RMSEP de cada modelo. Na última coluna da tabela, caso seja necessário, é possível alterar o valor do fator cujo valor pré-estabelecido (*default*) é 2. As previsões realizadas no período de uma semana são armazenadas na pasta correspondente da semana em um único arquivo do tipo ASCII.

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

$$yDeviation = \sqrt{Var\,\mathrm{Re}\,sYVal\left(\frac{\mathrm{Re}\,sXValAm_{prev}}{\mathrm{Re}\,sXValTot} + H_i + \frac{1}{I_{cal}}\right)\left(1 - \frac{a+1}{I_{cal}}\right)}$$

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

Ao final do procedimento de cálculo, os valores previstos e de *Deviation* são mostrados na tela principal do programa (Anexo 9) na tabela localizada na área inferior central da tela. Na última coluna desta tabela é realizada uma classificação (*status*) do valor previsto (resultado da análise) da amostra em aceito ou anômalo (*outlier*). Esta classificação é feita com base na comparação entre o valor de *Deviation* e o valor de RMSEP multiplicado pelo fator, conforme a equação.

se *Deviation* < (fator x RMSEP), então o valor previsto é aceito;

se *Deviation* > (fator x RMSEP), então o valor previsto é considerado anômalo

Após a previsão, os dados são imediatamente transferidos através do protocolo MODBUS para o sistema de gerenciamento de dados da refinaria. No caso de qualquer parâmetro de análise estar fora da especificação, um alarme é gerado.

Terminado o procedimento de previsão, a rotina de análise inicia a contagem regressiva de três diferentes intervalos de tempo. O primeiro intervalo de tempo define o período que o programa deve aguardar para realizar a próxima análise, o segundo intervalo define o período que deve ser aguardado para que seja realizado o procedimento de limpeza da célula espectrofotométrica. Por fim, o terceiro período define o intervalo de tempo de espera para que seja executada a rotina de avaliação espectral, que será

posteriormente discutida. A rotina que será executada logo após a previsão será aquela cuja contagem regressiva for primeiramente zerada. Uma vez que a qualquer uma das contagens de tempo alcance o valor zero, ela é novamente reiniciada. Os valores de intervalo de tempo são inseridos pelo operador na primeira tela de manutenção, como intervalo de tempo entre análises (Anexo 10) e na terceira tela de manutenção, podem ser introduzidos os períodos entre limpezas automáticas da célula de medida e período para avaliação da precisão dos dados espectrais.

Rotina para Diagnóstico Espectral

Para garantir o desempenho do analisador ao longo de sua utilização, foram estabelecidos alguns testes que são executados de forma automática e periódica. Foram utilizados os protocolos estabelecidos pela norma ASTM D6122[44] para a avaliação de analisadores de processo baseados em espectrofotometria no infravermelho. Os testes aplicados são mencionados a seguir, descritos em detalhe na sequência do texto.

I) Estabilidade do comprimento de onda: monitora a posição de alguns picos de absorbância de uma amostra de verificação. A localização do pico de absorbância é realizada através do cálculo da primeira derivada do espectro de absorção e identificação do ponto de cruzamento em zero por interpolação linear dos pontos adjacentes ao cruzamento.

II) Ruído fotométrico: realizado em duas regiões espectrais com mínima absorbância. Dois espectros de absorbância são coletados da amostra de verificação. O espectro da diferença é obtido pela subtração do segundo espectro do primeiro. Calcula-se o valor médio em cada região espectral selecionada, bem como o desvio padrão, que representa o ruído fotométrico.

III) Estabilidade de linha de base: calculada para as mesmas regiões utilizadas no teste de ruído fotométrico. Usando um único espectro, a absorbância média de cada região é calculada e comparada com um valor obtido historicamente.

IV) Resolução espectral: Calcula-se a segunda derivada do espectro de absorção. Identifica-se o cruzamento no zero dos dois lados do mínimo

associado ao pico de absorbância e determinam-se suas localizações por interpolação linear dos pontos adjacentes ao cruzamento. A resolução espectral é dada pela diferença das localizações dos dois cruzamentos em zero.

V) Linearidade fotométrica: Utiliza dois picos do espectro, sendo um deles o de máxima absorbância e o outro preferencialmente menor que a metade do primeiro. Faz-se uma correção de linha base para cada um e calcula-se a razão entre os dois, que serve para avaliar a linearidade fotométrica.

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

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

No início da rotina de diagnóstico espectral (Figura 13), é verificado se a temperatura do gabinete está dentro da faixa de controle, em seguida são abertas as válvulas de descarte e do fluido1 (tolueno), e aguardado o intervalo de tempo necessário para que o fluido1 possa lavar a tubulação e o interior da célula espectrofotométrica onde se encontra a última amostra analisada.

Durante este procedimento, é verificado se a vazão do fluido1 está de acordo com o valor de controle. Terminada a etapa de limpeza da linha, as válvulas do fluido1 e do descarte são fechadas e a válvula da atmosfera é aberta, verificando-se possíveis vazamentos. Não havendo vazamento, espera-se o tempo pré-definido para que ocorra o equilíbrio térmico do fluido1 e obtém-se a medida da sua temperatura. Estando este último parâmetro dentro da faixa de valores de controle, carregam-se para a memória do computador os espectros históricos de emissão da lâmpada e do tolueno e em seguida são

obtidos os espectros do tolueno e da emissão da lâmpada (célula de referência posicionada no caminho do feixe de radiação). A válvula da atmosfera é fechada e tem início uma série de análises empregando-se os espectros obtidos.

Cálculo das Emissões Mínima e Máxima

As Figuras 14 e 15 mostram os espectros históricos e atuais da emissão da lâmpada e do tolueno, respectivamente. A partir do espectro de emissão atual são determinados os valores de emissão mínimo e máximo. Neste cálculo é feita uma comparação entre pares vizinhos do espectro, iniciando pelo menor valor de comprimento de onda e assim sucessivamente até que todos os valores espectrais sejam comparados. Durante a comparação o menor e o maior valor de emissão são retidos e ao final do processo tem-se a identificação dos valores máximo e mínimo de emissão. O mesmo cálculo é realizado para o espectro histórico.

Cálculo da Soma dos Resíduos e da Tendência

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

$$\text{Soma dos Resíduos} = \Sigma \left| Emis_{a,i} - Emis_{h,i} \right|$$

$$\text{Tendência} = \Sigma\, Emis_{a,i} - Emis_{h,i}$$

Onde: $Emis_{a,i}$ e $Emis_{h,i}$ indicam os valores da emissão obtida para o iésimo comprimento de onda para o espectro da emissão atual e histórico da lâmpada, respectivamente. O valor do resíduo e da tendência indica a magnitude da diferença espectral entre o espectro de emissão atual e histórico, sendo que esta magnitude pode estar relacionada a diversos fatores como variação da linha base, falha de um ou mais sensores do detector, posicionamento

incorreto da célula de referência, entre outros. Não é possível, a partir destes resultados, identificar o tipo de falha que ocorreu no espectrofotômetro. Entretanto, eles são importantes para indicar a existência de alguma alteração no funcionamento do dispositivo e, neste caso, é necessária a intervenção do operador para identificar e solucionar o problema.

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

$$\text{Resíduo} = \Sigma \left| Abs_{a,i} - Abs_{h,i} \right|$$

$$\text{Tendência} = \Sigma\, Abs_{a,i} - Abs_{h,i}$$

Onde: $Abs_{a,i}$ e $Abs_{h,i}$ indicam os valore de absorbância obtido para o iésimo comprimento de onda para o espectro atual e histórico do tolueno, respectivamente.

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

Determinação da estabilidade do comprimento de onda

Para executar esse teste, foi escolhida a banda de absorção de tolueno encontrada em 1675 nm (aprox.). Para determinar o valor do comprimento de onda utiliza-se o espectro da primeira derivada e é calculada a regressão linear entre os pares ordenados de pontos (absorbância e comprimento de onda) situados entre as duas setas mostradas na Figura 16A. No total, seis pontos são utilizados no cálculo da regressão linear, localizados entre 1672,7 a 1679,8 nm. A partir desta equação é calculado o valor do comprimento de onda

quando a derivada primeira assume o valor zero (y = 0). Os valores dos comprimentos de onda encontrados ao longo do tempo de funcionamento do espectrofotômetro são armazenados em um arquivo permitindo ao operador comparar o seu valor com o comprimento de onda do espectro histórico. Este procedimento permite avaliar se houve algum tipo de deslocamento dos componentes ópticos do espectrofotômetro durante as análises de processo o que poderia influenciar os resultados de previsão para os parâmetros que atestam a qualidade da amostra.

Determinação do Ruído Fotométrico

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

$$Dif_i = Abs_{1,i} - Abs_{2,i}$$

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

A partir destes dados é calculado o desvio padrão para duas diferentes regiões do espectro que apresentam baixos valores de absorbância conforme recomenda a norma D 6122. Além disso, estas regiões devem possuir no mínimo 11 pontos. A primeira região fica localizada entre 1552,0 e 1594,6 nm e a segunda entre 1832,5 e 1856,0 nm. Estas regiões são mostradas entre as setas na Figura 16B, e possuem 30 e 17 pontos, respectivamente. O desvio é calculado através da seguinte equação:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (Abs_i - }{n-1}}$$

onde σ é o desvio padrão para a região selecionada, Abs_i é o valor de absorbância para o iésimo valor de comprimento de onda, Abs_m é o valor médio de absorbância para a região selecionada e n é o número de dados utilizados no cálculo.

Determinação da Estabilidade da Linha Base (ASTM D-6122)

No cálculo da estabilidade da linha base utilizam-se as mesmas regiões empregadas no cálculo do ruído fotométrico segundo determina a norma D-6122. Para cada uma destas regiões são calculados os valores médios de absorbância e comparados aos mesmos valores obtidos para o espectro histórico. Variações em relação ao espectro histórico indicam algum tipo de instabilidade da linha base.

Determinação da Resolução Espectral (ASTM D-6122)

Para calcular a resolução espectral o espectro da segunda derivada é utilizado. O procedimento é semelhante àquele utilizado no cálculo do comprimento de onda, sendo que neste caso duas regressões lineares são calculadas para cada uma das regiões do espectro indicadas pelas setas mostradas na Figura 16B. Na primeira região a equação da regressão é calculada para os pares ordenados contidos na faixa espectral entre 1659,2 e 1665,1 nm (total de seis pontos) e para a segunda região a equação e obtida para a faixa compreendida entre 1698,9 e 1704,8 nm (total de seis pontos). A norma da ASTM preconiza o uso de no mínimo dois pontos para cada região. De posse das duas equações de regressão, são encontrados os valores dos comprimentos de onda quando a derivada segunda assume o valor zero para cada uma das regiões. A diferença entre os valores de comprimentos de onda da primeira e da segunda região define o valor da resolução espectral.

Determinação da Linearidade Fotométrica

A linearidade fotométrica é avaliada utilizando duas bandas de absorção do espectro de tolueno, localizadas entre as setas mostradas na Figura 17. Segundo a norma D-6122 deve ser selecionada a banda de maior intensidade, enquanto a segunda banda deve possuir um valor de intensidade inferior à metade da primeira. Assim, foram selecionadas as bandas localizadas entre 1646,0 e 1716,5 nm, banda de maior intensidade (B1), e entre 1759,1 e 1784,0 nm (B2). Uma linha base é calculada para os dois valores de menor intensidade ao redor de cada banda. Este procedimento foi realizado através do cálculo da regressão linear utilizando os comprimentos de onda da primeira

e segunda banda e os seus respectivos valores de absorbância. A partir destas equações é determinado o valor de intensidade de absorção na linha base cujo comprimento de onda corresponde ao máximo valor de absorção para as bandas B1 e B2. Subtraem-se destes valores, respectivamente, os máximos de absorbância de cada banda. Em outras palavras, são determinadas as alturas de cada banda. A razão entre a altura da banda de maior intensidade pela de menor intensidade resulta no valor denominado de linearidade fotométrica.

Rotina de Parada do Sistema

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

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

1- Temperatura do gabinete fora do valor de controle

2- Temperatura dos fluidos fora do valor de controle

3- Vazão fora de controle para a amostra, fluidos de limpeza e ar.

4- Condição de vazamento, detectado quando as válvulas de fluídos estão fechadas e a válvula da atmosfera está aberta.

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

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

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

Dados e Relatórios

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

O Anexo 13 mostra um exemplo do relatório contendo os parâmetros de operação e do relatório do histórico dos eventos. O relatório de operação resume todas as condições de funcionamento do analisador e no caso de qualquer alteração das condições de funcionamento o relatório é prontamente atualizado, garantindo que sempre sejam conhecidas as condições de controle e os modelos que estão atualmente sendo utilizados pelo analisador.

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

Programa do gabinete (PetroNIRGab)

A função geral deste programa é permitir ao operador o controle das funções das válvulas solenóides e a avaliação do comportamento de resposta dos sensores de vazão e de temperatura presentes no gabinete, mesmo na ausência do espectrofotômetro. Além disso, ele é uma importante ferramenta para auxiliar na etapa de calibração dos sensores evitando que estes tenham que ser transportados para o laboratório para realizar este procedimento. Em resumo o programa do gabinete é um programa basicamente de manutenção.

O Anexo 14 mostra a tela principal do programa do gabinete. A área branca localizada na parte superior a esquerda é utilizada para registrar os dados de temperatura e de vazão na forma gráfica. Cada botão da parte inferior ao gráfico executa uma rotina que está associada a um sensor. Após a calibração, o operador pode introduzir no programa os coeficientes angular e linear do respectivo sensor que está sendo avaliado. Além disso, ele pode selecionar o fundo de escala do gráfico bem como o intervalo de tempo entre leituras consecutivas. O produto do intervalo de tempo entre leituras pelo número total de leituras (Xmax) define o tempo total que o sensor será monitorado. Durante o período de leitura, são mostradas ao operador a

temperatura ou vazão atual, bem como o número da leitura realizada. Os dados obtidos são salvos em um arquivo tipo ASCII em disco rígido.

Finalmente, no lado direito da tela são encontrados botões que permitem ao operador verificar o funcionamento das válvulas solenóides e pneumáticas e permitir manualmente a entrada dos fluidos de limpeza, amostra e ar na linha principal de alimentação do gabinete.

Exemplos de uso do analisador de processo baseado em espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) da presente invenção:

- Exploração e Produção: análise de petróleo (curva de destilação, grau API, etc) e gás natural (composição, concentração de umidade, poder calorífico, etc);

- Refino: análise petróleo e derivados, como óleo diesel, gasolina, querosene de aviação, nafta petroquímica e outros (curva de destilação, densidade, octanagem, número de cetano, ponto de congelamento, composição química, etc);

- Petroquímica: análise de matéria prima e produtos petroquímicos, como eteno, propeno, polipropileno (composição química e propriedades principais)

- Distribuição: análise de derivados como óleo diesel, gasolina, querosene de aviação, nafta petroquímica e outros, visando garantir a qualidade dos produtos ao consumidor final (curva de destilação, densidade, octanagem, número de cetano, ponto de congelamento, composição química, etc);

- Transporte: análise de derivados como óleo diesel, gasolina, querosene de aviação, nafta petroquímica e outros, visando garantir a qualidade dos produtos durante o transporte, incluindo detecção de interfaces na transferência de produtos por dutos (curva de destilação, densidade, octanagem, número de cetano, ponto de congelamento, composição química, etc);

- Biocombustíveis: análise de matérias-primas e produtos como biodiesel e etanol (composição química e propriedades principais).

Modalidade Preferencial da Invenção

A seguir, é descrita uma modalidade preferencial de construção do dispositivo da presente invenção.

O anexo 15 mostra uma das células construídas. O Anexo 16 mostra as partes de uma das células gêmeas empregadas no espectrofotômetro NIR. As células empregam janelas retangulares de quartzo com dimensões de 45 x 35 mm e com 6,0 mm de espessura. Dois espaçadores de Viton com dimensões de 45 x 35 x 1,5 mm foram cortados de uma manta deste material e furados, como mostrado na Figura 18. As células foram projetadas para permitir um fluxo de amostra diagonal ascendente para evitar possível aprisionamento de bolhas de gases em seu interior.

Dois suportes retangulares de teflon com dimensões de 60 x 50 x 10 mm formam a estrutura das células e mantêm as janelas de quartzo e as peças de Viton em suas posições empregando oito parafusos, que pressionam os suportes contra o arranjo que define a câmara da célula. Um dos suportes apresenta canais pelos quais fluem os líquidos (Figura 18).

O outro apresenta as mesmas dimensões, mas contém apenas a furação que define a janela óptica circular e os furos para os parafusos empregados para unir os componentes da célula. A união das partes da célula emprega também duas placas de alumínio com 2 mm de espessura, com as demais dimensões iguais ao suporte de teflon. A Figura 19 mostra também uma vista lateral da célula de fluxo montada.

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

A seguir, as células foram testadas para verificação de vazamentos mergulhando-as em água, vedando-se a saída da célula e aplicando-se uma pressão de nitrogênio de 60 psi. As células resistiram a esta pressão por 2 horas, não apresentando vazamentos, tendo assim sido consideradas aprovadas para uso no espectrofotômetro NIR de processo.

O obturador escolhido (*Sutter Instrument Co.* modelo lQ25-431) é um modelo robusto, com apenas uma parte móvel e tem garantia de operação para

até 100 milhões de ciclos.

A fenda, de 100 micra de largura e 4 mm de altura, foi confeccionada por eletro-erosão em uma lâmina de aço inoxidável.

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

O detector do sistema é um arranjo de 256 foto-resistores de sulfeto de chumbo dispostos linearmente, com largura de 50 μm cada, dando uma largura total de 12,7 mm (0,5 polegada). O arranjo de foto-resistores faz parte de um circuito híbrido que conta com dispositivos microeletrônicos analógicos e digitais com interface para computador do tipo USB. O detector também possui um sistema de resfriamento tipo Peltier para manter a temperatura estabilizada em torno de 10 °C.

Cada um dos 256 fotoresistores de sulfeto de chumbo é conectado a uma fonte de potencial estabilizado (Vbias) gerando uma corrente que é coletada por um capacitor de integração. Mesmo na ausência de radiação incidente nos sensores, uma corrente apreciável circula pelos mesmos. Esta corrente, denominada corrente de escuro, apresenta pequenas diferenças para cada um dos sensores, sendo necessário efetuar uma correção individual para equalizar a resposta de cada um deles. Esta operação é efetuada pelo circuito controlador do detector, que mede a corrente de escuro de cada sensor, armazena os 256 valores resultantes na memória do sistema e subtrai os valores da corrente de escuro para cada um dos sensores (correção de offset), de tal maneira que o circuito de medição de cada sensor (circuito de “sample & hold”) mede apenas a corrente resultante da radiação que incide nos elementos de PbS aumentando, assim, a faixa dinâmica de trabalho do

detector. Os sinais medidos simultaneamente pelos circuitos de “sample & hold” são enviados a um circuito multiplexador que envia os sinais analógicos de cada foto-sensor serialmente para um circuito de conversão analógico-digital (A/D) com 12 bits de resolução que digitaliza os sinais e os envia para o computador que controla o sistema.

