

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO
PRÓXIMO (NIR) PARA QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA EM
SISTEMAS MODELO DE GÁS NATURAL A ALTA PRESSÃO**

Autor: Moema Andrade Damascena

Orientadores: Prof. Gustavo Rodrigues Borges, D.Sc.

Prof. Cesar Costapinto Santana, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR) PARA
QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA EM SISTEMAS MODELO DE GÁS NATURAL
A ALTA PRESSÃO

Moema Andrade Damascena

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:

Gustavo Rodrigues Borges, D.Sc.

Cesar Costapinto Santana, D.Sc

Papa Matar Ndiaye, D.Sc

Claudio Dariva, D.Sc

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2018

FICHA CATALOGRÁFICA

D155a Damascena, Moema Andrade

Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) para quantificação do teor de água em sistemas modelo de gás natural a alta pressão / Moema Andrade Damascena; orientação [de] Prof. Gustavo Rodrigues Borges, Prof. Cesar Costapinto Santana – Aracaju: UNIT, 2018.

80 f. il.: 30cm

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, 2018.

Inclui bibliografia.

1. Gás natural. 2. Infravermelho próximo. 3. Teor de água. 4. Saturação. 5. Alta pressão I. Damascena, Moema Andrade. II. Borges, Gustavo Rodrigues. (orient.). III. Santana, Cesar Costapinto (orient.). IV - Universidade Tiradentes. V. Título.

CDU: 66.011

“A vida é um sopro.
Então viva!”

Agradecimentos

Primeiramente gostaria de expressar meu agradecimento a Deus, pois sem ele nada poderia ter sido desenvolvido. Ele é minha fortaleza, que me abençoa com um ambiente onde só me rodeiem pessoas maravilhosas e abençoadas que só me trazem paz e força para qualquer âmbito da minha vida. Agradeço também por me proporcionar ter muita SAÚDE e sabedoria para finalizar esse ciclo.

A minha mãe, por me apoiar, idealizar e realizar todos os meus desejos, fazendo o possível o impossível. Com certeza você é meu maior estímulo pra vencer! A meu pai, por me enaltecer sempre, me apoiar e acreditar em mim mesmo não tendo muita noção do que era um mestrado de fato. Aos meus avós que somente por existirem já me renovam, me preenchem e são também alicerces para me fortalecer. Além disso, agradeço a todos da minha família que fizeram algo diretamente que me ajudasse ou simplesmente que torceram por minha vitória.

As minhas amigas de sempre e para sempre que me acompanham desde a graduação até o mestrado (Marilis, Mychis, Katillis e Thau), por cada momento feliz, por cada momento triste também, pela força que uma passava pra outra mesmo sem estar tão bem, por acreditarem em mim (acho que até mais que eu mesma) e por nunca faltar quando eu precisava. Nós vamos ser pra sempre, eu tenho certeza. Obrigada lindas!

A minha segunda casa durante exatos cinco anos da minha vida, o NUESC, o meu berço de maior aprendizagem e desenvolvimento pessoal. Tantos amigos (Arley, Ayslan, Denisson, Elvio, Iago, Isabele, Leo, Lucas, Manu, Marcela, Matheus, Raul, Ronnys, Kelvis, Klebson, Andriele, Ju, dentre outros que já não fazem mais parte do time) foram construídos nesses anos, cada um fazia questão de contribuir de alguma forma, me ajudando na parte experimental, na parte escrita ou até mesmo me oferecendo (quando a coisa pegava) um abraço ou uma palavra amiga que com certeza fizeram toda diferença.

Aos meus mestres, Prof. Dariva, Prof. Gustavo e Prof. Elton, obrigada por todo tipo de ensinamento que vocês passaram/passam pra todos nós do NUESC, vocês são nossos espelhos, lutamos sempre para atender todas as suas expectativas para que assim possamos nos sentir realizados também! A maior parte da sabedoria que eu adquiri eu devo a vocês três, sem dúvida nenhuma. Obrigada por tudo, foi difícil, mas no fim tudo deu certo e um trabalho que me orgulha muito foi desenvolvido!

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

APLICAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR) PARA QUANTIFICAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA EM SISTEMA MODELO DE GÁS NATURAL A ALTA PRESSÃO

Moema Andrade Damascena

O gás natural possui em sua composição principalmente hidrocarbonetos e alguns contaminantes, tais como a água e o dióxido de carbono (CO_2). Por conta disso, o gás natural precisa passar por processos de condicionamento a fim de atender especificações de comércio, segurança e transporte. Com a chegada dos gases provenientes da camada do pré-sal novos desafios foram impostos a esta cadeia produtiva, principalmente devido a grande quantidade de CO_2 presente. Nesse sentido, torna-se imprescindível adequar as unidades de tratamento destas correntes para o novo cenário. Um ponto chave nesse processo é o aprimoramento dos sensores de monitoramento de propriedades de interesse das correntes gasosas, como por exemplo o teor de água e densidade, as quais estão diretamente ligadas com a qualidade do produto final. Uma alternativa para esse monitoramento é a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR). Nesse sentido, o NIR, juntamente com modelos quimiométricos (PLS), foi aplicado para o monitoramento sistemas modelos representativos do gás natural ($\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CH}_4+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$), em temperaturas de 20 a 50°C e pressões de 5 a 200 bar. A metodologia utiliza uma célula de alta pressão baseada no método estático sintético com uma sonda NIR resistente à pressão acoplada em seu interior. Os valores de solubilidade de água nos gases (puros e misturas) e as densidades foram retirados da literatura para ajuste dos modelos quimiométricos. Os resultados obtidos no ajuste dos modelos (erros da calibração, erros da previsão, erros da validação cruzada, número de fatores e os coeficientes de correlação (R^2) da calibração e predição) indicam boa capacidade preditiva com valores de R^2 próximos a 1. Assim, a metodologia proposta apresenta potencial para monitorar o conteúdo de H_2O em correntes gasosas e também a densidade desses sistemas em condições de alta pressão.