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

Gabinete

O gabinete é fabricado em chapa de aço inox escovado, com dimensões de 1200mm x 850mm x 570mm. A Figura 2 apresenta o esquema do gabinete com dimensões. Os Anexos 4 e 5 mostram fotos do gabinete, descrito em detalhes a seguir.

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

Na parte lateral direita, encontram-se entradas (5) com válvulas (6) para a amostra do processo, dois fluidos de limpeza e ar para secagem da célula. Neste mesmo lado, existem as entradas de ar comprimido (7), para as funções de pressurização, resfriamento (por um sistema de vortex) e acionamento das válvulas solenóides dentro do gabinete. O desenho mostra também as saídas para referência atmosférica do pressostato (8).

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

A parte superior abriga o dispositivo de vortex (13), usado para o

resfriamento interno do gabinete, enquanto na parte inferior existem as entradas (14) dos cabos para alimentação elétrica e saída de sinais.

A amostra, os dois fluidos de limpeza e o ar comprimido entram no gabinete e encontram um conjunto de válvulas que visam selecionar o fluido que será enviado para a célula do espectrofotômetro.

O fluido selecionado, por exemplo, a amostra, segue então para uma serpentina (16) para favorecer o equilíbrio térmico com a atmosfera dentro do gabinete. Um sensor/transmissor de temperatura (17) instalado a seguir é utilizado para garantir que a temperatura da amostra está dentro de um intervalo aceitável. A amostra segue então para a célula do espectrofotômetro (18). Um sensor/transmissor de vazão (19) é usado para verificar a existência de fluxo e assegurar a renovação da amostra no interior da célula.

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

Exemplos de análise feito pelo analisador de processo baseado em espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) da presente invenção

Os testes realizados para avaliar o desempenho do espectrofotômetro são descritos a seguir, com os resultados e conclusões.

Obtenção de espectros de hidrocarbonetos

Derivados de petróleo como gasolina ou óleo diesel são misturas complexas de hidrocarbonetos. A gasolina automotiva, por exemplo, é composta por hidrocarbonetos na faixa de C4 a C12, com faixa de ebulição entre 30 a 225°C Isso representa mais de 150 substâncias, cujos espectros de absorção no infravermelho se sobrepõem para formar um espectro de gasolina.

Para poder prever adequadamente a composição e parâmetros de qualidade da gasolina, por exemplo, um analisador NIR precisa ser capaz de distinguir espectros de hidrocarbonetos de cadeias similares.

Para avaliar a capacidade do espectrofotômetro de diferenciar hidrocarbonetos de estruturas parecidas, foram obtidos espectros de hidrocarbonetos de cadeias lineares, cíclicas, ramificadas e aromáticas.

Foram obtidos dez espectros de cada substância, sendo cada um a média de 100 varreduras, com tempo de aquisição de 2,1 ms. Os espectros foram então tratados, utilizando MSC (Multiplicative Scatter Correction) e alisamento por *Savitzky Golay* (7 pontos, polinômio de segundo grau).

A Figura 20 apresenta os espectros tratados de alguns alcanos lineares: n-pentano, heptano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano e heptadecano. É possível perceber facilmente a distinção espectral entre n-pentano e heptano, embora seja difícil distinguir visualmente os hidrocarbonetos de cadeias maiores. Entretanto, através de uma Análise por Componentes Principais (PCA), utilizando o mesmo conjunto de espectros, é possível distinguir perfeitamente todos os espectros, conforme mostra o gráfico dos valores de escore dos dois primeiros componentes principais na Figura 21.

A Figura 22 apresenta espectros de alguns hidrocarbonetos cíclicos: metilciclopentano, ciclopentano e ciclohexano, que podem ser facilmente diferenciados visualmente.

A Figura 23 apresenta espectros de alguns hidrocarbonetos ramificados: 2-metilpentano, 3-metilpentano, 3-metilhexano, 2,2,4 trimetilpentano e 2,2,4,4,6,8,8 heptametilnonano, enquanto a Figura 24 apresenta espectros de alguns hidrocarbonetos aromáticos: tolueno, 1-metil-naftaleno e 1,2,4 trimetilbenzeno.

Desenvolvimento de Calibrações para QAV-1

Para avaliar o desempenho do espectrofotômetro para a previsão de propriedades de querosene de aviação (QAV-1), 50 amostras desse produto foram coletadas na refinaria Henrique Lage (REVAP) e analisadas. Os espectros foram obtidos em laboratório, com temperatura controlada em 25±1°C, utilizando o programa PetroNIRLab. O intervalo espectral utilizado foi de 1550 a 1930nm, sendo cada espectro obtido com tempo de integração de 2,1 ms e média de 100 varreduras. Foram desenvolvidas calibrações para as

propriedades ponto de congelamento e densidade, utilizando o programa Unscrambler (Camo).

Várias formas de pré-processamento foram avaliadas, visando obter o menor valor de RMSECV. O pré-processamento que utilizado que forneceu o melhor resultado foi a derivada (primeira) por Savitzky-Golay, com polinomial de segunda ordem e janela de 11 pontos. A Figura 25 apresenta os espectros originais de QAV e a Figura 26 mostra os espectros após pré-processamento.

Os modelos foram obtidos utilizando regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), após centralização na média e validação cruzada completa. As amostras discrepantes foram eliminadas através da observação dos gráficos de scores dos dois primeiros componentes principais e de influência (variância residual em Y versus alavancagem). O número de variáveis latentes foi selecionado por meio do gráfico de variância residual em Y versus número de variáveis latentes,visando minimizar a variância residual e o número de variáveis latentes.

As Figuras 27 e 28 apresentam os resultados para validação cruzada dos modelos para densidade e ponto de congelamento, respectivamente, na forma de gráfico dos valores medidos versus preditos e principais parâmetros dos modelos desenvolvidos.

A Tabela 1 apresenta os principais parâmetros dos modelos desenvolvidos para QAV-1, assim definidos:

No. de amostras – quantidade de amostras que foram incluídas no conjunto de calibração. Foram utilizadas todas as amostras disponíveis para esse conjunto, com exceção apenas das amostras que não apresentavam dados da propriedade a modelar e as que foram eliminadas como “pontos discrepantes” durante a elaboração do modelo.

V.L. – número de “variáveis latentes” utilizadas no modelo por PLS

RMSECV – Parâmetro de medida do erro de previsão, dado como Root Mean Square Error of Prediction, calculado conforme equação abaixo:

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

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

Bias – valor do erro sistemático do modelo, calculado como:

$$Bias = \frac{\sum (\hat{y}_i - y_i)}{n}$$

Correl - *Coeficiente de Determinação Múltipla,* determina a quantidade de variabilidade dos dados que foi adequadamente modelada. Ele é calculado da seguinte maneira:

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

onde $\bar{y}$ é o valor médio da propriedade predita para todas as amostras.

Faixa – é o intervalo da propriedade medida, onde se aplica o modelo desenvolvido.

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

Propriedade	**No. de Amostras**	**V.L.**	**RMSECV**	**Bias**	**Correl**	**Faixa**
Ponto de congelamento (°C)	47	3	0,368	-0,007	0,8576	- 51 a - 47
Densidade	46	5	0,0004	$-2{,}6.10^{-6}$	0,9481	0,805 a 0,811

Desenvolvimento de Calibrações para Gasolina

Para avaliar o desempenho do espectrofotômetro para a previsão de propriedades de gasolina, 80 amostras desse produto foram coletadas na refinaria Henrique Lage (REVAP) e analisadas. As amostras incluíram produto final coletado em tanque e misturas de correntes, obtidas em linha.

Os métodos para obtenção dos espectros, pré-processamento e desenvolvimento das calibrações foram idênticos aos utilizados para querosene de aviação.

A Figura 29 apresenta os espectros originais de gasolina e a Figura 30 mostra os espectros após pré-processamento.

As Figuras 31 a 44 apresentam os resultados para validação cruzada dos modelos desenvolvidos, na forma de gráfico dos valores medidos versus preditos e principais parâmetros dos modelos.

A Tabela 2 apresenta os principais parâmetros dos modelos desenvolvidos para gasolina.

Tabela 2- Resumo dos parâmetros dos modelos para gasolina

Propriedade/Teor	**No. de Amostras**	**V.L.**	**RMSEP**	**Bias**	**Correl**	**Faixa**
10% destilado (ºC)	67	5	1,21	-0,0006	0,6614	50-58
50% destilado (ºC)	64	7	1,05	-0,01	0,8241	95-105
90% destilado (ºC)	70	6	1,60	0,066	0,9491	155-180
PFE (ºC)	68	6	2,14	0,061	0,9363	187-214
Aromáticos (%)	51	3	0,58	0,0001	0,9639	20-31
Olefinas (%)	50	3	0,65	-0,007	0,9832	28-49
Saturados (%)	49	2	0,72	-0,014	0,9919	25-50
Enxofre (%)	66	4	0,0031	$-2,0 \times 10^{-5}$	0,8760	0,045-0,075
Benzeno (%)	60	4	0,036	-0,0003	0,8179	0,50-0,75
IAD	45	2	0,22	0,0009	0,9515	88-91
MON	39	3	0,13	0,0008	0,9789	81-84
RON	46	2	0,22	-0,0002	0,9637	95-98,5
Densidade (g cm^{-3})	75	5	0,0012	$1,1 \times 10^{-5}$	0,9553	0,731-0,749
PVR	75	4	2,23	-0,11	0,8230	54-70

Os modelos desenvolvidos, tanto para QAV-1, quanto para gasolina, apresentam parâmetros de desempenho bastante satisfatórios para sua aplicação na previsão das propriedades medidas em linha para o controle de

processos produtivos.

Conforme exposto acima o analisador de processo baseado em espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) pode ser aplicado em plataformas de petróleo, terminais de petróleo e derivados, refinarias, plantas petroquímicas, plantas de biocombustíveis, etc, para o monitoramento de petróleo, derivados, produtos petroquímicos e biocombustíveis. O analisador pode prever muitas propriedades desses materiais, conforme já mencionado, com um custo significativamente inferior ao equivalente importado e com o domínio total da tecnologia. O uso desse analisador permite a otimização de processos de produção em tempo real, aferindo retorno financeiro significativo.

Assim, embora tenham sido mostradas apenas algumas modalidades da presente invenção, será entendido que várias omissões, substituições e alterações podem ser feitas por um técnico versado no assunto no sistema de análise de processo por espectroscopia no infravermelho próximo e método de operação, sem se afastar do espírito e escopo da presente invenção.

É expressamente previsto que todas as combinações dos elementos que desempenham a mesma função substancialmente da mesma forma para alcançar os mesmos resultados estão dentro do escopo da invenção. Substituições de elementos de uma modalidade descrita para outro são também totalmente pretendidos e contemplado.

Também é preciso entender que os desenhos não estão necessariamente em escala, mas que eles são apenas de natureza conceitual. A intenção é, portanto, ser limitada, tal como indicado pelo escopo das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Analisador de processo baseado em espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) **caracterizado pelo** fato de que compreende

- um espectrofotômetro NIR, portátil, acoplado a um gabinete que possui dispositivos para operação como analisador em linha, o espectrofotômetro ou dispositivo de análise de espectrofotometria compreende um policromador preferencialmente em um arranjo tipo Czerny-Turner, composto por uma fonte de radiação (1A), um filtro de silício (2A), lentes de colimação (3A) e focalização (7A), células de transmitância para amostra (6A) e referência (5A), um obturador (8A), uma fenda de entrada (9A), dois espelhos esféricos (13A), uma rede de difração (10A) e um detector NIR (12A), sendo que uma das referidas células de transmitância permanece vazia e é empregada no processo de obtenção do sinal de transmitância de referência (5A) e a outra célula (6A) recebe as amostras, bem como os fluidos de limpeza e de diagnóstico do espectrofotômetro, e o detector NIR (12A) é um arranjo constituído de foto-resistores dispostos linearmente;

- válvulas solenoides (22) sendo que a a atuação das válvulas solenoides (22) compreende o uso de um relé de estado sólido (23);

- relé de estado sólido (23) não tem partes móveis, tem isolação elétrica entre a entrada e a saída, e recebe sinal da interface (25) e comanda as válvulas solenoides (22) para permitir a atuação pneumática das válvulas.

2. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a fonte de radiação (1A) do espectrofotômetro é constituída por uma lâmpada halógena de filamento de tungstênio, preferencialmente de 20 W de potência, com tensão de alimentação preferencialmente de 12V.

3. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a fonte de radiação (1A) é fixada sobre um suporte (soquete) de cerâmica.

4. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a alimentação elétrica da fonte de radiação (1A) é suprida por qualquer fonte elétrica regulada de corrente contínua.

5. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que foi adicionado ao arranjo um filtro óptico (2A).

6. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado pelo** fato de que o filtro óptico (2A) é preferencialmente de silício.

7. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado pelo** fato de que o posicionamento do filtro óptico (2A) no feixe luminoso imediatamente após a fonte reduz a intensidade de radiação que atinge a amostra.

8. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado pelo** fato de que o referido filtro (2A) bloqueia qualquer radiação de comprimento de onda inferior a 1000 nm, eliminando assim o efeito de ordens indesejadas.

9. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que compreende duas lentes de colimação (3A) e focalização (7A).

10. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pelo** fato de que as lentes de colimação (3A) e focalização (7A) são preferencialmente lentes de vidro.

11. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado pelo** fato de que uma lente de colimação (3A) e focalização (7A) é utilizada para colimar o feixe luminoso que atinge a célula e a outra lente, de mesmas características, foi utilizada para focalizar a radiação proveniente da célula na fenda da câmara do instrumento (9A).

12. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que o processo de otimização do sinal analítico para a faixa de comprimento de onda empregada no espectrofotômetro mostra que o caminho óptico em torno de 1,50 mm é o preferencial para a obtenção

dos espectros de absorbância empregados na previsão dos parâmetros de qualidade da gasolina.

13. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado pelo** fato de que o referido caminho óptico é obtido com o uso de um espaçador cortado de uma manta de Viton.

14. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que as células são montadas em um posicionador, acionado por um motor de passos, controlado pelo micromputador, que permite a seleção da célula que será alinhada ao feixe luminoso para a obtenção do espectro da amostra ou referência.

15. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que em paralelo ao posicionador é instalado um suporte com quatro sensores fotoelétricos, que funcionam como chaves ópticas, utilizadas para controlar com precisão o movimento do posicionador de amostras.

16. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que o obturador (8A) tem a função de bloquear a passagem de luz à caixa da rede de difração (10A) e detector (12A), para a obtenção das correntes de escuro do detector (12A).

17. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizado pelo** fato de que o obturador (8A) também é controlado pelo microcomputador (24).

18. Analisador de processo, de acordo com as reivindicações 16 e 17, **caracterizado pelo** fato de que uma chave óptica integrada ao corpo do obturador (8A) informa ao programa de controle do analisador a situação do obturador (8A) (aberto ou fechado).

19. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que uma fenda (9A) permite a passagem da radiação proveniente da lente focalizadora (7A), através do obturador (8A), impedindo a entrada de luz espúria na caixa da rede de difração (10A) e detector (12A).

20. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que um espelho esférico (13A) côncavo, preferencialmente recoberto com ouro é utilizado para colimar o feixe de radiação infravermelha proveniente da fenda (9A) e direcioná-lo ao centro da rede de difração (10A).

21. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 20, **caracterizado pelo** fato de que o referido espelho (13A) é fixado num suporte de alumínio anodizado que possui um parafuso na base para fixação e parafusos para o ajuste fino do foco e centralização do feixe infravermelho na rede de difração (10A).

22. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 21, **caracterizado pelo** fato de que um outro espelho idêntico (13A) é utilizado para focalizar a imagem formada pelos comprimentos de onda no plano do detector (12A).

23. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a montagem do espectrofotômetro, compreende uma rede de difração (10A), otimizada para a região espectral, preferencialmente em torno de 2000 nm e com dispersão angular de 3,18 nm/mr.

24. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que os foto-resistores são preferencialmente de sulfeto de chumbo.

25. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que o arranjo de foto-resistores faz parte de um circuito híbrido que conta com dispositivos microeletrônicos analógicos e digitais com interface (25) para computador (24) preferencialmente do tipo USB.

26. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que o detector (12A) também possui um sistema de resfriamento tipo Peltier para manter a temperatura estabilizada.

27. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo fato de que cada um dos fotoresistores de sulfeto de chumbo é conectado a uma fonte de potencial estabilizado (Vbias) gerando uma corrente que é coletada por um capacitor de integração.

28. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que mesmo na ausência de radiação incidente nos sensores, uma corrente apreciável circula pelos mesmos.

29. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 28, **caracterizado pelo** fato de que a referida corrente apresenta pequenas diferenças para cada um dos sensores, sendo necessário efetuar uma correção individual para equalizar a resposta de cada um deles.

30. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 29, **caracterizado pelo** fato de que esta operação é efetuada pelo circuito controlador do detector (12A), que mede a corrente de escuro de cada sensor, armazena os valores resultantes na memória do sistema e subtrai os valores da corrente de escuro para cada um dos sensores (correção de offset), de tal maneira que o circuito de medição de cada sensor (circuito de “sample & hold”) mede apenas a corrente resultante da radiação que incide nos elementos de PbS aumentando, assim, a faixa dinâmica de trabalho do detector (12A).

31. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 30, **caracterizado pelo** fato de que os sinais medidos simultaneamente pelos circuitos de “sample & hold” são enviados a um circuito multiplexador que envia os sinais analógicos de cada foto-sensor serialmente para um circuito de conversão analógico-digital (A/D) com resolução que digitaliza os sinais e os envia para o computador (24) que controla o sistema.

32. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que o detector (12A) é fornecido com um software para controle e operação do dispositivo, permitindo estabelecer o número de varreduras da intensidade luminosa incidente em cada foto-resistor e cuja média pode ser guardada em arquivos de formato padrão de planilha de cálculo para posterior processamento e obtenção dos espectros de absorbância das amostras colocadas na célula de medição.

33. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que o referido gabinete é fechado e preferencialmente de aço inoxidável.

34. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que possui adicionalmente um seletor de amostras que faz a limpeza periódica da célula com solventes e o diagnóstico do espectrofotômetro usando espectros de um material de referência.

35. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 34, **caracterizado pelo** fato de que o seletor de amostras permite o envio de uma amostra representativa e não contaminada ao analisador.

36. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 34, **caracterizado pelo** fato de que o seletor de amostras permite a seleção da corrente de forma automatizada, mantendo a integridade da amostra evitando contaminação cruzada entre correntes.

37. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 34, **caracterizado pelo** fato de que o seletor de amostras possui um sistema de duplo bloqueio e sangria (*double block and bleed*), montado em módulos.

38. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 34, **caracterizado pelo** fato de que o seletor de amostras possui duas válvulas (15) de bloqueio para cada corrente, instalado entre as duas válvulas (15), existe uma linha comum para descarte atmosférico.

39. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 38, **caracterizado pelo** fato de que quando uma corrente é selecionada, as válvulas (15) dessa corrente são abertas permitindo a passagem do fluido, enquanto a válvula (15) da linha comum de descarte desse fluido fica fechada.

40. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 38, **caracterizado pelo** fato de que as válvulas (15) de passagem dos demais fluidos permanecem fechadas, mantendo-se abertas suas respectivas válvulas (15) da linha comum de descarte.

41. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 38, **caracterizado pelo** fato de que se houver algum vazamento em qualquer

válvula (15) de passagem dos fluidos não selecionados, o fluido é direcionado para o ponto de menor pressão, ou seja, o descarte atmosférico, impedindo a contaminação do fluido selecionado.

42. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 38, **caracterizado pelo** fato de que a jusante das válvulas (15) de passagem existe um pequeno laço (*loop*), que promove igual perda de carga para todas as correntes, evitando variações de vazão quando da comutação das correntes.

43. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 38, **caracterizado pelo** fato de que a seleção das correntes é feita pneumaticamente, por meio de ar comprimido preferencialmente à pressão mínima de 3,1 bar.

44. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 38, **caracterizado pelo** fato de que as válvulas (15) são do tipo normalmente fechadas, isto é, permanecendo fechadas quando não acionadas por ar comprimido.

45. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 38, **caracterizado pelo** fato de que no caso de pane elétrica, o seletor de amostras deixará de receber o sinal pneumático e fechará todas as válvulas (15), interrompendo a entrada das correntes no analisador.

46. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que o referido relé de estado sólido (23) apresenta resistência a choques e vibrações, tem baixo tempo de resposta e não apresenta problemas de contato.

47. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 38, **caracterizado pelo** fato de que a válvula (15) é montada com conexões para a linha de ar comprimido, alívio atmosférico e válvula (15) pneumática.

48. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 38, **caracterizado pelo** fato de que quando energizada, a válvula (22) interliga as conexões de ar comprimido e válvula (15) pneumática, permitindo a passagem do ar, abrindo assim a válvula (15).

49. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 38,

caracterizado pelo fato de que ao ser desenergizada, a solenoide (22) interliga a válvula (15) pneumática à linha de alivio atmosférico, fazendo com que a válvula (15) alivie a pressão e se feche.

50. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que compreende um computador (24) para o controle do analisador, realização de cálculos e envio dos resultados.

51. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que compreende um sensor de vazão (19).

52. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 51, **caracterizado pelo** fato de que o referido sensor (19) utiliza a tecnologia do fluxo térmico.

53. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que para a comunicação entre o computador (24) e os demais componentes do analisador é utilizado um dispositivo de aquisição de dados.

54. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que a redução da temperatura interna, é feita preferencialmente por um resfriador tipo vortex (13).

55. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado pelo** fato de que o gabinete do analisador possui uma entrada de ar de instrumentação, com filtro (7) e regulador de pressão para a sua pressurização.

56. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 55, **caracterizado pelo** fato de que um pressostato (8) no interior do gabinete, com indicador na porta do mesmo, gera um sinal de alarme em caso de falha de pressurização, onde uma válvula de alívio (12) permite a passagem do ar no caso de pressurização excessiva.

57. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 55, **caracterizado pelo** fato de que o gabinete é equipado com um detector de gás combustível por infravermelho (31).

58. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado pelo fato de que a alimentação elétrica de todos os componentes do analisador (espectrofotômetro, computador (24), sensores de vazão (19), temperatura (17), válvulas solenoides (22), etc) está intertravada com o detector de hidrocarbonetos.

59. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 58, **caracterizado pelo** fato de que o detector percebe a presença de hidrocarbonetos e gera um sinal que desliga todos os componentes elétricos instalados, por meio de um relé.

60. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 58, **caracterizado pelo** fato de que somente o detector de hidrocarbonetos permanece energizado, monitorando o ambiente e um sinal é enviado ao SDCD informando o ocorrido, onde uma lâmpada na frente do gabinete é acesa para alertar a situação.

61. Analisador de processo, de acordo com a reivindicação 58, **caracterizado pelo** fato de que com o desligamento das válvulas solenoides (22), o suprimento de ar de instrumento é cortado e as válvulas de seleção de amostra (15) bloqueiam todas as entradas e saídas.

62. Método de operação do analisador de processo **caracterizado pelo** fato de que primeiramente, as duas interfaces seriais (25), uma responsável pelo controle do espectrofotômetro e outra do gabinete, são inicializadas (*reset*), estabelecendo de imediato o controle de suas funções por um programa de computador (24), e o analisador de processo é conforme definido pelas reivindicações 1 a 61.

63. Método de operação do analisador de processo, de acordo com a reivindicação 62, **caracterizado pelo** fato de que a etapa seguinte é garantir que todas as válvulas (22) estejam fechadas eliminando a alimentação de 110 V CA através do envio de um sinal lógico TTL para os relés de estado sólido correspondentes.

64. Método de operação do analisador de processo, de acordo com a reivindicação 62, **caracterizado pelo** fato de o espectrofotômetro é ligado através do envio de um sinal TTL a um relé de estado sólido (23) permitindo

que suas fontes sejam alimentadas.

65. Método de operação do analisador de processo, de acordo com a reivindicação 62, **caracterizado pelo** fato de que se ligado, o programa continua com o procedimento de inicialização do analisador, em caso contrário, o processo é interrompido e um alarme é gerado.

66. Método de operação do analisador de processo, de acordo com a reivindicação 62, **caracterizado pelo** fato de o próximo passo é estabelecer o controle sobre o espectrofotômetro e para isso a rotina de inicialização do espectrofotômetro é utilizada.

67. Método de operação do analisador de processo, de acordo com a reivindicação 62, **caracterizado pelo** fato de que compreende as seguintes etapas:

(a) leitura do arquivo (*default*) onde estão armazenados todos os parâmetros de controle do programa de processo (temperaturas, vazões, números de espectros, etc.);

(b) leitura da temperatura do gabinete comparando este valor com o valor de controle;

(c) abertura das válvulas de descarte (20) e amostra, respectivamente por um período de tempo definido pelo operador;

(d) monitoramento da vazão atual da amostra com a vazão de controle (± tolerância da vazão da amostra);

(e) selecionamento do intervalo de tempo de amostragem de forma a garantir que a amostra atual lave todo o sistema, desde o ponto de coleta até a célula espectrofotométrica da amostra;

(f) Fechamento das válvulas da amostra (15) e de descarte (20) e abertura da válvula para a atmosfera (21);

(g) Verificação se existe alguma vazão da amostra no interior da tubulação que conecta o ponto de amostragem à válvula da atmosfera (21) passando pela célula espectrofotométrica;

(h) medida da temperatura da amostra através da leitura do sensor, sendo este valor comparado ao valor de controle (± a sua tolerância);

(i) obtenção do espectro da amostra e a válvula da atmosfera (21) é fechada;

(j) armazenamento do espectro;

68. Método de operação do analisador de processo, de acordo com a reivindicação 62, **caracterizado pelo** fato de que se o valor da leitura da etapa (b) estiver situado entre o valor de controle ± a tolerância de temperatura do gabinete, o sistema prossegue com a análise, caso contrário, a operação do analisador é automaticamente interrompida e um alarme é gerado.

69. Método de operação do analisador de processo, de acordo com a reivindicação 62, **caracterizado pelo** fato de que o monitoramento da vazão da etapa (d) garante que existe uma renovação da amostra no interior da célula espectrofotométrica, evitando a possibilidade do sistema estar obtendo espectros de uma mesma alíquota da amostra do processo.

70. Método de operação do analisador de processo, de acordo com a reivindicação 62, **caracterizado pelo** fato de que se a verificação da vazão da etapa (g) for diferente de zero (± tolerância na medida de vazamento), a válvula da atmosfera (21) é imediatamente fechada, a operação do sistema é interrompida e um alarme é gerado.

71. Método de operação do analisador de processo, de acordo com a reivindicação 62, **caracterizado pelo** fato de que se a verificação da vazão da etapa (g) não verificou nenhum vazamento, é iniciada a contagem de tempo para o equilíbrio térmico da amostra.

72. Método de operação do analisador de processo, de acordo com a reivindicação 68, **caracterizado pelo** fato de que terminado o procedimento de previsão, a rotina de análise inicia a contagem regressiva de três diferentes intervalos de tempo:

(a) O primeiro intervalo de tempo define o período que o programa deve aguardar para realizar a próxima análise;

(b) O segundo intervalo define o período que deve ser aguardado para que seja realizado o procedimento de limpeza da célula espectrofotométrica;

(c) O terceiro período define o intervalo de tempo de espera para que seja executada a rotina de avaliação espectral.

73. Método de operação do analisador de processo, de acordo com a reivindicação 70, **caracterizado pelo** fato de que a rotina que será executada logo após a previsão será aquela cuja contagem regressiva for primeiramente zerada.

74. Método de operação do analisador de processo, de acordo com a reivindicação 70, **caracterizado pelo** fato de que uma vez que a qualquer uma das contagens de tempo alcance o valor zero, ela é novamente reiniciada.

75. Método de operação do analisador de processo, de acordo com a reivindicação 62, **caracterizado pelo** fato de que realiza um diagnostico espectral.

76. Método de operação do analisador de processo, de acordo com a reivindicação 75, **caracterizado pelo** fato de que o diagnóstico espectral é selecionado das análises compreendidas por estabilidade do comprimento de onda; ruído fotométrico; estabilidade de linha de base; resolução espectral; linearidade fotométrica.

77. Método de operação do analisador de processo, de acordo com a reivindicação 76, **caracterizado pelo** fato de além disso, o programa obtém espectros de emissão da lâmpada para um diagnóstico da fonte.

78. Uso do analisador conforme definido pelas reivindicações 1 a 61 **caracterizado pelo** fato de ser para análises químicas.

79. Uso do analisador, de acordo com a reivindicação 78, **caracterizado pelo** fato de que as análises químicas são preferencialmente em produtos derivados do petróleo.

80. Uso do analisador, de acordo com a reivindicação 79, **caracterizado pelo** fato de que ser aplicado em plataformas de petróleo, terminais de petróleo e derivados, refinarias, plantas petroquímicas, plantas de biocombustíveis,

81. Uso do analisador conforme definido pelas reivindicações 1 a 61 **caracterizado pelo** fato de ser para o monitoramento de petróleo, derivados, produtos petroquímicos e biocombustíveis

82. Uso do analisador conforme definido pelas reivindicações 1 a 61 **caracterizado pelo** fato de ser portátil.

83. Uso do analisador, de acordo coma reivindicação 80, **caracterizado pelo** fato de que pode ser usado no laboratório e em campo.