Palavras-chave: Gás natural, infravermelho próximo, teor de água, saturação, alta pressão

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

APPLICATION OF NEAR INFRARED SPECTROSCOPY (NIR) FOR QUANTIFICATION
OF THE WATER CONTENT IN MODEL SYSTEM OF NATURAL GAS AT HIGH
PRESSURE

Moema Andrade Damascena

Natural gas has hydrocarbons and some contaminants in its composition, such as water and carbon dioxide (CO₂). Therefore, natural gas must undergo conditioning processes in order to reach trade, safety, and transport specifications. The natural gas production from the Brazilian pre-salt fields imposed new challenges on this production chain, mainly due to a large amount of CO₂ present. In this sense, it is indispensable to adapt the treatment units of these streams to the new scenario. The key point in this process is the sensors improvement which is used to monitor properties of interest in the gaseous streams, such as water content and density. Such properties are directly linked to the quality of the final product. An alternative to this monitoring is near-infrared spectroscopy (NIR). In this sense, the NIR spectroscopy associated with chemometric models (PLS) were used to monitoring representative systems of natural gas (CH₄+ H₂O, CO₂+ H₂O and CH₄+CO₂+H₂O) at temperatures from 20 to 50 °C and pressures from 5 to 200 bar. The methodology consist of a high-pressure cell based on the synthetic-static method with an adapted pressure-resistant NIR probe. The values of water solubility in the gases (pure and mixtures) and the densities were taken from the literature for the adjustment of the chemometric models. The results obtained in the adjustment (calibration errors, prediction errors, cross-validation errors, number of factors and correlation coefficients (R²) of the calibration and prediction) indicated good predictive capacity with R² values close to 1. Thus, the proposed methodology is a potential tool to detect the H₂O content in gaseous streams and the density of systems under high-pressure conditions.

Keywords: natural gas, near-infrared, water content, saturation, high-pressure

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 OBJETIVO GERAL.....	4
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 GÁS NATURAL.....	5
2.1.1 <i>Descrição e origem.....</i>	<i>5</i>
2.1.2 <i>Produção e Mercado Mundial do Gás Natural.....</i>	<i>6</i>
2.1.3. <i>Processamento do gás natural.....</i>	<i>7</i>
2.1.3.1 <i>Água no gás natural.....</i>	<i>8</i>
2.1.3.2 <i>Desidratação do gás natural.....</i>	<i>9</i>
2.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR)	11
2.2.1 <i>Fundamentos da Técnica.....</i>	<i>11</i>
2.2.2 <i>Técnicas de Calibração.....</i>	<i>14</i>
2.2.3 <i>Aplicações da Técnica.....</i>	<i>15</i>
2.3 ESTADO DA ARTE	16
3. MATERIAL E MÉTODOS	18
3.1 APARATO E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	18
3.1.1 <i>Coleta de espectros NIR na condição de saturação da água em gás.....</i>	<i>20</i>
3.1.2 <i>Coleta de espectros NIR na condição abaixo da saturação de água em gás</i>	<i>21</i>
3.2 CONSTRUÇÃO DO BANCO DE DADOS E AJUSTE DO MODELO QUIMIO MÉTRICO	22
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1 SISTEMA CH₄ + ÁGUA.....	25
4.2 SISTEMA CO₂ + ÁGUA.....	38
4.3 SISTEMA CH₄ + CO₂ + ÁGUA	51
5. CONCLUSÃO.....	59
6. REFERÊNCIAS.....	61