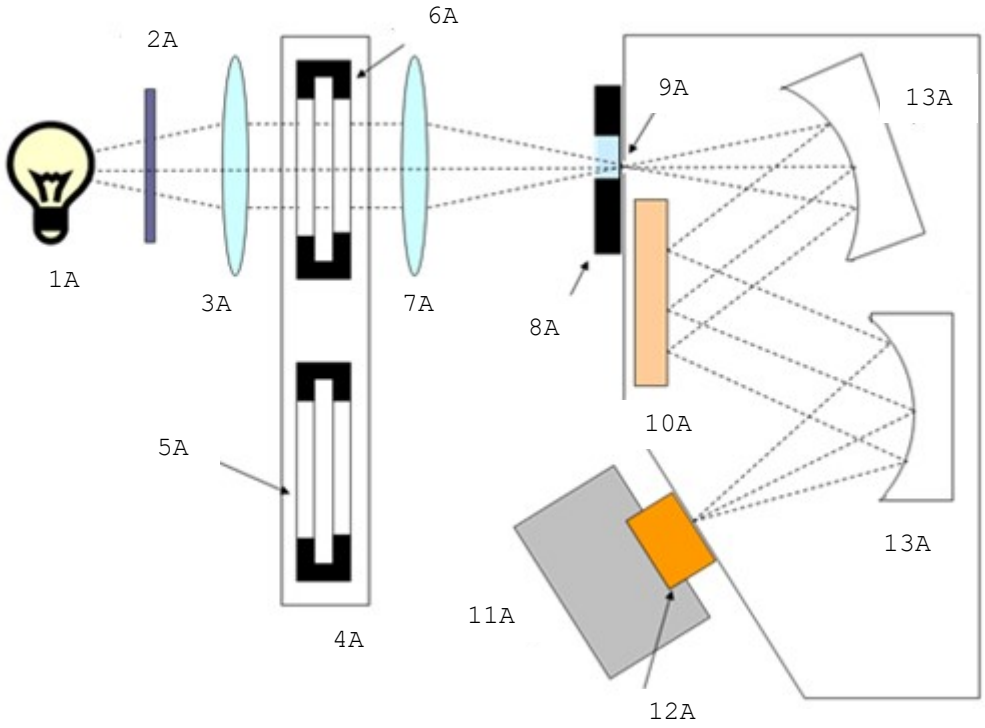


Figura 1

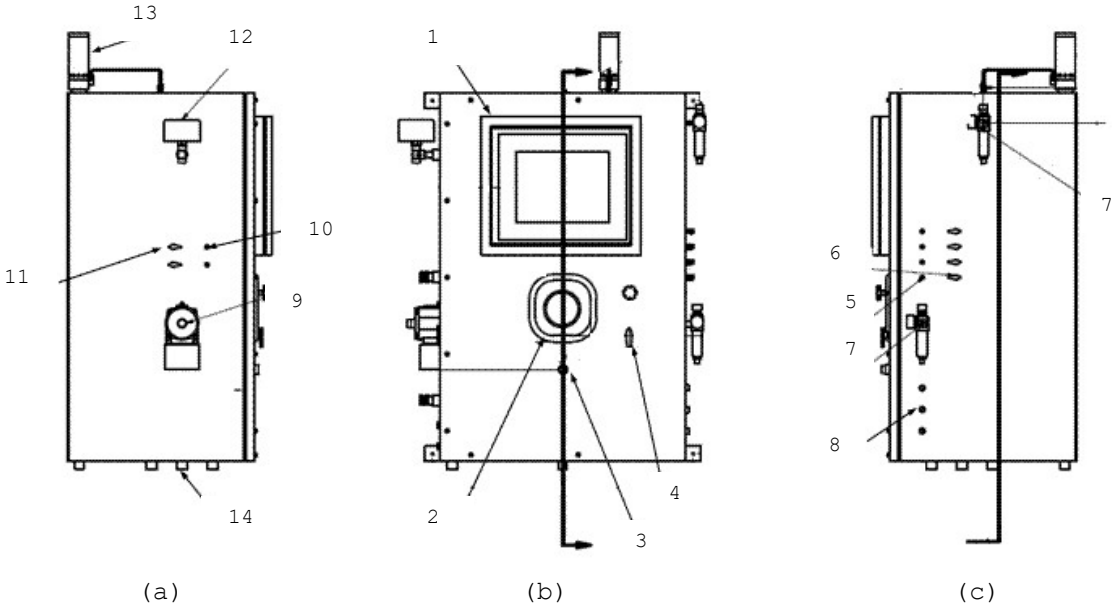


Figura 2

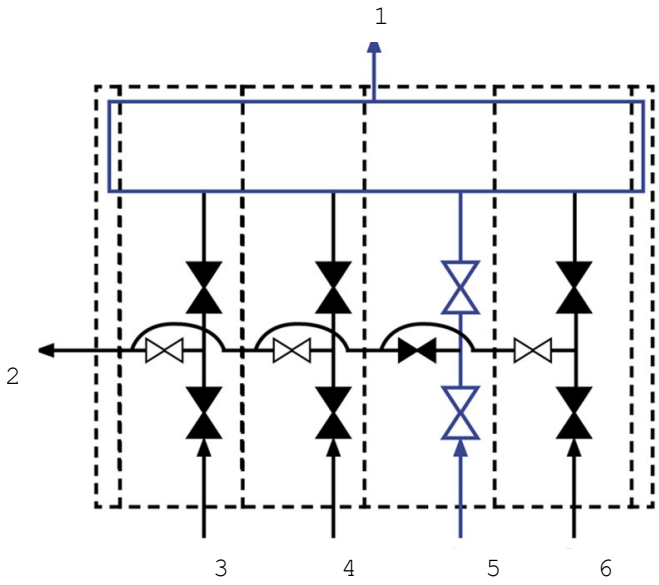


Figura 3

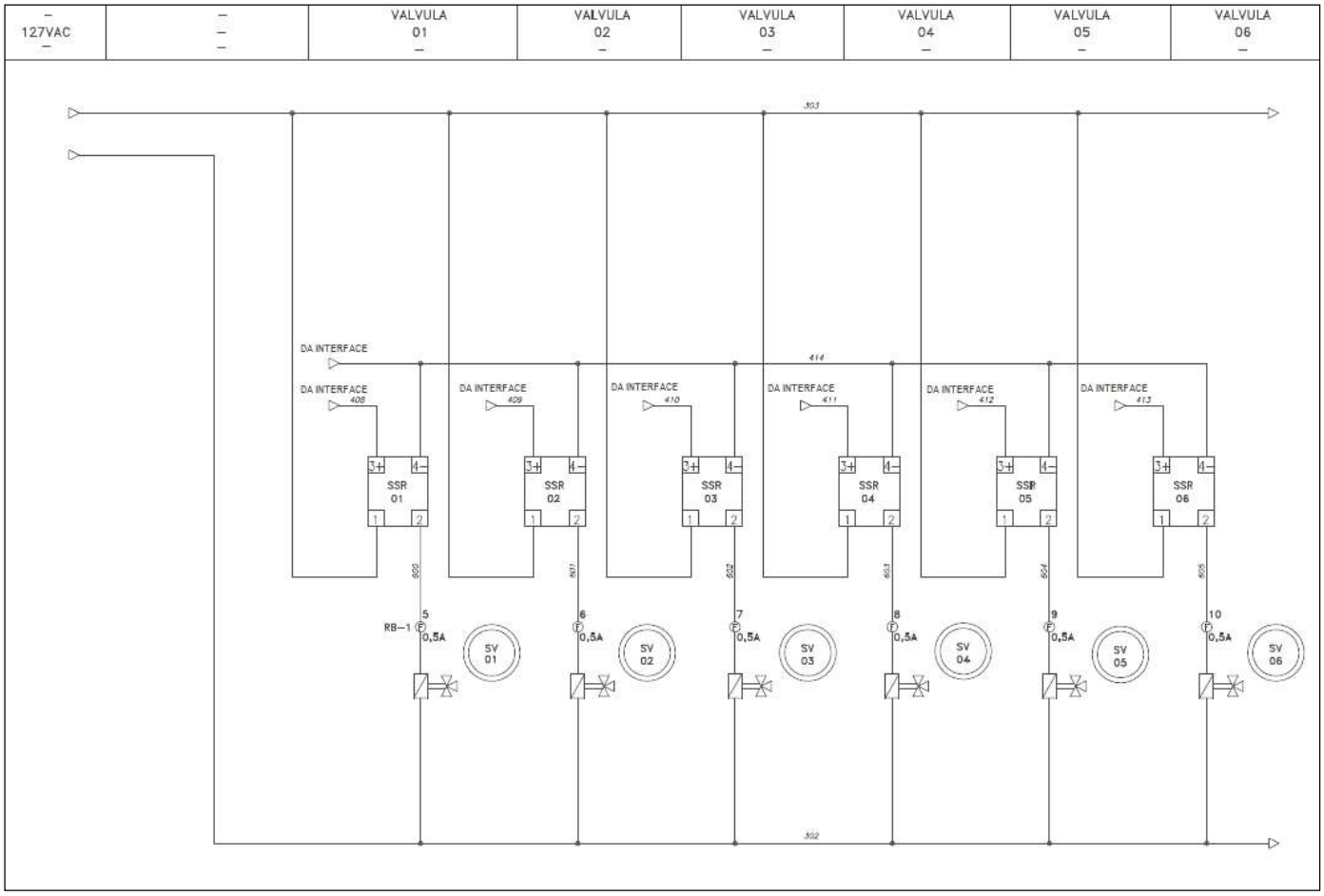


Figura 4

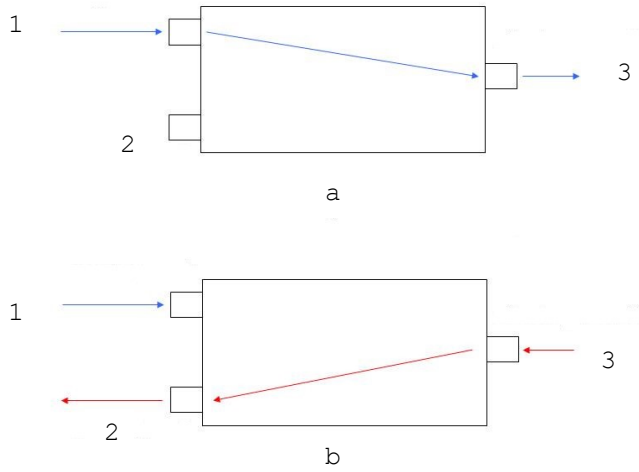


Figura 5

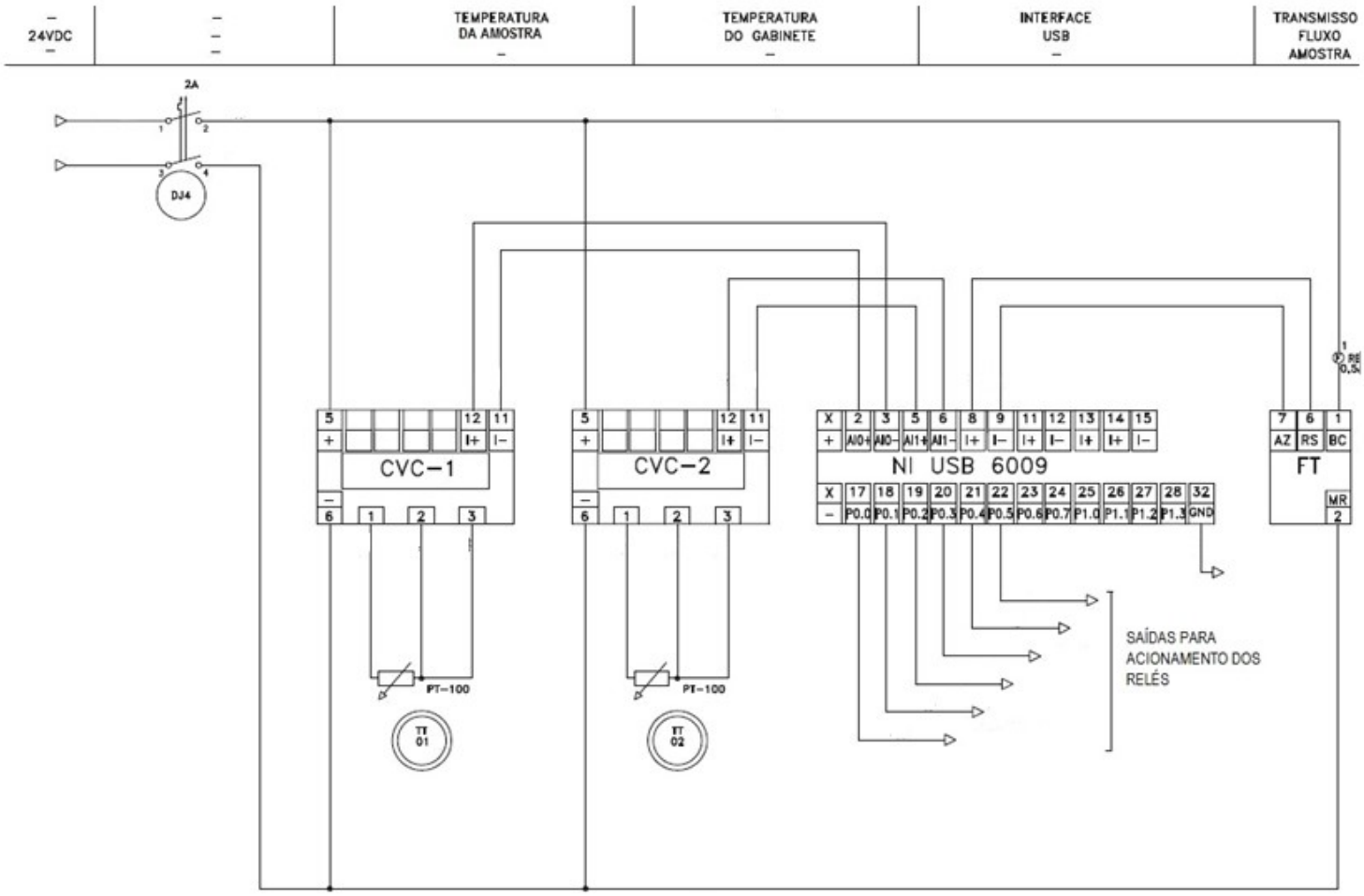


Figura 6

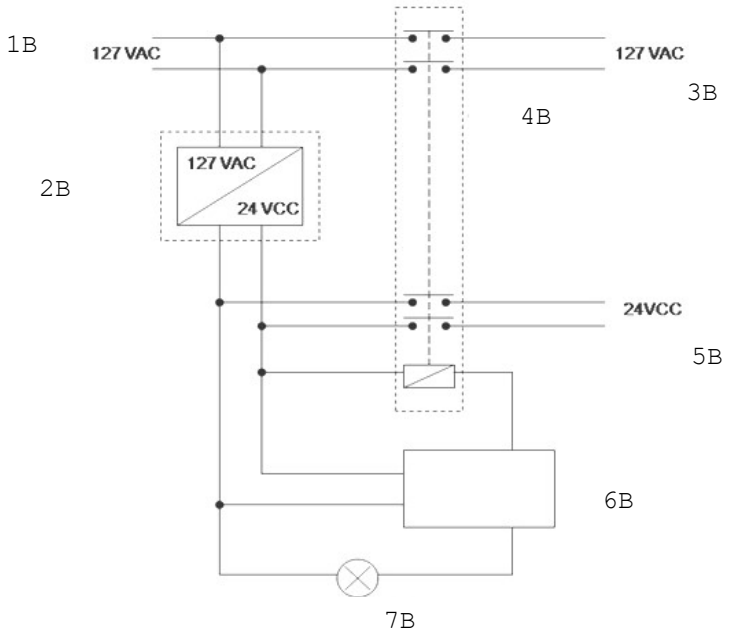


Figura 7

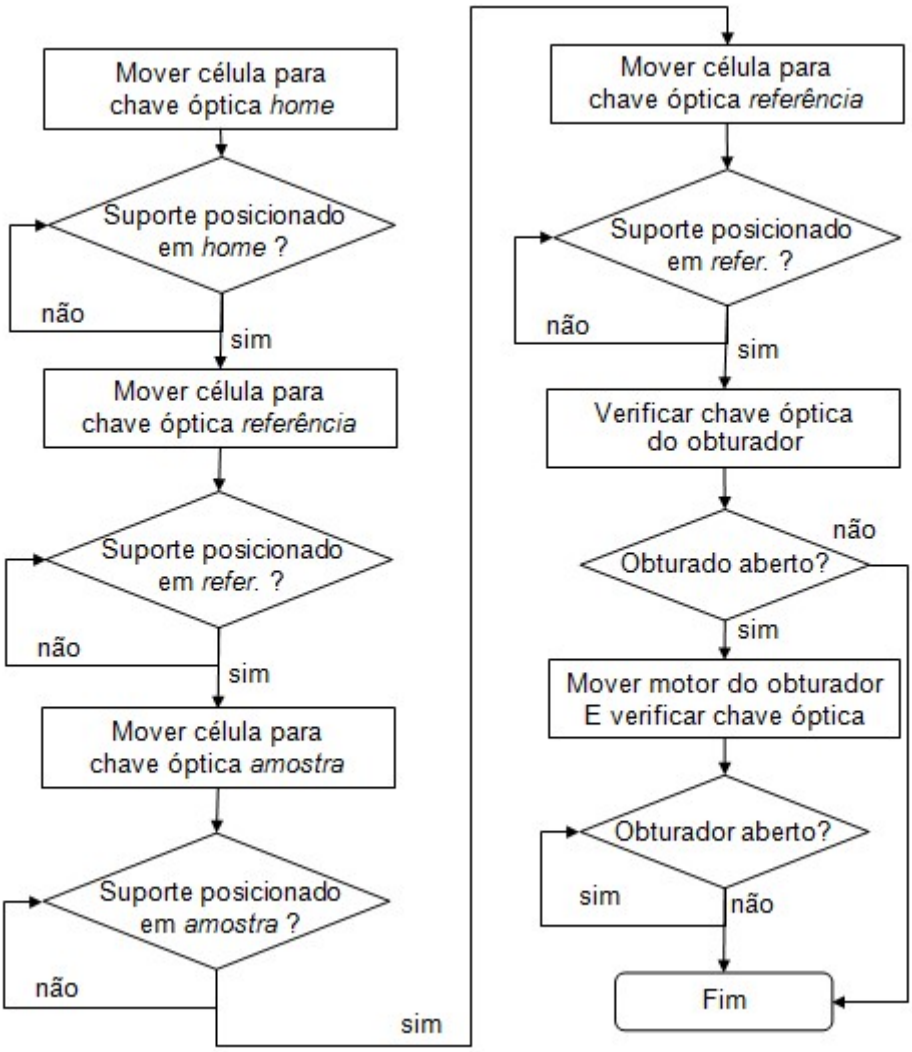

Mover célula para chave óptica *home*
Suporte posicionado em *home* ?
não
sim
Mover célula para chave óptica *referência*
Suporte posicionado em *refer.* ?
não
sim
Mover célula para chave óptica *amostra*
Suporte posicionado em *amostra* ?
não
sim
Mover célula para chave óptica *referência*
Suporte posicionado em *refer.* ?
não
sim
Verificar chave óptica do obturador
Obturado aberto?
não
sim
Mover motor do obturador E verificar chave óptica
Obturador aberto?
sim
não
Fim

Figura 8

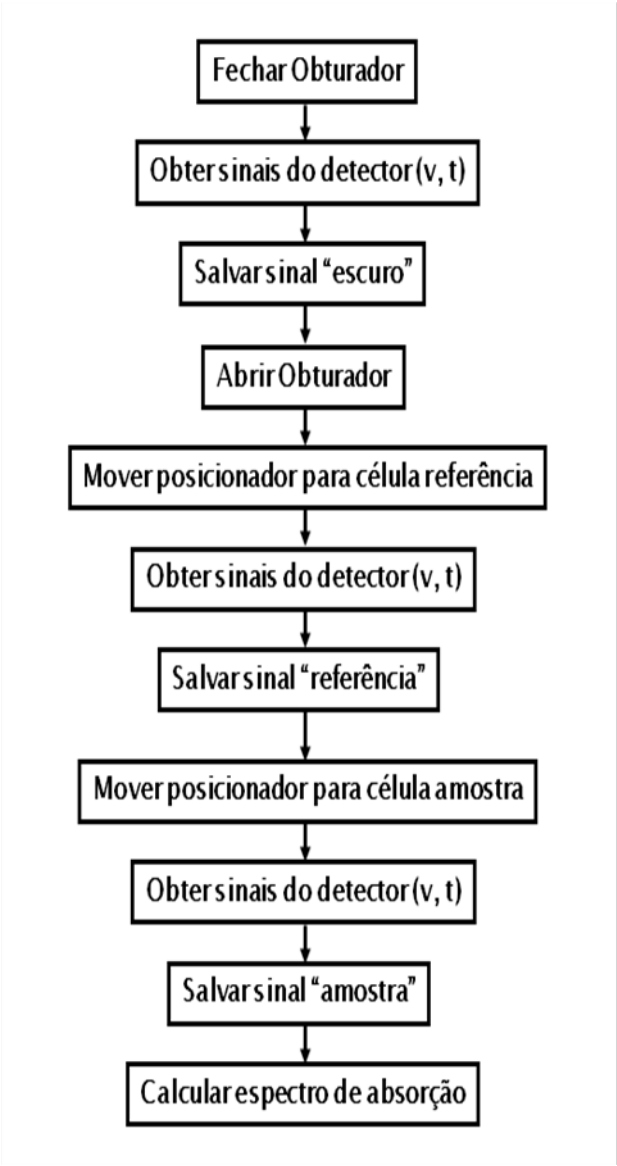

Fechar Obturador
Obter sinais do detector (v, t)
Salvar sinal "escuro"
Abrir Obturador
Mover posicionador para célula referência
Obter sinais do detector (v, t)
Salvar sinal "referência"
Mover posicionador para célula amostra
Obter sinais do detector (v, t)
Salvar sinal "amostra"
Calcular espectro de absorção

Figura 9

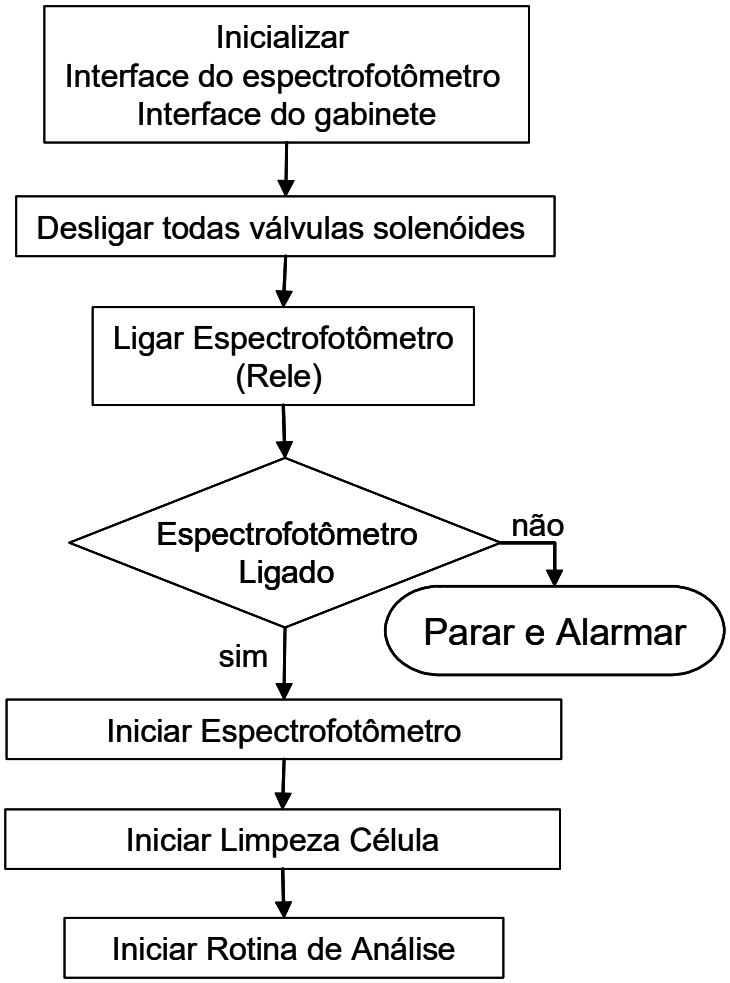

Inicializar
Interface do espectrofotômetro
Interface do gabinete
Desligar todas válvulas solenóides
Ligar Espectrofotômetro
(Rele)
Espectrofotômetro
Ligado
não
Parar e Alarmar
sim
Iniciar Espectrofotômetro
Iniciar Limpeza Célula
Iniciar Rotina de Análise

Figura 10

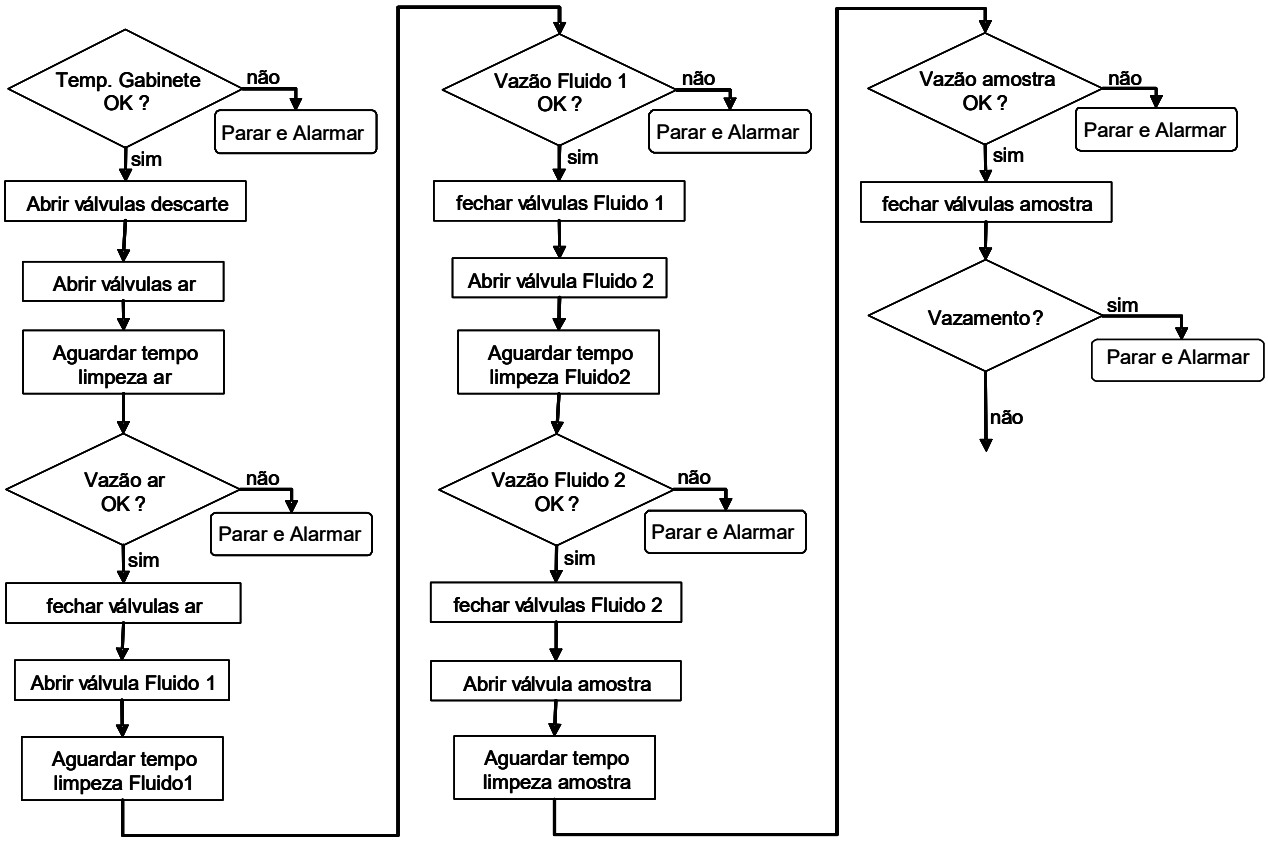

Temp. Gabinete OK ?
não
Parar e Alarmar
sim
Abrir válvulas descarte
Abrir válvulas ar
Aguardar tempo limpeza ar
Vazão ar OK ?
não
Parar e Alarmar
sim
fechar válvulas ar
Abrir válvula Fluido 1
Aguardar tempo limpeza Fluido1
Vazão Fluido 1 OK ?
não
Parar e Alarmar
sim
fechar válvulas Fluido 1
Abrir válvula Fluido 2
Aguardar tempo limpeza Fluido2
Vazão Fluido 2 OK ?
não
Parar e Alarmar
sim
fechar válvulas Fluido 2
Abrir válvula amostra
Aguardar tempo limpeza amostra
Vazão amostra OK ?
não
Parar e Alarmar
sim
fechar válvulas amostra
Vazamento?
sim
Parar e Alarmar
não