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: CLASSIFICAÇÃO DO GÁS NATURAL (VIEIRA, 2005).....	6
FIGURA 2: ILUSTRAÇÃO DA REGIÃO QUE COMPREENDE O INFRAVERMELHO NO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO (ADAPTADO DE ARAÚJO, 2007).....	12
FIGURA 3: DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA UNIDADE DE ALTA PRESSÃO. [1] CILINDROS DE METANO (CH_4), DIÓXIDO DE CARBONO E PROPANO (C_3H_8), [2] BOMBAS TIPO SERINGA, [3] TRANSDUTOR DE PRESSÃO, [4] VÁLVULA DE ALIMENTAÇÃO DE CO_2 E METANO, [5] BANHO TERMOSTÁTICO, [6] TERMOPAR, [7] PISTÃO DE PRESSURIZAÇÃO, [8] CÉLULA DE VOLUME VARIÁVEL, [9] MANTA AQUECEDORA, [10] SONDA DO ESPECTROFOTÔMETRO DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO, [11] ESPECTROFOTÔMETRO DE INFRAVERMELHO PRÓXIMO (NIR), [12] COMPUTADOR PARA ANÁLISE DOS DADOS, [13] VÁLVULA DE ALÍVIO DO PISTÃO.....	19
FIGURA 4: IMAGENS REAIS DA UNIDADE EXPERIMENTAL UTILIZADA.....	19
FIGURA 5: DADOS DE SOLUBILIDADE DE ÁGUA EM METANO ENCONTRADOS NA LITERATURA NA FAIXA DE TEMPERATURA DE 20 A 50°C E PRESSÃO DE 10 A 350 BAR.....	26
FIGURA 6: GRÁFICOS COM OS DADOS DE SOLUBILIDADE MÁXIMA (SATURAÇÃO) DE ÁGUA EM METANO À 20, 30 E 45°C RETIRADOS DA LITERATURA E OS RESPECTIVOS MODELOS AJUSTADOS...27	
FIGURA 7: ESPECTROS NIR COLETADOS DOS SISTEMAS CH_4+H_2O (NA SATURAÇÃO) A 20, 30 E 45°C E 100 BAR.....	29
FIGURA 8: GRÁFICOS DO COMPORTAMENTO DO RMSECV EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE FATORES DO SISTEMA CH_4+H_2O NA SATURAÇÃO. O MARCADOR DE COR VERMELHA INDICA O NÚMERO DE FATORES UTILIZADOS NOS MODELOS DE CALIBRAÇÃO.....	30
FIGURA 9: GRÁFICOS DOS VALORES PREDITOS VS. VALORES OBSERVADOS PARA TEOR DE ÁGUA EM METANO EM CONDIÇÕES DE SATURAÇÃO A 20, 30 E 45°C NA FAIXA DE PRESSÃO DE 10 A 200 BAR.....	32
FIGURA 10: GRÁFICOS DOS VALORES DE TEOR DE ÁGUA PREDITOS VS. VALORES OBSERVADOS DO SISTEMA CH_4+H_2O NA SATURAÇÃO ENVOLVENDO TODAS AS CONDIÇÕES DE TEMPERATURA (20, 30 E 45°C).....	33
FIGURA 11: GRÁFICO COMPARATIVO DOS DADOS UTILIZADOS PARA CALIBRAÇÃO DO SISTEMA METANO E ÁGUA A 30°C EM TODA FAIXA DE PRESSÃO PARA OS SISTEMAS NA SATURAÇÃO E ABAIXO DA SATURAÇÃO.....	35
FIGURA 12: GRÁFICOS DOS VALORES PREDITOS VS. VALORES OBSERVADOS PARA FRAÇÕES MOLARES DA ÁGUA (ABAIXO DA SATURAÇÃO) A 30 E 45°C NA FAIXA DE PRESSÃO ENTRE 13 A 200 BAR.....	37
FIGURA 13: GRÁFICOS DOS VALORES PREDITOS VS. VALORES OBSERVADOS DO SISTEMA CH_4+H_2O ABAIXO DA SATURAÇÃO (FRAÇÃO MOLAR) ENVOLVENDO AS TEMPERATURAS DE 30 E 45 °C.....	38
FIGURA 14: DADOS DE SOLUBILIDADE DE ÁGUA EM CO_2 ENCONTRADOS NA LITERATURA NA FAIXA DE TEMPERATURA DE 20 A 60°C E PRESSÃO DE 10 A 120 BAR.....	39
FIGURA 15: GRÁFICOS COM OS DADOS DE CO_2 E ÁGUA (20, 30 E 45°C) UTILIZADOS E OS RESPECTIVOS MODELOS AJUSTADOS.....	39
FIGURA 16: ESPECTROS NIR COLETADOS DOS SISTEMAS CO_2+H_2O (NA SATURAÇÃO) A 20, 30 E 45°C E 100 BAR.....	42

<i>FIGURA 17: GRÁFICOS DO COMPORTAMENTO DO RMSECV EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE FATORES DO SISTEMA CO₂+H₂O NA SATURAÇÃO.</i>	44
<i>FIGURA 18: GRÁFICOS DOS VALORES PREDITOS VS. VALORES OBSERVADOS PARA FRAÇÕES MOLARES DA ÁGUA (SATURAÇÃO) A 20, 30 E 45°C NUMA FAIXA DE PRESSÃO DE 10 A 200 BAR.</i>	45
<i>FIGURA 19: GRÁFICOS DOS VALORES PREDITOS VS. VALORES OBSERVADOS DO SISTEMA CO₂+H₂O NA SATURAÇÃO (FRAÇÃO MOLAR DA ÁGUA) ENVOLVENDO TODAS AS CONDIÇÕES DE TEMPERATURA (20, 30 E 45°C).</i>	46
<i>FIGURA 20: GRÁFICO COMPARATIVO DOS DADOS UTILIZADOS PARA CALIBRAÇÃO DO SISTEMA CO₂+ÁGUA A 30°C EM TODA FAIXA DE PRESSÃO PARA OS SISTEMAS NA SATURAÇÃO E ABAIXO DA SATURAÇÃO.</i>	47
<i>FIGURA 21: GRÁFICOS DOS VALORES PREDITOS VS. VALORES OBSERVADOS PARA FRAÇÕES MOLARES DA ÁGUA (ABAIXO DA SATURAÇÃO) A 30 E 45°C NUMA FAIXA DE PRESSÃO DE 5 A 200 BAR.</i>	49
<i>FIGURA 22: GRÁFICOS DOS VALORES PREDITOS VS. VALORES OBSERVADOS DO SISTEMA CO₂+H₂O ABAIXO DA SATURAÇÃO ENVOLVENDO TODAS AS CONDIÇÕES DE TEMPERATURA (30 E 45°C).</i>	50
<i>FIGURA 23: GRÁFICO COM OS DADOS DO SISTEMA CH₄+CO₂+ÁGUA (A 50°C) UTILIZADOS E O MODELO AJUSTADO.</i>	51
<i>FIGURA 24: ESPECTROS NIR COLETADOS DOS SISTEMAS CH₄+H₂O, CO₂+H₂O A 45°C E 200 BAR E CH₄+CO₂+H₂O A 50°C E 200 BAR.</i>	53
<i>FIGURA 25: GRÁFICO DOS VALORES PREDITOS VS. VALORES OBSERVADOS PARA FRAÇÕES MOLARES DA ÁGUA NA SATURAÇÃO A 50°C NUMA FAIXA DE PRESSÃO DE 10 A 200 BAR.</i>	54
<i>FIGURA 26: GRÁFICO DO COMPORTAMENTO DO RMSECV EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE FATORES DO SISTEMA CH₄+H₂O NA SATURAÇÃO (DENSIDADE DA MISTURA).</i>	57
<i>FIGURA 27: GRÁFICO DOS VALORES PREDITOS VS. VALORES OBSERVADOS PARA DENSIDADE DA MISTURA METANO+ÁGUA NA CONDIÇÃO DE SATURAÇÃO A 30°C NA FAIXA DE PRESSÃO DE 10 A 200 BAR.</i>	58

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: VARIÁVEIS MONITORADAS NA CALIBRAÇÃO.	23
TABELA 2: SOLUBILIDADE MÁXIMA DA ÁGUA EM METANO EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PRESSÃO E TEMPERATURA. OS VALORES DE SOLUBILIDADE IDENTIFICADOS COM * REFEREM-SE AOS DADOS DA LITERATURA E OS DEMAIS VALORES FORAM CALCULADOS COM O AUXÍLIO DO MODELO MATEMÁTICO.	28
TABELA 3: RESUMO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E TRATAMENTOS APLICADOS NO DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS QUIMIOMÉTRICOS PARA O SISTEMA CH ₄ +ÁGUA NA SATURAÇÃO.	29
TABELA 4: VALORES DE RMSECV, RMSEC, RMSEP E R ² DE CALIBRAÇÃO E DE PREDIÇÃO PARA OS MODELOS QUIMIOMÉTRICOS DE TEOR DE ÁGUA (NA SATURAÇÃO) PARA O SISTEMA CH ₄ +H ₂ O.	31
TABELA 5: VALORES DE RMSECV, RMSEC, RMSEP, R ² DE VALIDAÇÃO E PREDIÇÃO E NÚMERO DE FATORES PARA O MODELO QUIMIOMÉTRICO DO TEOR DE ÁGUA OBTIDO NA SATURAÇÃO PARA O SISTEMA CH ₄ +H ₂ O EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	33
TABELA 6: FRAÇÕES MOLARES DA ÁGUA EM METANO OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE NAS TEMPERATURAS DE 30 E 45°C EM DIFERENTES PRESSÕES.	34
TABELA 7: RESUMO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E TRATAMENTOS APLICADOS NO DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS QUIMIOMÉTRICOS PARA O SISTEMA CH ₄ +H ₂ O ABAIXO DA SATURAÇÃO.	36
TABELA 8: VALORES DE RMSECV, RMSEC, RMSEP, R ² DE CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO PARA OS MODELOS QUIMIOMÉTRICOS DE TEOR DE ÁGUA OBTIDO ABAIXO DA SATURAÇÃO NO SISTEMA CH ₄ +H ₂ O.	36
TABELA 9: VALORES DE RMSECV, RMSEC, RMSEP, R ² DA CALIBRAÇÃO E VALIDAÇÃO E NÚMERO DE FATORES PARA O MODELO QUIMIOMÉTRICO DE TEOR DE ÁGUA OBTIDO ABAIXO DA SATURAÇÃO PARA O SISTEMA CH ₄ +H ₂ O.	37
TABELA 10: SOLUBILIDADE MÁXIMA DA ÁGUA EM CO ₂ EM DIFERENTES CONDIÇÕES DE PRESSÃO E TEMPERATURA. OS VALORES IDENTIFICADOS COM * REFEREM-SE AOS DADOS DA LITERATURA E OS DEMAIS VALORES FORAM CALCULADOS COM UM MODELO EXPONENCIAL.	41
TABELA 11: RESUMO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E TRATAMENTOS APLICADOS NO DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS QUIMIOMÉTRICOS PARA O SISTEMA CO ₂ +H ₂ O EM CONDIÇÕES DE SATURAÇÃO.	43
TABELA 12: VALORES DE RMSECV, RMSEC, RMSEP, R ² DA CALIBRAÇÃO E PREDIÇÃO E NÚMERO DE FATORES PARA OS MODELOS QUIMIOMÉTRICOS DE TEOR DE ÁGUA OBTIDO NA SATURAÇÃO NO SISTEMA CO ₂ +H ₂ O.	44
TABELA 13: VALORES DE RMSECV, RMSEC, RMSEP, R ² DA CALIBRAÇÃO E PREDIÇÃO E NÚMERO DE FATORES PARA O MODELO QUIMIOMÉTRICO DE TEOR DE ÁGUA OBTIDO NA SATURAÇÃO PARA O SISTEMA CO ₂ +H ₂ O.	46
TABELA 14: FRAÇÃO MOLAR DA ÁGUA EM CO ₂ OBTIDAS EXPERIMENTALMENTE NAS TEMPERATURAS DE 30 E 45°C EM DIFERENTES PRESSÕES.	47
TABELA 15: RESUMO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS E TRATAMENTOS APLICADOS NO DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS QUIMIOMÉTRICOS PARA O SISTEMA CO ₂ +H ₂ O EM CONDIÇÕES ABAIXO DA SATURAÇÃO.	48