Figura 11

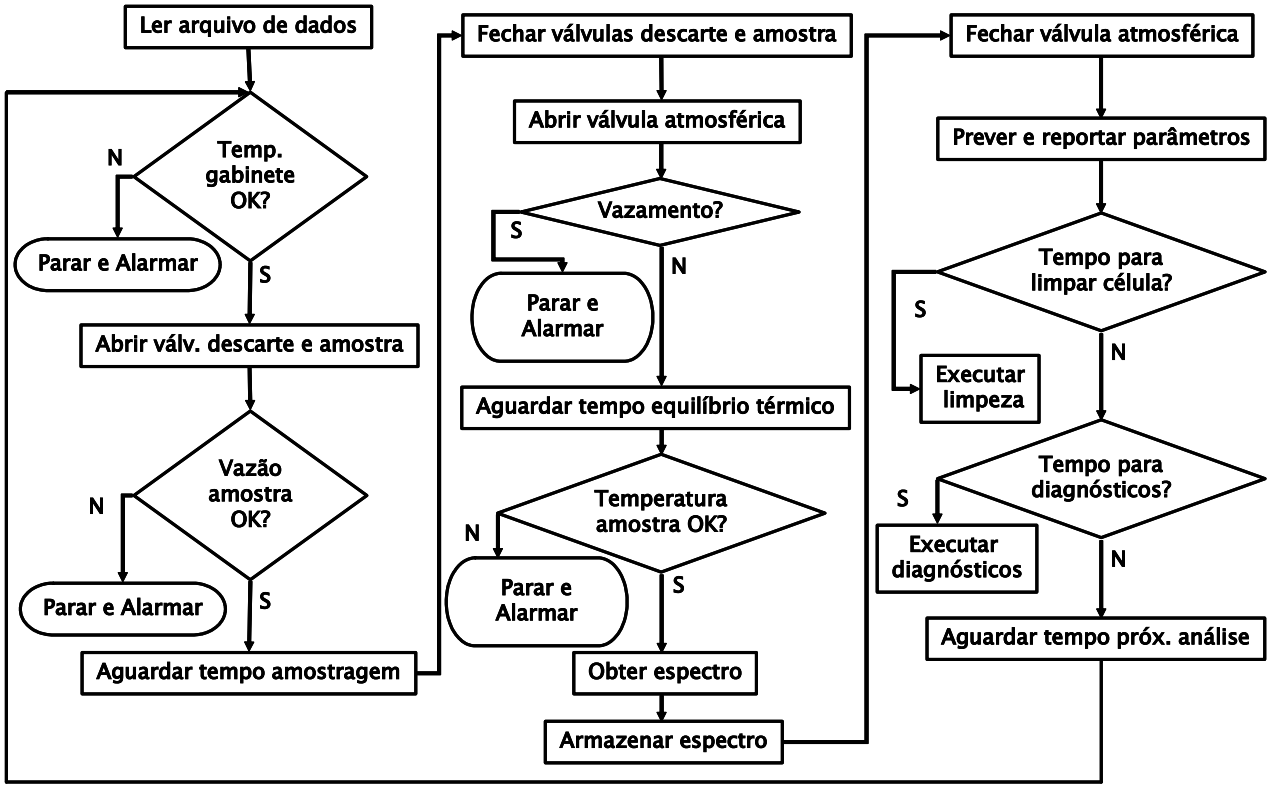

Ler arquivo de dados
Temp. gabinete OK?
N
Parar e Alarmar
S
Abrir válv. descarte e amostra
Vazão amostra OK?
N
Parar e Alarmar
S
Aguardar tempo amostragem
Fechar válvulas descarte e amostra
Abrir válvula atmosférica
Vazamento?
S
Parar e Alarmar
N
Aguardar tempo equilíbrio térmico
Temperatura amostra OK?
N
Parar e Alarmar
S
Obter espectro
Armazenar espectro
Fechar válvula atmosférica
Prever e reportar parâmetros
Tempo para limpar célula?
S
Executar limpeza
N
Tempo para diagnósticos?
S
Executar diagnósticos
N
Aguardar tempo próx. análise

Figura 12

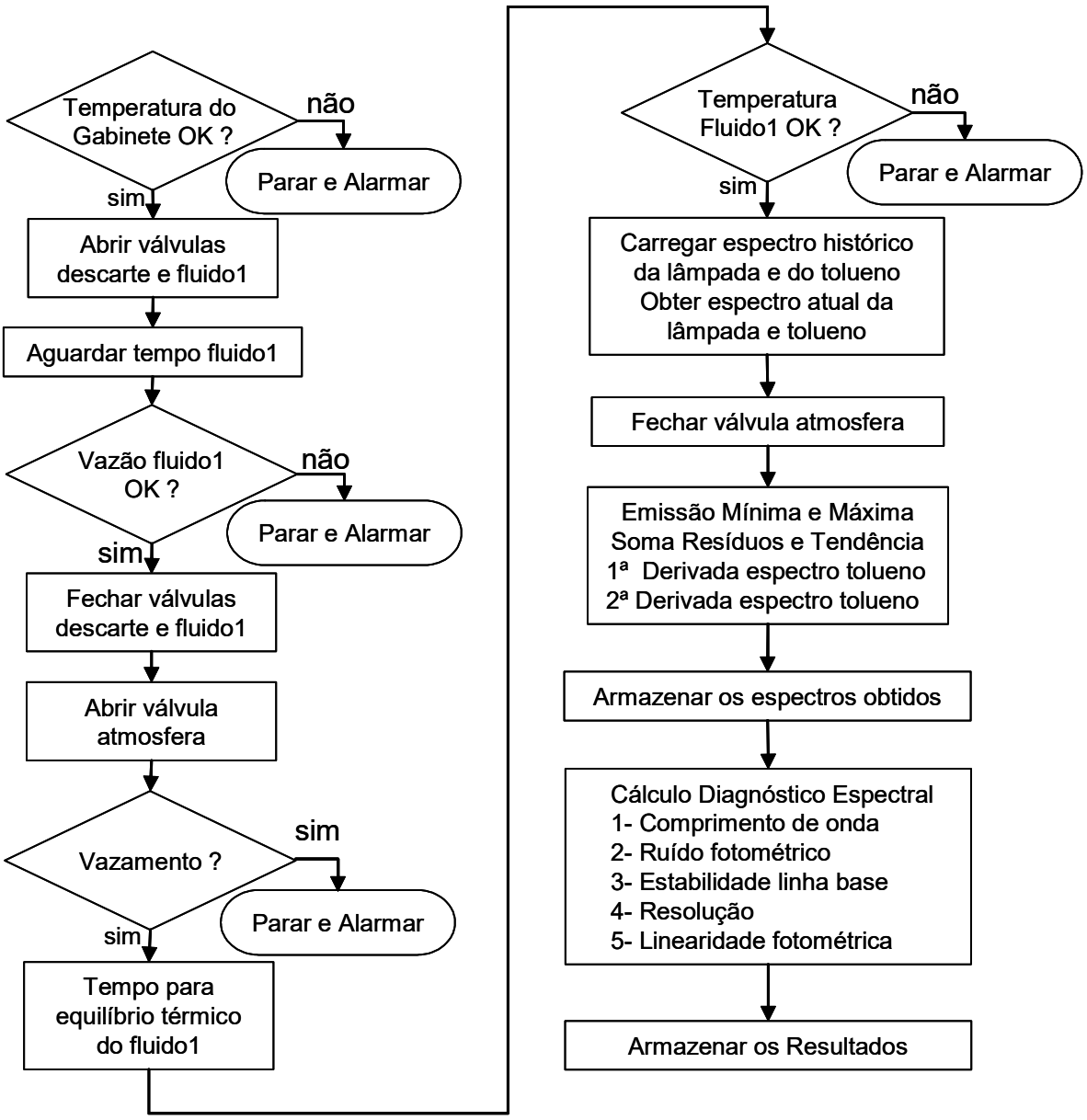

Temperatura do Gabinete OK ?
não
Parar e Alarmar
sim
Abrir válvulas descarte e fluido1
Aguardar tempo fluido1
Vazão fluido1 OK ?
não
Parar e Alarmar
sim
Fechar válvulas descarte e fluido1
Abrir válvula atmosfera
Vazamento ?
sim
Parar e Alarmar
sim
Tempo para equilíbrio térmico do fluido1
Temperatura Fluido1 OK ?
não
Parar e Alarmar
sim
Carregar espectro histórico da lâmpada e do tolueno Obter espectro atual da lâmpada e tolueno
Fechar válvula atmosfera
Emissão Mínima e Máxima Soma Resíduos e Tendência 1ª Derivada espectro tolueno 2ª Derivada espectro tolueno
Armazenar os espectros obtidos
Cálculo Diagnóstico Espectral
1- Comprimento de onda
2- Ruído fotométrico
3- Estabilidade linha base
4- Resolução
5- Linearidade fotométrica
Armazenar os Resultados

Figura 13

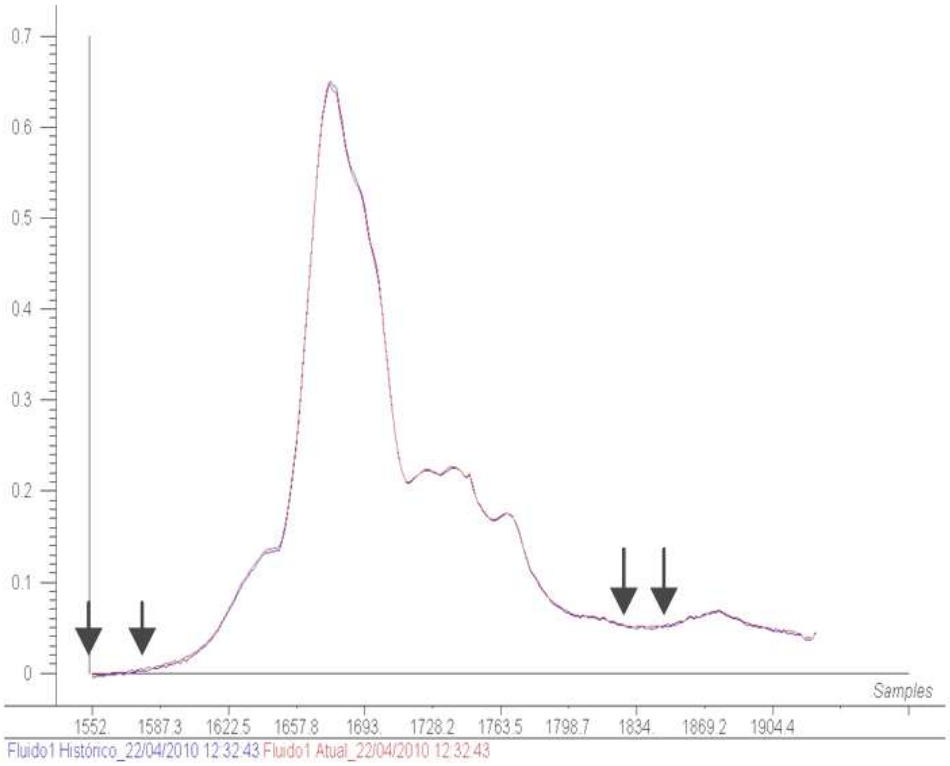


Figura 14

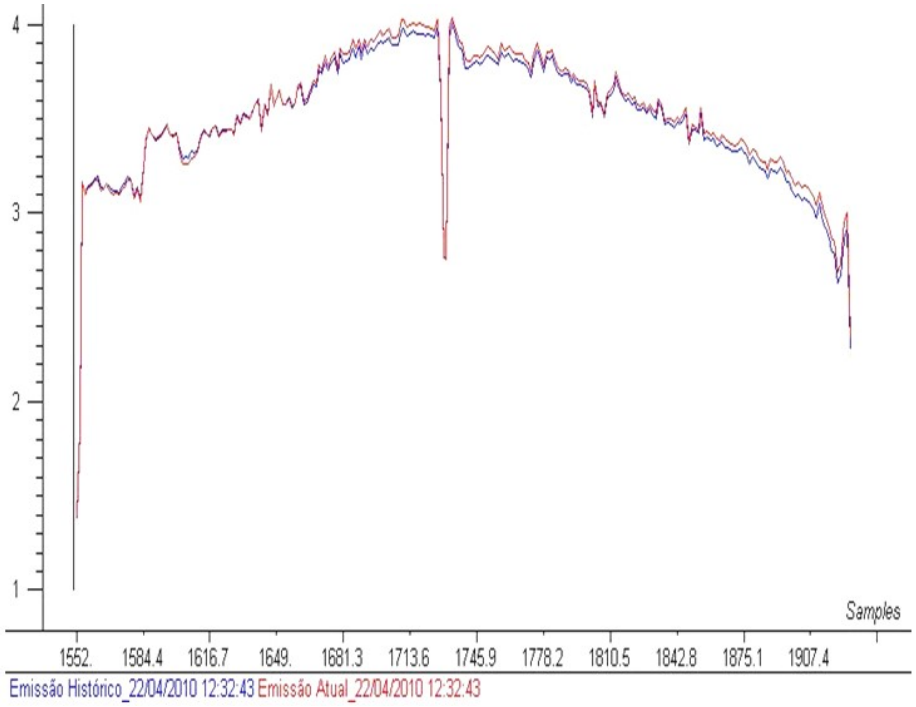
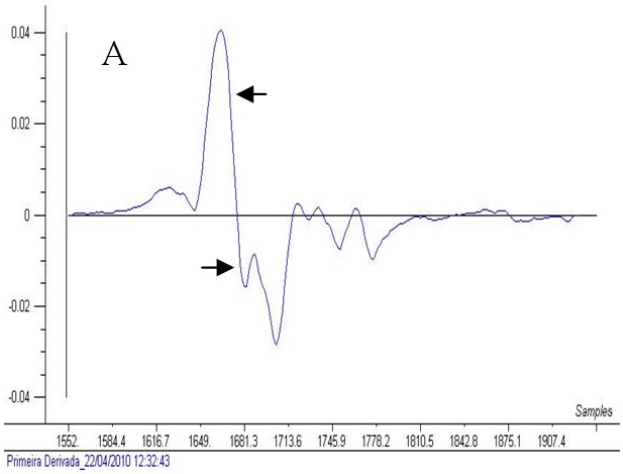