TABELA 16: VALORES DE R^2 , RMSEC, RMSEP, RMSECV E NÚMERO DE FATORES PARA OS MODELOS QUIMIOMÉTRICOS DE TEOR DE ÁGUA OBTIDOS ABAIXO DA SATURAÇÃO NO SISTEMA CO_2+H_2O	48
TABELA 17: VALORES DE R^2 , RMSEC, RMSEP, RMSECV E NÚMERO DE FATORES PARA O MODELO QUIMIOMÉTRICO DE TEOR DE ÁGUA OBTIDO ABAIXO DA SATURAÇÃO PARA O SISTEMA CO_2+H_2O	50
TABELA 18: SOLUBILIDADE MÁXIMA DA ÁGUA NA MISTURA EQUIMOLAR DE CO_2 E CH_4 EM DIFERENTES PRESSÕES NA TEMPERATURA DE 50 °C. OS VALORES IDENTIFICADOS COM * REFEREM-SE AOS DADOS DA LITERATURA E OS DEMAIS VALORES FORAM CALCULADOS COM UM MODELO POLINOMIAL.	52
TABELA 19: VALORES DE R^2 , RMSEC, RMSEP, RMSECV E NÚMERO DE FATORES PARA O MODELO QUIMIOMÉTRICO DE TEOR DE ÁGUA OBTIDO NA SATURAÇÃO NO SISTEMA $CH_4+CO_2+H_2O$	53
TABELA 20: DENSIDADE DA MISTURA METANO E ÁGUA EM DIFERENTES PRESSÕES NA TEMPERATURA DE 30°C.	56
TABELA 21: VALORES DE R^2 , RMSEC, RMSEP, RMSECV E NÚMERO DE FATORES PARA OS MODELOS QUIMIOMÉTRICOS DE DENSIDADE DA MISTURA DO SISTEMA CH_4+H_2O	56

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

O gás natural (GN) encontra-se em reservatórios subterrâneos tanto em terra quanto em mar e é considerado um combustível fóssil não renovável. Sua composição pode variar de campo para campo, dependendo da maneira que se encontra no reservatório (associado ou não associado). De maneira geral ele é composto predominantemente por metano (CH_4), etano (C_2H_6), propano (C_3H_8) e alguns outros hidrocarbonetos em menores proporções. Além disso, o gás natural, normalmente, apresenta baixos teores de contaminantes na sua composição, tais como o nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2), água e compostos sulfurados (FIOREZE *et al.*, 2013; SOBRINHO *et al.*, 2003).

Entre os contaminantes de GN, a água é um dos mais indesejáveis. Ela causa corrosão, queda de pressão e perdas na eficiência da transmissão de gás. Além disso, a junção das condições de alta pressão, baixa temperatura, água livre, gás e líquidos durante os escoamentos, criam um ambiente favorável para formação de hidratos (resultando em bloqueios por acumulação em tubulações ainda durante a produção do gás) (SANTOS 2017; AMBRÓSIO, 2014).

Espera-se que o consumo do gás natural cresça continuamente e tenha sua demanda atendida por fontes de campos de gás ácido (contém CO_2 e H_2S), como é o caso dos campos do Pré-Sal, os quais apresentam vários desafios para sua Exploração e Produção (E&P). Esses desafios estão conectados a profundidade do mar (maior que 2000 m), as questões de logística do GN devido a longa distância da costa em alta profundidade (também envolvendo questões de segurança de fluxo) e as lacunas relacionadas às novas tecnologias de custo efetivo para o processamento nas plataformas de grandes volumes de GN com alto conteúdo de CO_2 (70-90%) (SANTOS *et al.*, 2017).

Nesse sentido o processamento do GN produzido no Brasil, associado às características que sua composição proporcionam (presença de gases ácidos, alta razão gás óleo e alto teor de CO_2) leva as empresas (como a Petrobras) a qualificar/otimizar o tratamento do gás produzido, principalmente para produção *offshore*, onde os processos de desidratação exaustiva (remoção de água a base de peneiras moleculares), remoção de H_2S

(sólidos de óxido de metal para eliminação de H₂S) e separação de CO₂ (por membranas) precisam ser altamente eficientes (BIDART *et al.*, 2015).