Figura 15



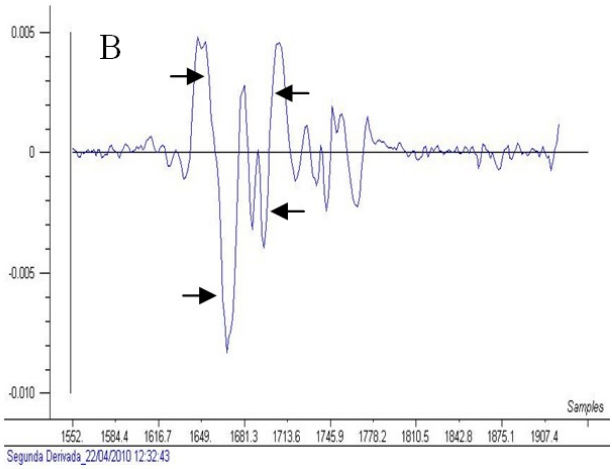


Figura16A **Figura 16B**

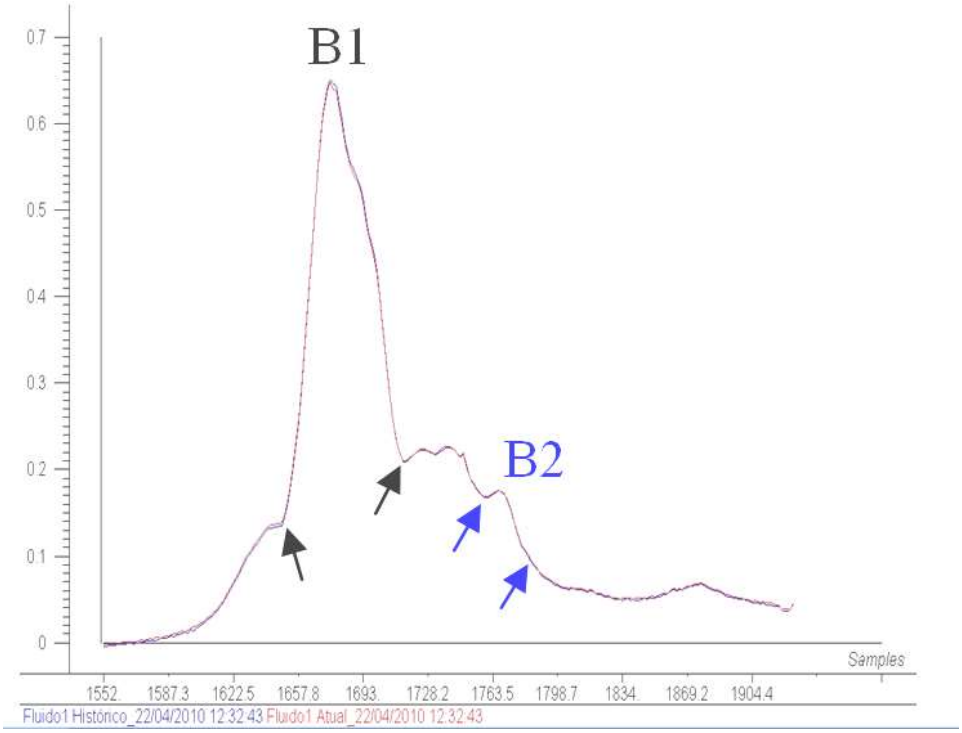


Figura 17

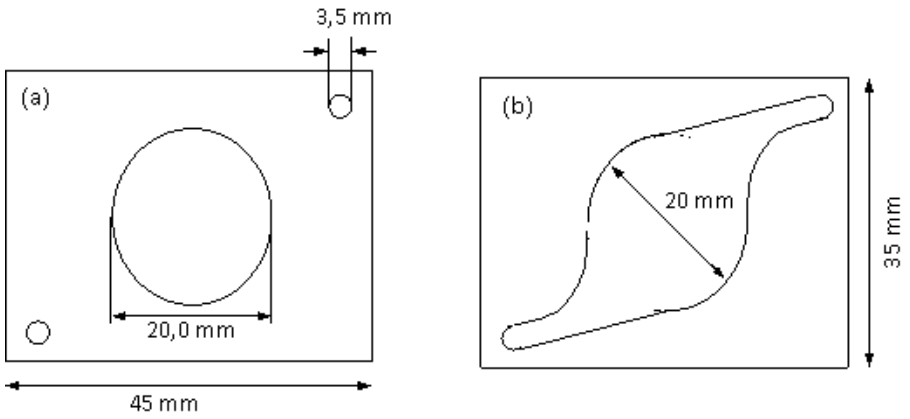


Figura 18

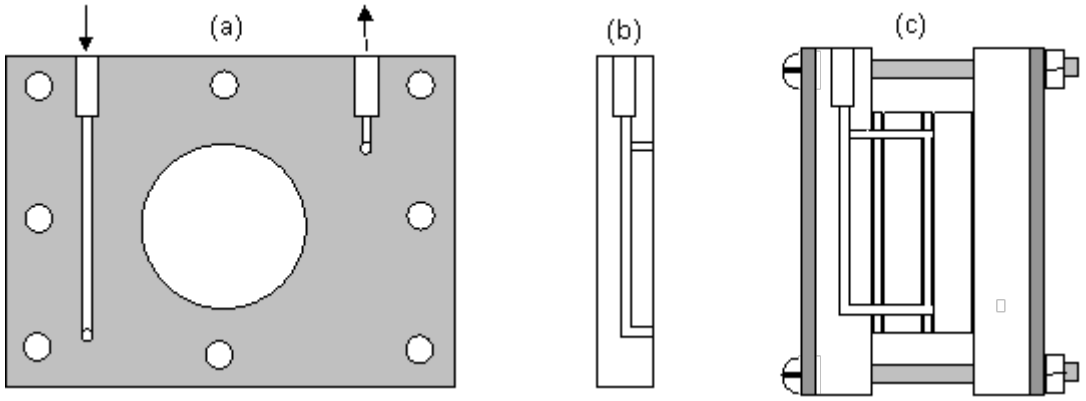


Figura 19

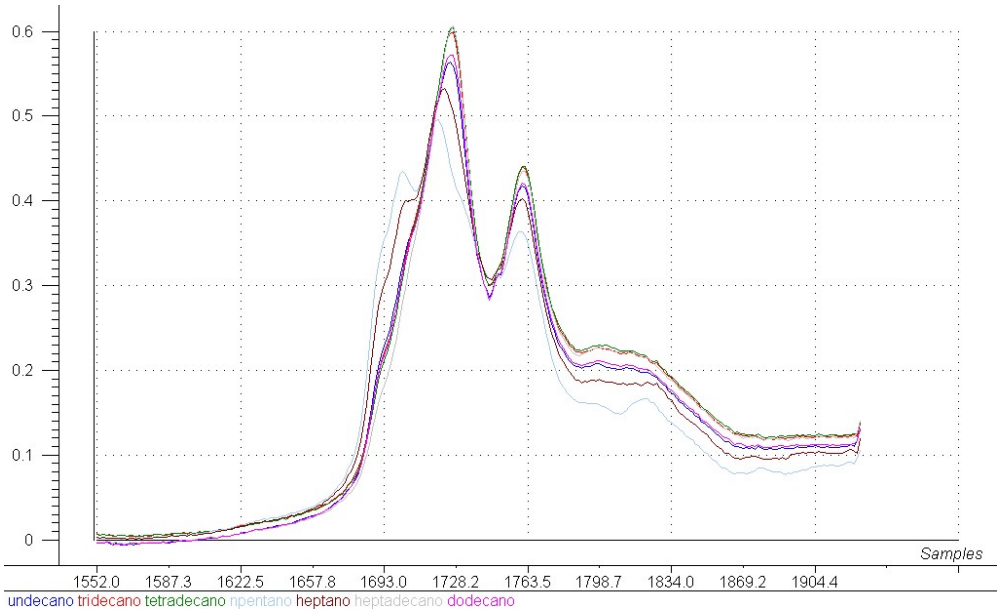


Figura 20

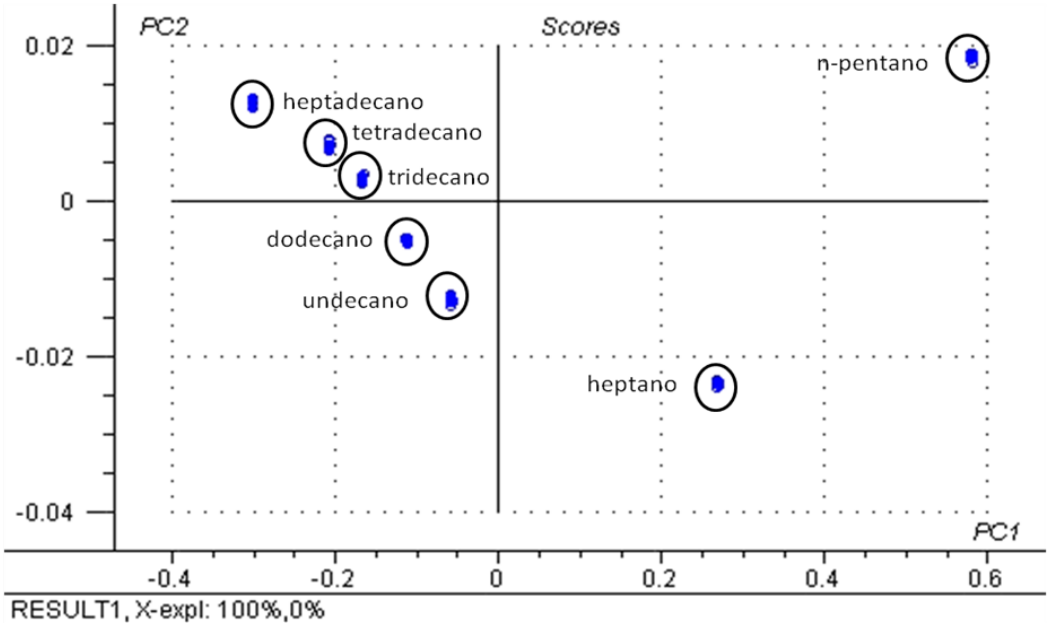


Figura 21

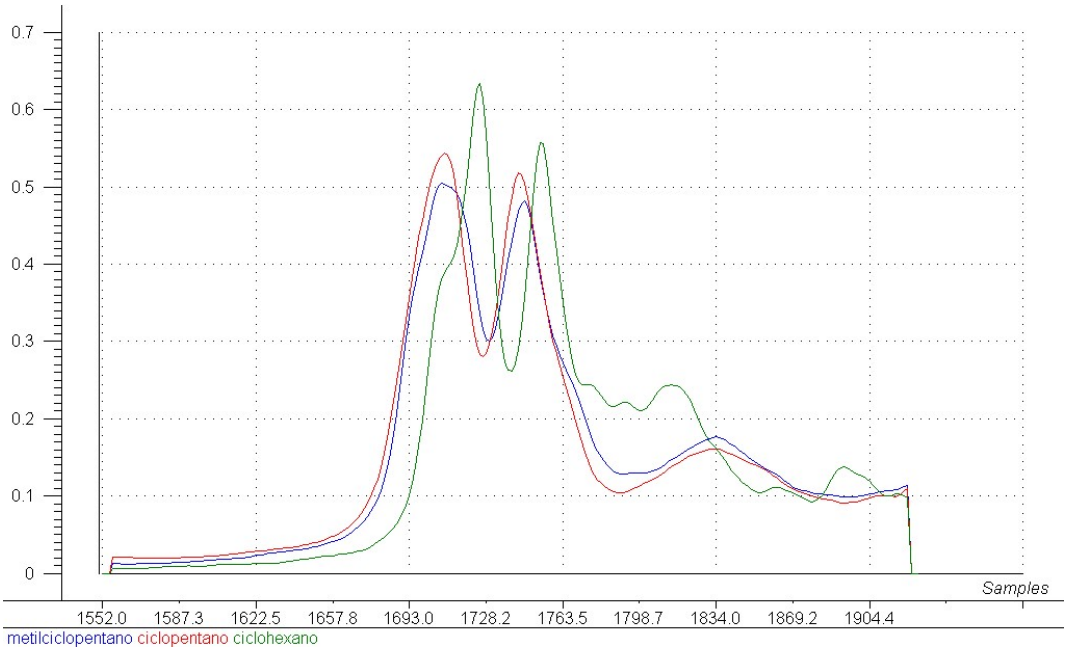


Figura 22

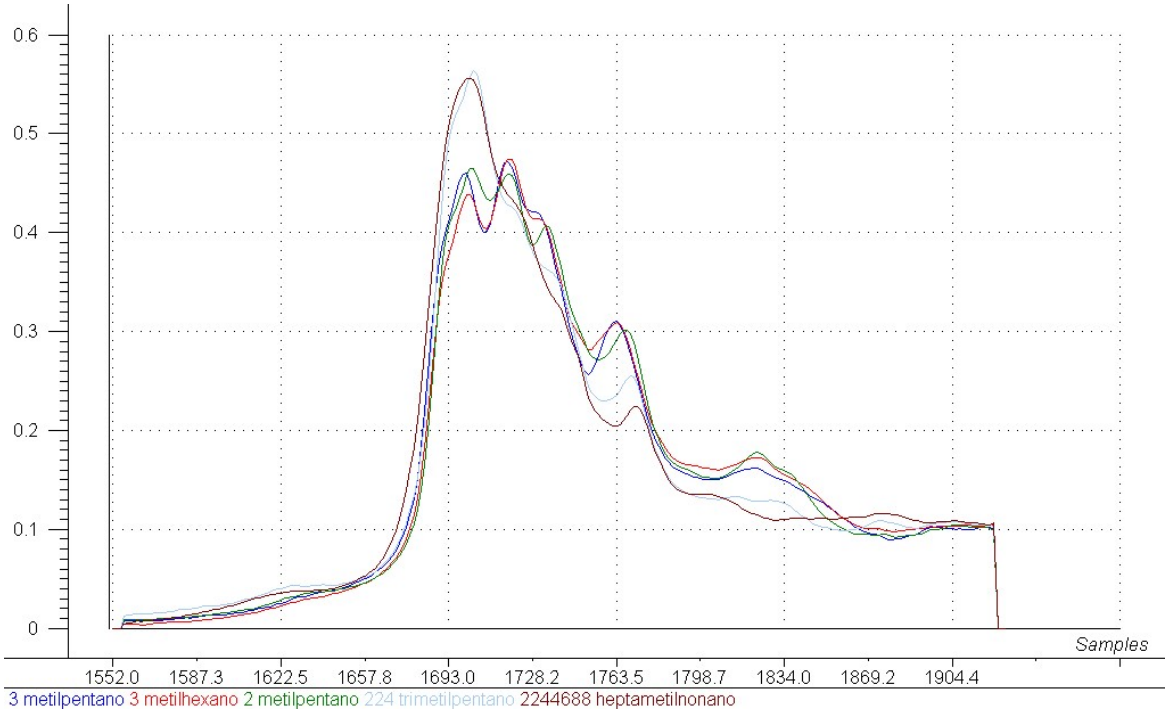


Figura 23

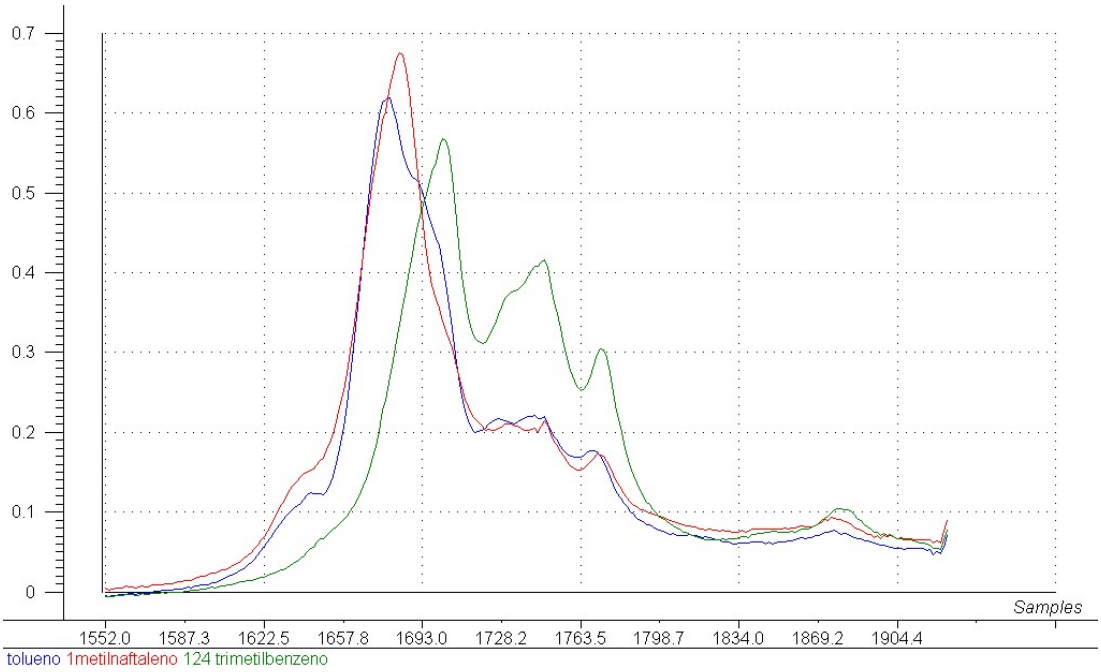


Figura 24

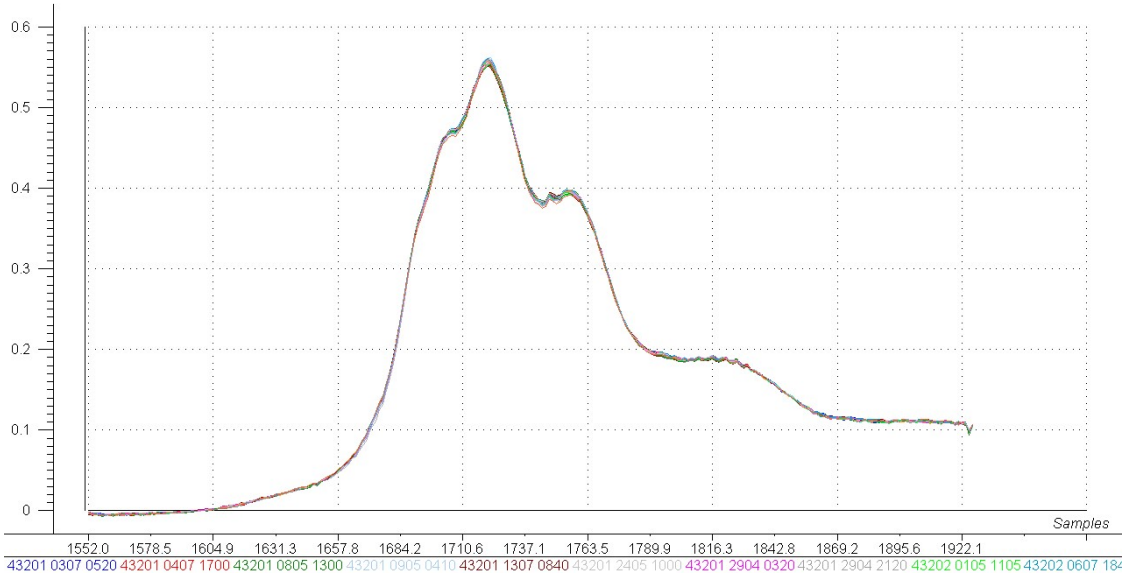


Figura 25

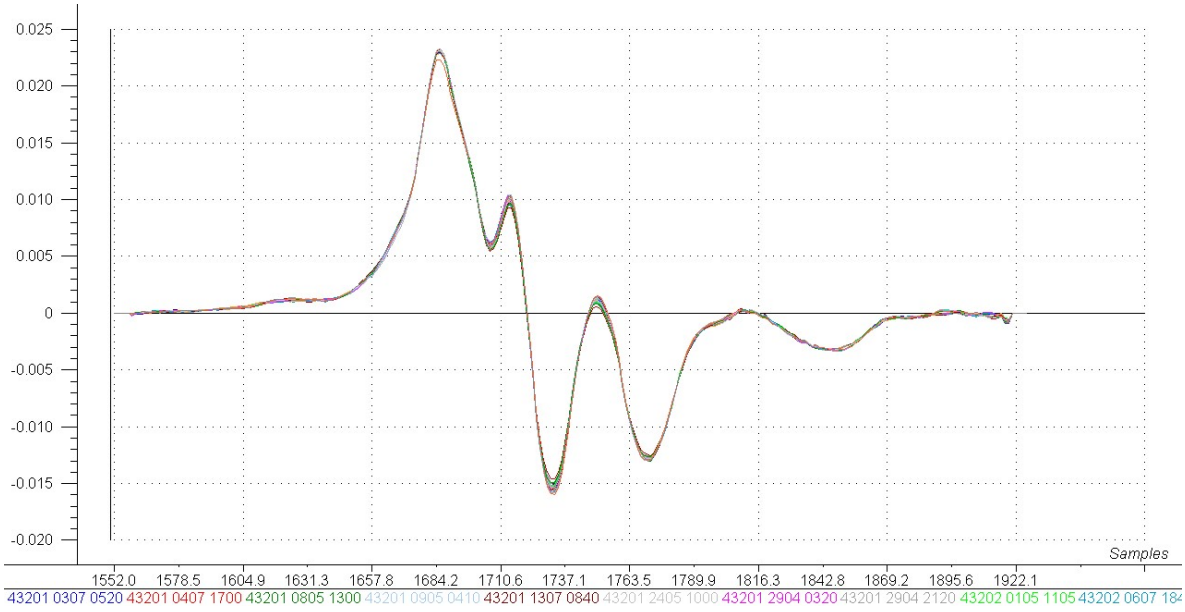


Figura 26

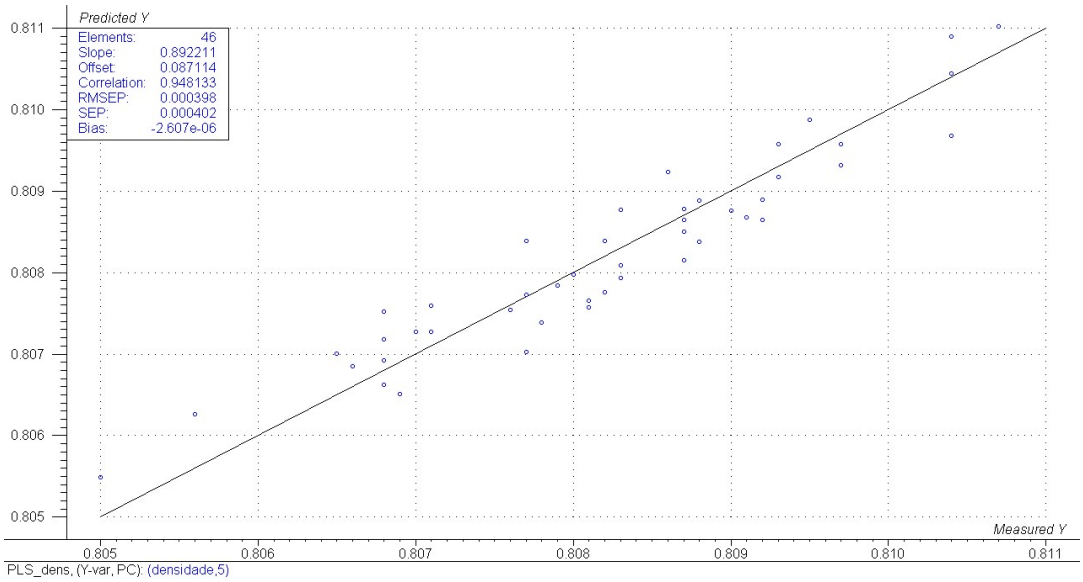


Figura 27

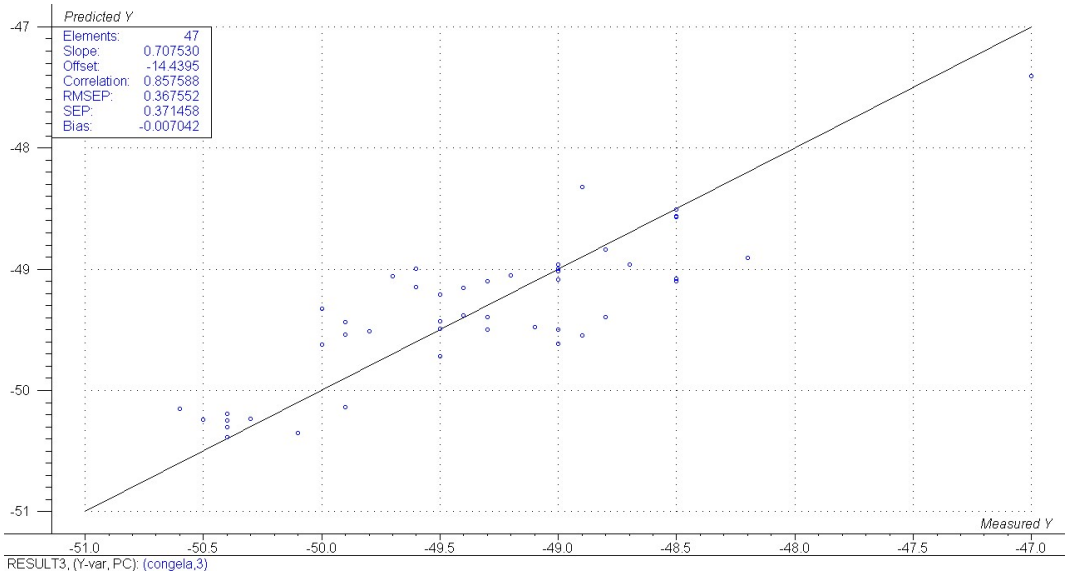


Figura 28

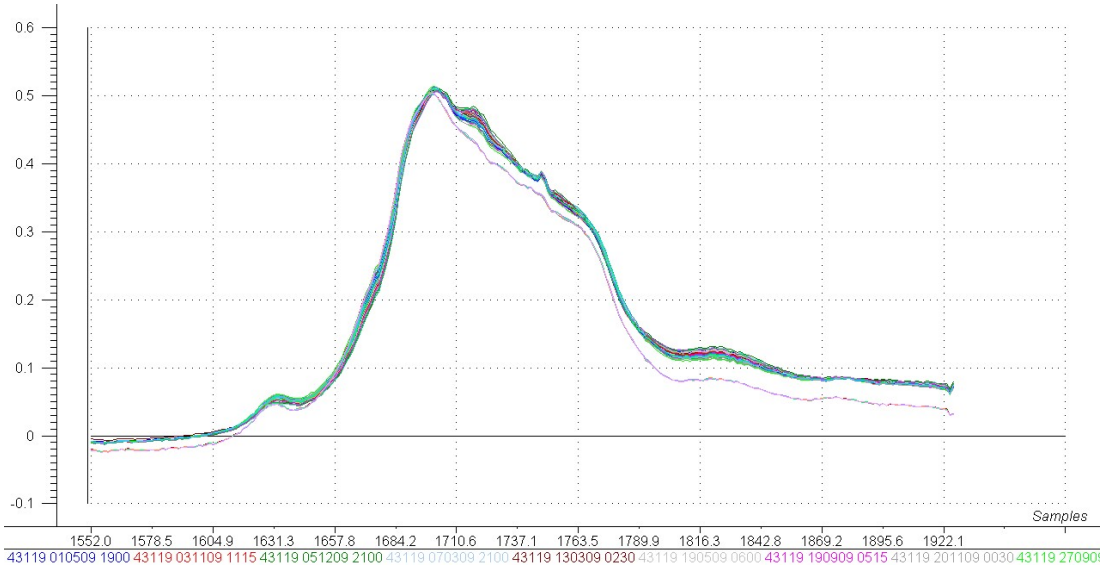


Figura 29

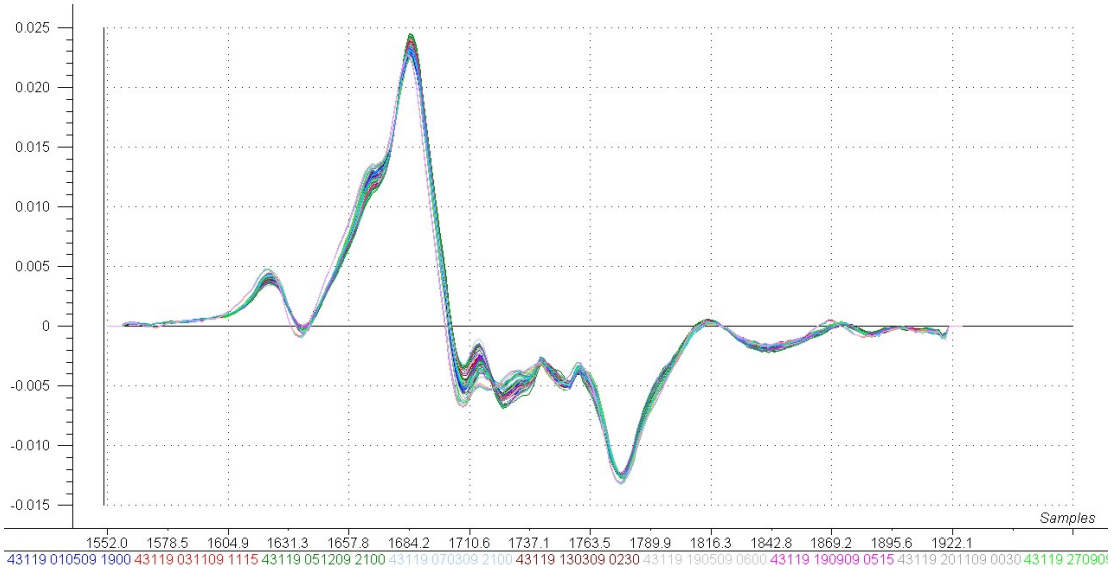


Figura 30

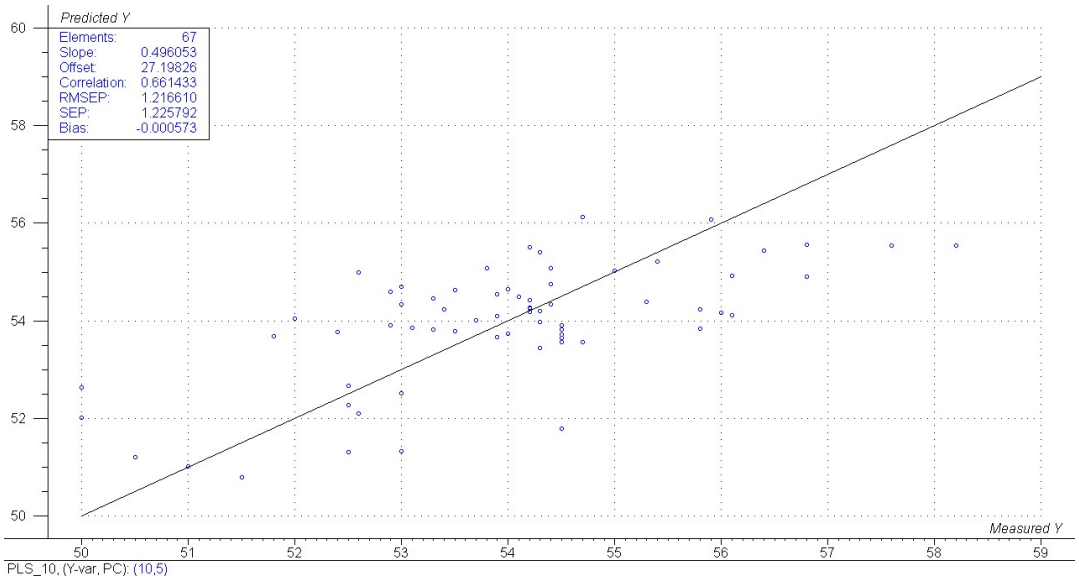


Figura 31

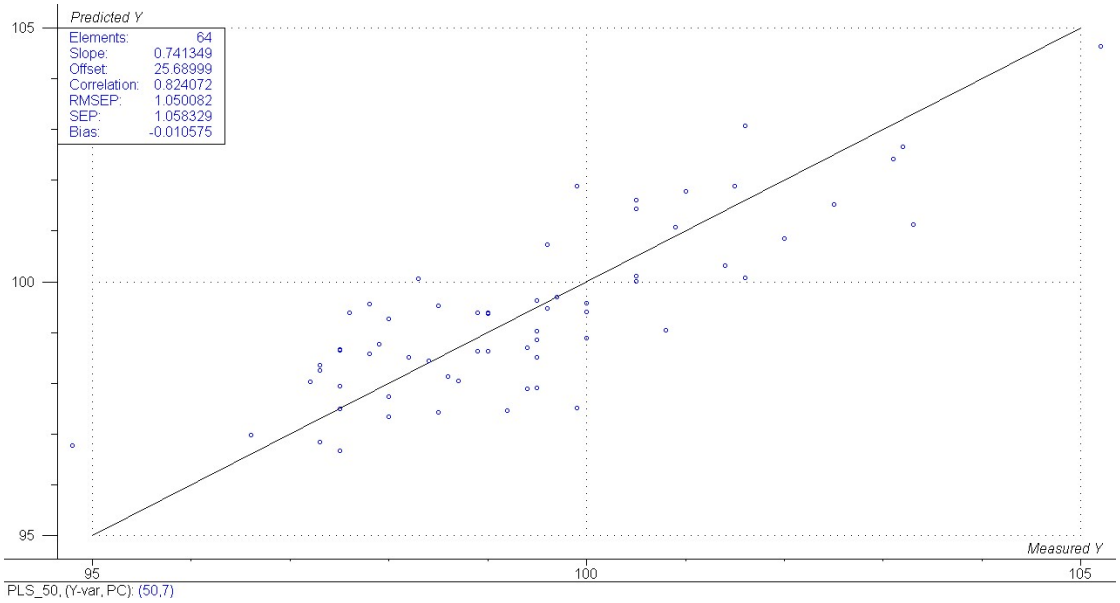


Figura 32

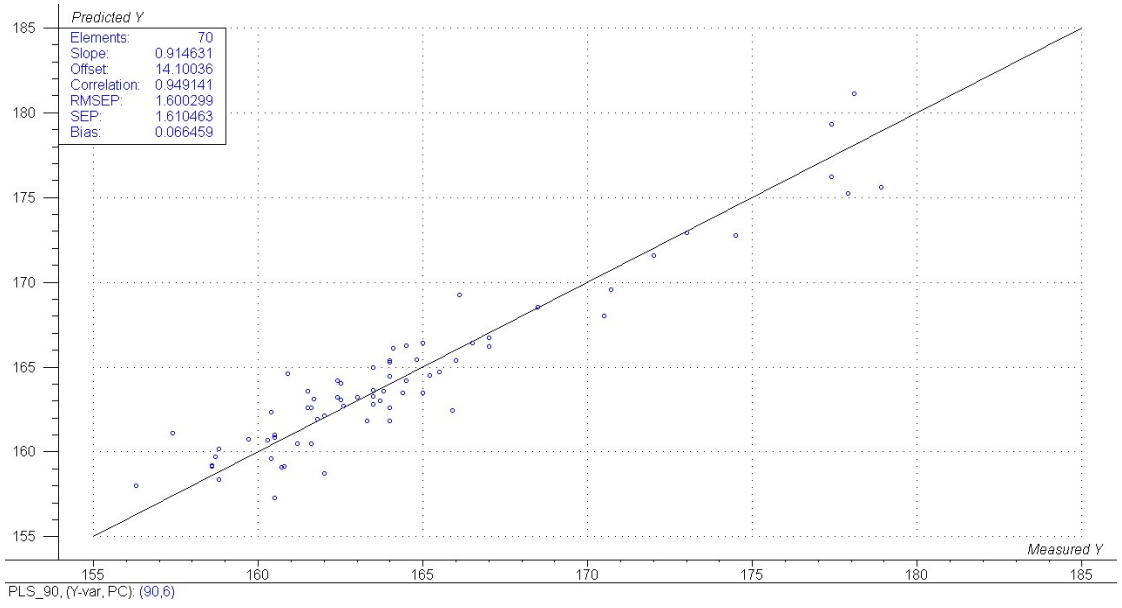


Figura 33

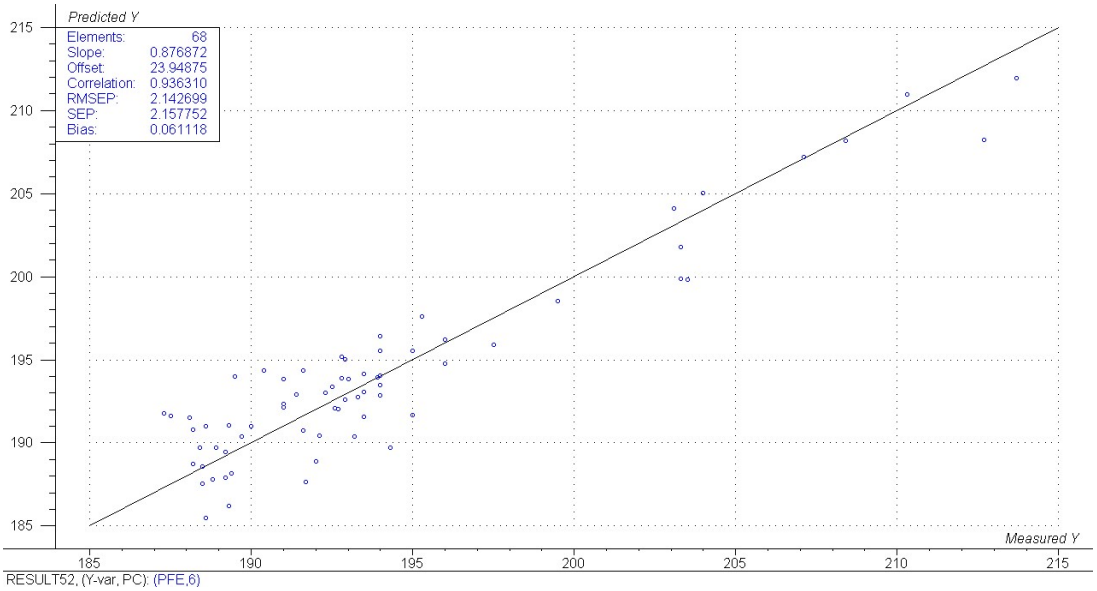


Figura 34

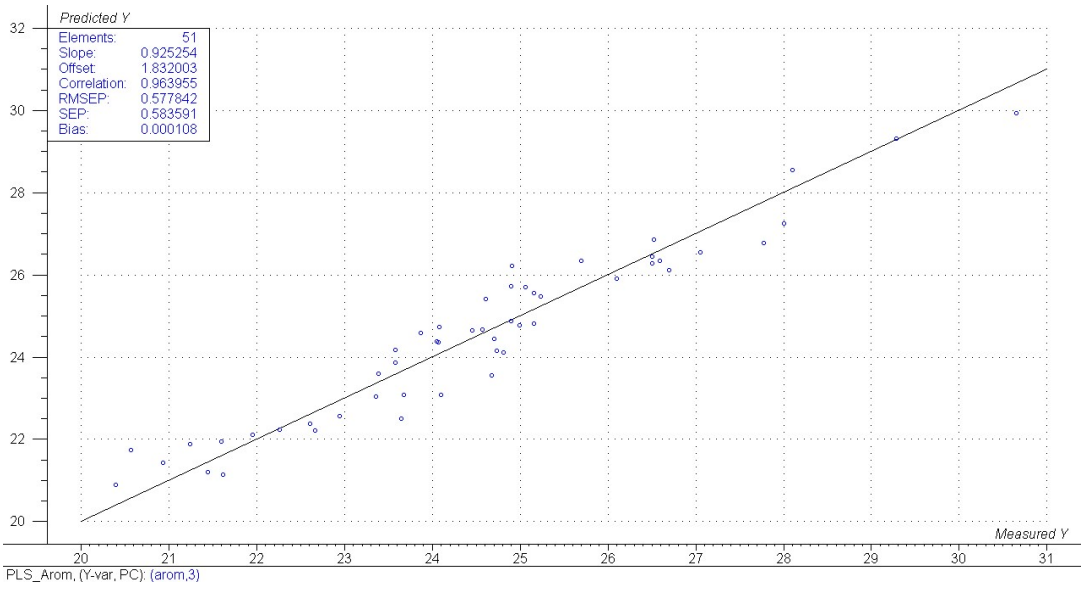


Figura 35

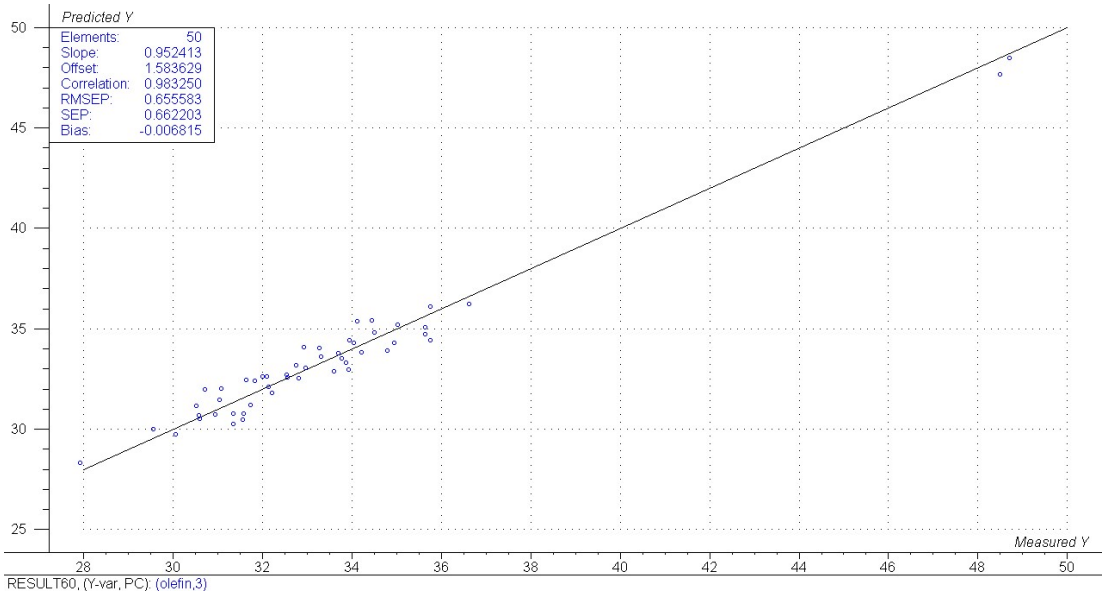


Figura 36

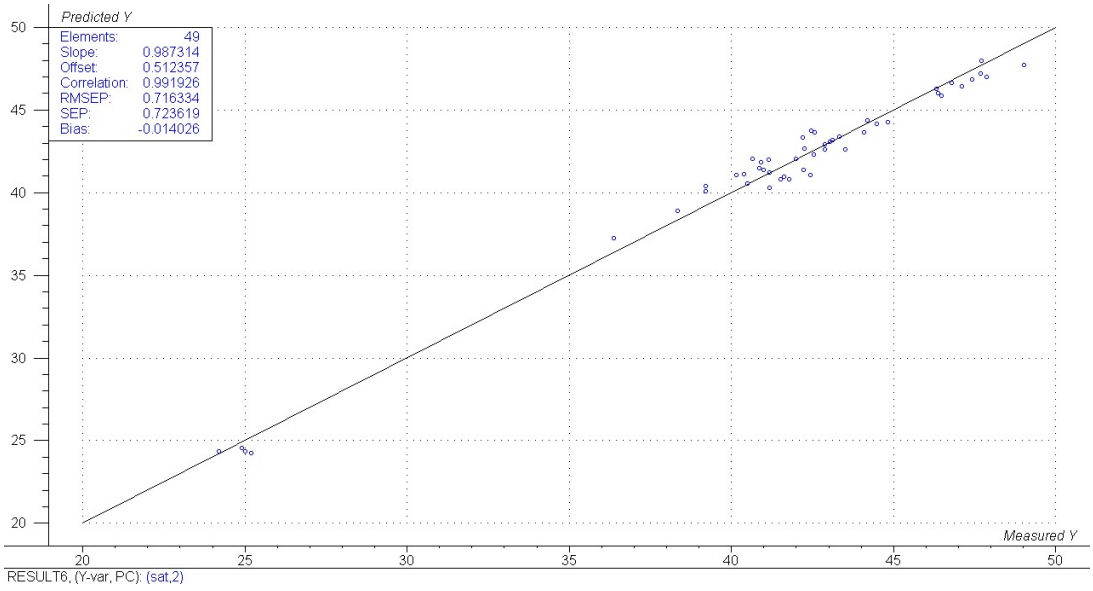