Um elevado teor de CO₂ está normalmente associado a um teor significativo de água na fase gasosa, podendo trazer problemas no processamento do gás, principalmente na etapa de desidratação. Isso porque os processos convencionais instalados para desidratação foram projetados para atender pequenas quantidades de água solubilizada no GN. Dessa maneira, é importante realizar uma análise desses gases ácidos no gás natural, como o CO₂, em relação ao teor de água para entender melhor a influência deles, que acaba afetando diretamente o desenvolvimento de unidades de desidratação. No caso do gás doce, o teor de água pode ser calculado por *softwares* comerciais baseados em dados de equilíbrio de fase ou estimado usando o gráfico McKetta e Wehe (CHAPOY *et al.*, 2016).

Os dados de solubilidade de água em hidrocarbonetos a alta pressão são bastante escassos. Nessas condições, o teor de água no gás natural é relativamente baixo, em média 1775 ppm (NÓBREGA, 2001). E não são encontrados estudos que forneçam dados públicos acerca de medidas de teor de água abaixo da sua região de saturação em gás. Outro ponto importante é que existem também poucos métodos preditivos para o teor de água dos gases exibidos pela literatura, uma vez que esses métodos geralmente são baseados apenas em dados experimentais.

Assim, a determinação da umidade do gás natural é um dos problemas mais difíceis de análises de rastreamento, dessa maneira medidas precisas necessitam de técnicas muito especializadas (CHAPOY *et al.*, 2003). É necessário um aprimoramento nas técnicas já existentes para monitoramento de propriedades de interesse das correntes gasosas, como por exemplo, o teor de água e densidade. Esse aprimoramento deve ser realizado a fim de adequar corretamente as unidades de tratamento de correntes de gases, principalmente com elevado teor de CO₂.

Nesse contexto, o desenvolvimento de um equipamento ou método de monitoramento capaz de quantificar a composição (a qualquer estado, na saturação da água em gás ou abaixo) antes do processamento do GN ou após, eliminaria as técnicas mais antigas que utilizam cálculos ou dados de ponto de orvalho para fazer essa quantificação. Esse monitoramento/sensor aperfeiçoaria também a logística das análises de teor de água do gás

produzido nas plataformas de petróleo e gás, onde devido às longas distâncias acabam inviabilizando esse processo.

Algumas técnicas são amplamente utilizadas como sensor de diversos sistemas gasosos ou líquidos. Essa técnica baseia-se na espectroscopia (Raman, espectroscopia de infravermelho e espectroscopia de ultravioleta visível (UV)) que podem ser utilizadas como alternativas de ferramentas para medição de solubilidade. Porém, a espectroscopia UV não se adequa para espécies como a água que não possui transições espectrais específicas. Já a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), que é um tipo de espectroscopia de absorção dentro da região da espectroscopia IR, adequa-se para medições de propriedades químicas e físicas mesmo em condições de alta pressão (JACKSON *et al.*, 1995). Assim, ela torna-se uma boa alternativa como sensor do teor de água e da densidade de correntes gasosas em alta pressão que é o foco deste estudo.

A espectroscopia (NIR) é capaz de identificar no gás natural a composição química e suas alterações. Essa técnica mostra-se apropriada, uma vez que: é uma técnica *inline* e não invasiva; o emprego de fibras óticas permite monitoramento remoto; o custo de análise é mais barato; o equipamento possui rápida resposta e quando calibrado adequadamente pode detectar quantitativa e simultaneamente todos os componentes da amostra (CAI *et al.*, 2015). Então, para aplicar a técnica de espectroscopia NIR no monitoramento das propriedades de correntes de GN é necessária uma calibração do equipamento. Após essa etapa é possível fazer uma predição quantitativa de diversas propriedades de interesse em diferentes sistemas (composição do GN, densidade dos gases puros ou misturas e na medição de dados equilíbrio de fases, etc.).

Portanto, analisando a lacuna da falta de tecnologias eficientes para quantificar a água presente no GN (em especial na região abaixo da saturação), este trabalho consiste no desenvolvimento de uma técnica de monitoramento do teor de água e densidade (na região da saturação da água e abaixo dela) em sistemas modelos do gás natural em altas pressões ($\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CH}_4+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$) utilizando a ferramenta de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR). Esse monitoramento foi realizado nas temperaturas de 20 a 50°C e pressões de 5 a 200 bar.

1.1 Objetivo Geral

O trabalho tem por objetivo geral desenvolver uma ferramenta para a quantificação em alta pressão do teor de água e densidade em sistemas gasosos representativos do gás natural, utilizando a espectroscopia de infravermelho próximo.

1.2 Objetivos Específicos

- Adaptar e testar uma unidade experimental acoplando uma sonda NIR em uma célula de alta pressão para simular as condições tipicamente encontradas nos processos de tratamento de gás natural;
- Avaliar a sensibilidade do espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR) para o monitoramento do teor de água e densidade de correntes de gás natural;
- Compor um banco de dados de espectros dos sistemas CH_4 +água, CO_2 +água e CH_4 + CO_2 +água na faixa de pressão entre 5 a 200 bar, temperatura entre 20 a 50 °C e teor de água até a saturação do CH_4 , CO_2 e das misturas de gases com vistas na calibração do espectrofotômetro de infravermelho próximo;
- Construir os modelos de calibração para o teor de água e densidade;
- Testar os modelos de calibração com um conjunto de dados independente;

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Gás Natural

2.1.1 Descrição e origem

A formação do gás natural é resultado da decomposição orgânica durante milhões de anos. No início dessa decomposição a matéria orgânica animal produz o petróleo e apenas nas últimas etapas da degradação que é formado o gás natural (RIGOLIN, 2007; ROSA, 2010). Esse processo de formação do gás natural é contínuo e ocorre até os dias de hoje (FERREIRA, 2006). A decomposição desses materiais é diretamente influenciada pelas condições de temperatura e pressão que são submetidos, variando assim suas características a depender do campo onde é produzido (SOBRINHO, 2003).

De uma maneira geral, sua composição trata-se de uma mistura de hidrocarbonetos, onde os compostos predominantes são: metano, etano, propano e em baixas proporções hidrocarbonetos de maior peso molecular. Associado ao gás existe também alguns contaminantes, que regulamente apresentam-se em baixo de teores, como compostos sulfurados, nitrogênio, dióxido de carbono e água (QAZVINI e FATEMI, 2015).

Segundo a Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), como o gás natural vem associado a depósitos de petróleo, ele possui duas classificações (Figura 1). A primeira classificação é denominada de Gás Associado, onde o gás encontra-se dissolvido no óleo ou como uma capa de gás e para esta classe o início da produção se dá pelo óleo fazendo uso do gás para manter o reservatório com pressão. A segunda classificação é o Gás Não-Associado, assim como a nomenclatura indica, o gás vem livre de óleo e de água do reservatório e como sua concentração maior é na camada rochosa isso faz com que se produza apenas gás natural.



Figura 1: Classificação do Gás Natural (VIEIRA, 2005).

O gás natural é geralmente considerado um combustível limpo quando comparado a outros combustíveis fósseis, emitindo menos dióxido de carbono (CO₂) que outros combustíveis derivados de petróleo, tornando-se assim mais favorável em termos de efeito de estufa (MOREIRA *et al.*, 2017). Além disso, o gás gera baixo teor de óxido de enxofre no processo de queima e apresenta baixo teor de contaminantes na sua composição (PRAÇA, 2003). Por conta dessas vantagens em relação aos demais combustíveis fósseis, o GN teve um aumento significativo na sua produção e comercialização.

2.1.2 Produção e Mercado Mundial do Gás Natural

O gás natural inicialmente era usado como fonte de luz, porém com avanço da energia elétrica, foi substituído em 1890. No início do século XX, o gás natural ingressou como atividade econômica no cenário mundial, usado para aquecer as casas, cozinhar alimentos, como combustível para veículos e em células de energia. Estas aplicações têm aumentado o consumo de gás natural (BRASIL *et al.*, 2014; COELHO, 2007).

O consumo mundial do gás natural deve ter um aumento na sua taxa de 2,3% por ano até 2025, de acordo com o *Department of Energy* dos EUA (Departamento de Energia). Em 2013, os principais exportadores de gás natural foram a Rússia (14%), o Qatar (11%) e a Noruega (7,2%) e os principais importadores são a Alemanha (15%), o Japão (15%) e a Coreia do Sul (6,5%). Por causa da sua demanda, os estados que mais produzem gás e os que mais exportam não são os mesmos. A exemplo dos Estados Unidos que é um dos maiores produtores de petróleo, mas não estão entre os maiores exportadores (LORENTZ *et al.*, 2016).

De acordo com a ANP no boletim mensal de produção nacional, a utilização do gás natural em seus benefícios obteve um aumento de produção de 13,2 % em 2014 em relação ao ano anterior, concentrando um crescimento de 39% em cinco anos. Esses dados mostram ainda que os estados, principalmente aqueles que detêm sua exploração através de companhias estatais, necessitam de eficientes meios de distribuição desse combustível visando o crescimento do mercado consumidor (SANTOS *et al.*, 2016). Em dados mais recentes, segundo o MME (2017) a oferta nacional aumentou de 52,4 para 58,17 milhões de m³/d entre 2016 e 2017 (janeiro e fevereiro) e em relação a sua demanda nos meses de janeiro e fevereiro de 2017 manteve-se estável com valor de aproximadamente 71 milhões de m³/d.

Percebe-se ainda uma dependência externa no que se refere à oferta e demanda do gás natural. Grande quantidade de gás boliviano foi importada (uma média de 28,33 milhões de m³/d em 2016 segundo o MME (2017)), além da importação de GNL (gás natural liquefeito). Um indicativo de que o uso do combustível tem crescido é que a proporção da produção e a importação de gás mantiveram-se constante, apesar do aumento da produção nacional verificada. Diante disso, dada que a importação da Bolívia está muito próxima do volume máximo por essa via, a importação via GNL torna-se cada vez mais importante, pois flexibiliza a capacidade nacional de suprimento (FUHRMANN, 2016).