Figura 37

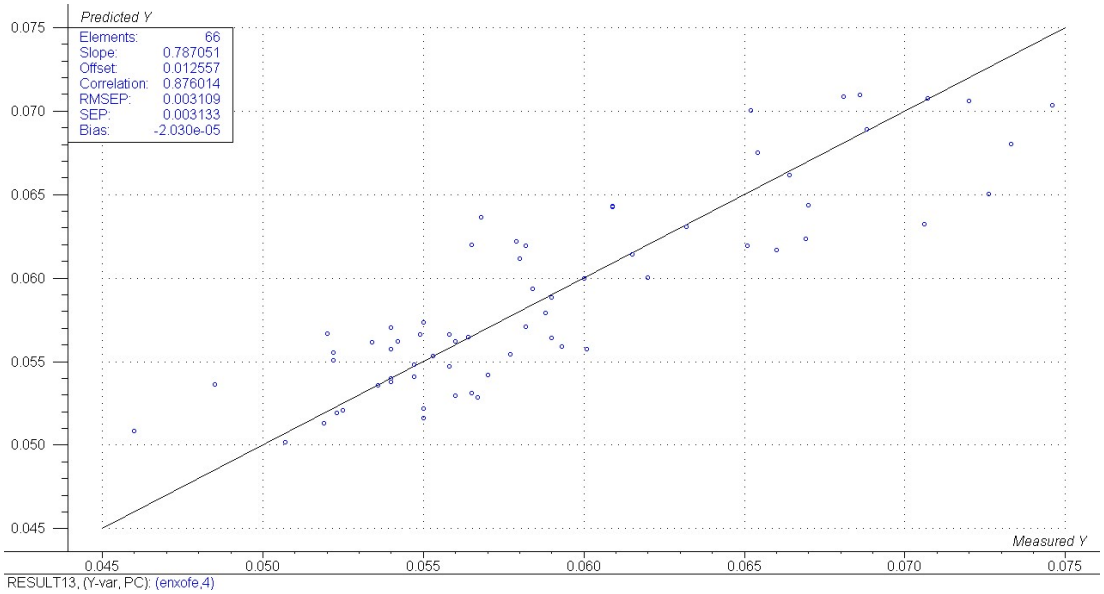


Figura 38

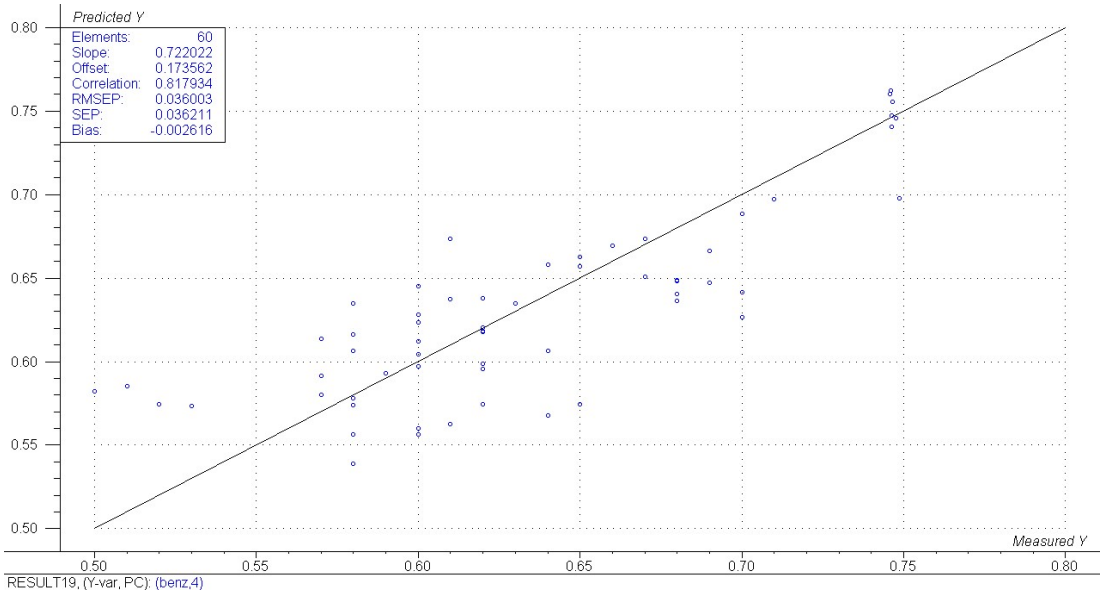


Figura 39

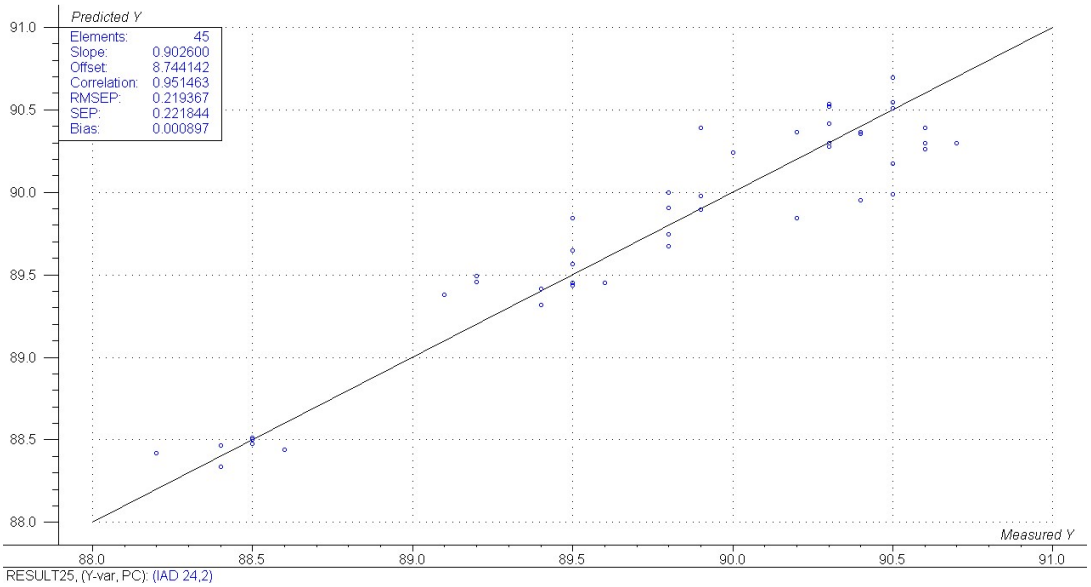


Figura 40

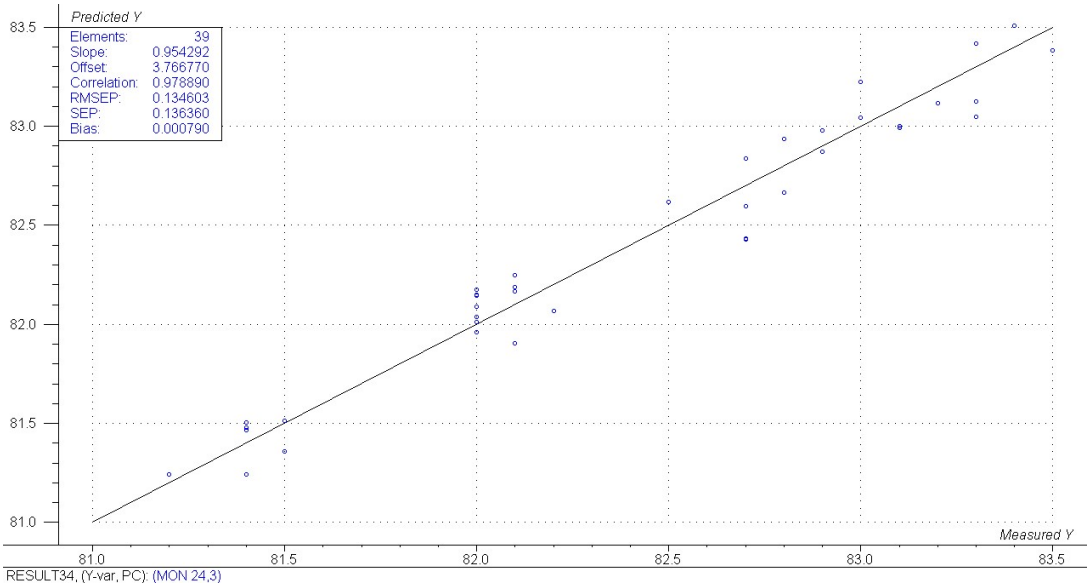


Figura 41

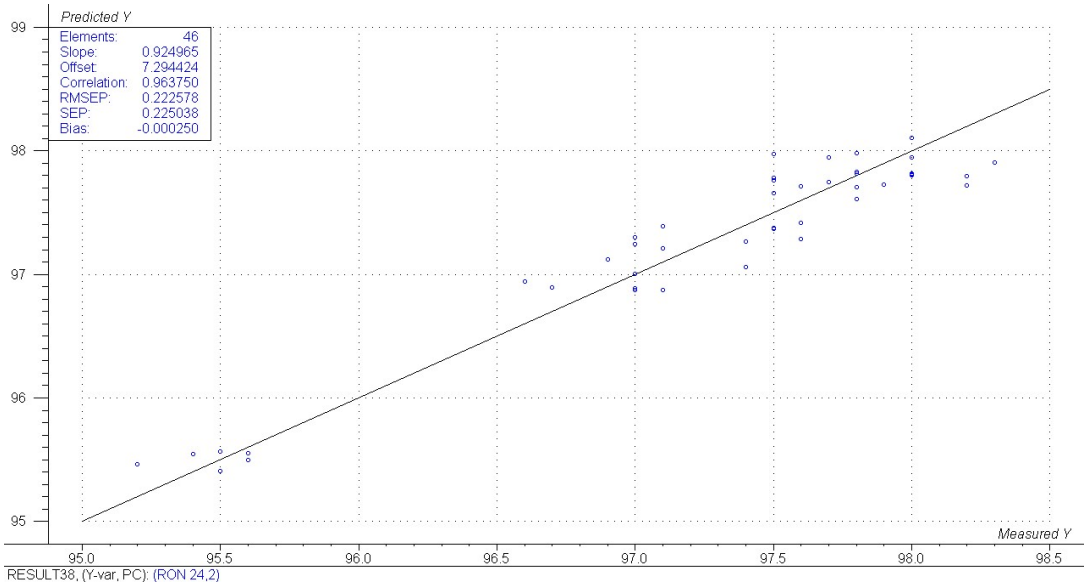


Figura 42

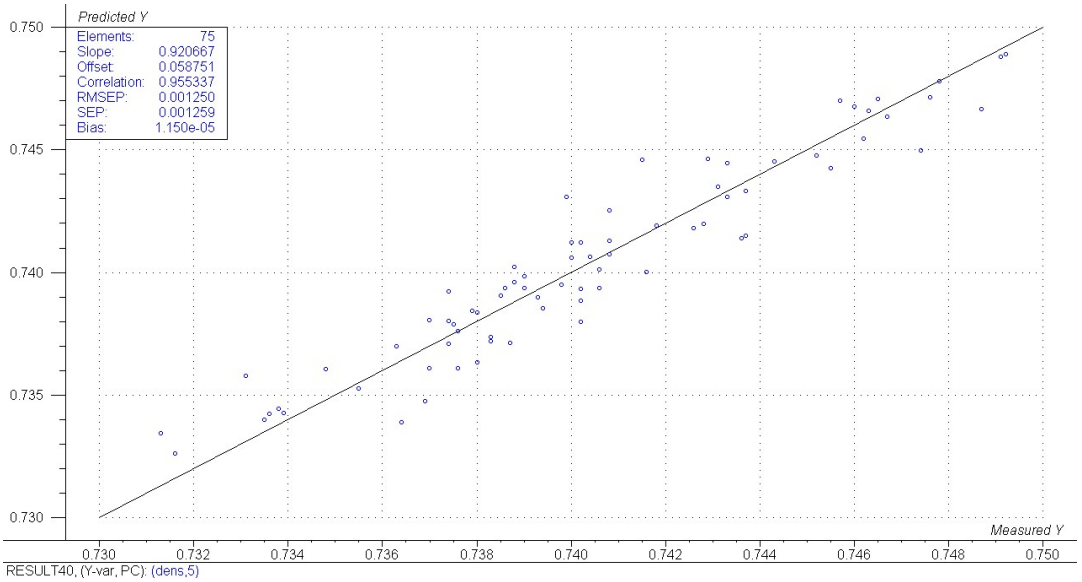


Figura 43

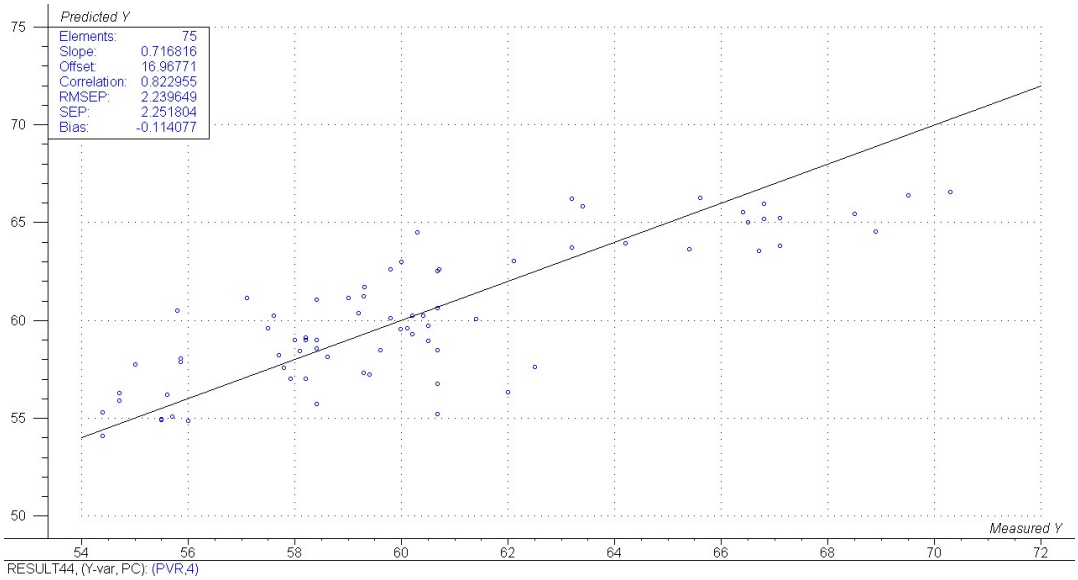

Predicted Y
Elements: 75
Slope: 0.716816
Offset: 16.96771
Correlation: 0.822955
RMSEP: 2.239649
SEP: 2.251804
Bias: -0.114077
75
70
65
60
55
50
54
56
58
60
62
64
66
68
70
72
Measured Y
RESULT44, (Y-var, PC): (PVR,4)

Figura 44