Toda essa produção e comercialização do gás natural como fonte energética só é possível quando ele passa por uma etapa de processamento, onde se retira todo tipo de contaminantes do gás natural, a exemplo do CO₂ e da água. A separação do vapor de água do gás natural é realizada para atender a especificação exigida para os contratos de venda que variam entre 32,8 e 117 kg/10⁶ std m³. Portanto, a desidratação do gás natural é obrigatória (SHIRAZIAN e ASHRAFIZADEH, 2015).

2.1.3. Processamento do gás natural

Normalmente o gás natural é processado em uma Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN). Nessa unidade o gás é separado em frações pesadas e frações leves (metano e etano). Mas antes disso, é necessário que ele passe por uma etapa de condicionamento, que nada mais é que um conjunto de processos físicos e químicos, que permite a remoção ou redução dos teores de contaminantes afim de atender especificações (teores máximos de enxofre, CO₂ e de água, ponto de orvalho e poder calorífico) de comercialização, segurança

ou processamento posterior. Dentre os processos que são realizados, os principais são a dessulfurização (que remove compostos de enxofre) e a desidratação (que remove água, evitando corrosões). Além disso, existe uma etapa bastante importante (principalmente para gás natural brasileiro) que é a remoção do CO₂, pois seu elevado teor aumenta significativamente o teor de água e aumenta também a ocorrência de processos corrosivos (THOMAS, 2004).

Em relação ao processo de dessulfurização, onde se removem os gases ácidos, utiliza-se normalmente o método de absorção química ou física que empregam soluções de amina (THOMAS, 2004). Já a desidratação é realizada através dos processos de absorção ou da adsorção, que será detalhado mais adiante. Ressalta-se que é importante a quantificação do teor de água no gás natural antes e após o processo, objetivando avaliar a eficiência da desidratação.

2.1.3.1 Água no gás natural

A água é uma das impurezas mais indesejáveis e comuns dentre os contaminantes do gás natural produzido. A maior parcela do gás sempre estará próximo da saturação ou na saturação (máxima quantidade possível no estado vapor) da água a condições de temperatura e pressão de produção. Quantidades a mais se vaporizam e voltam a se condensar, salvo se houver mudança nas condições de produção, condições essas que associadas a gases ácidos podem elevar o teor de água presente no gás (GANDHIDASAN *et al.*, 2001; FILHO, 2005). Segundo NÓBREGA (2001) de modo geral, a concentração aproximada de água no gás é de 1775 ppm. Este contaminante precisa ser removido total ou parcialmente (desidratação), porque, segundo FILHO (2005), a ausência de água mantém a eficiência dos dutos que transportam o gás (a água condensa e reduz a área de passagem do fluxo de gás), evita a formação de um meio altamente corrosivo em contato com gases ácidos presentes no gás natural e evita a formação de hidratos.

Para realizar a desidratação do gás natural é necessário determinar o teor de água. Essa determinação é um fator fundamental no controle de operações de processamento, distribuição e consumo do gás natural (FILHO, 2005).

A determinação do teor de água de um gás é realizada de forma padrão, em contrapartida aparece como uma problemática complexa na termodinâmica. A especificação do gás desidratado, a uma certa pressão, pode ser dada em termos de teor de água, ponto de orvalho ou pressão de ponto de orvalho, sendo essas duas últimas opções normalmente as

mais adequadas e precisas em termos práticos (FILHO , 2005). Existem também alguns métodos disponíveis para determinar o teor de água dos gases naturais. De forma geral, para concentrações de gases ácidos inferiores a 30%, os métodos existentes são satisfatórios, porém em concentrações acima de 50%, em especial a pressões altas, induzem erros sérios na estimativa do conteúdo de água. Um método apropriado foi introduzido por Wichert e Wichert (2003), que se baseia em gráficos que fornecem estimativas do teor do vapor d'água do gás natural em uma variedade de condições (MOHAKTAB *et al.*, 2015).

Além disso, existem alguns tipos de medidores, tais como o espelho refrigerado, métodos óticos, eletrolíticos, capacitores de óxidos metálicos e piezelétricos. Dentre estes os mais utilizados são o espelho refrigerado (um aparelho de medida direta da umidade que tem seu princípio baseado na determinação da temperatura do ponto de orvalho pela condensação da umidade sobre a superfície de um espelho), o capacitor de óxido metálico (Al_2O_3) (um medidor indireto e seu princípio está baseado na determinação da umidade pela variação da capacitância do sensor) e os piezelétricos (medidores indiretos cujo princípio de funcionamento está baseado na determinação da umidade pela variação frequência natural do cristal de quartzo) (FILHO, 2005). Dessa maneira, esses processos são aplicados na etapa de processamento do gás natural, mas especificamente na etapa de desidratação do gás natural.

2.1.3.2 Desidratação do gás natural

A desidratação é o processo utilizado para remover a água do gás natural. Ele é necessário para evitar a formação de hidratos de gás e condensação de água livre nas tubulações de correntes de gás e atender a uma especificação de conteúdo de água (entre 0,0328 e 0,117 ppm/std, bem como para evitar a corrosão (GHIASI *et al.*, 2014).

De acordo com MOHAKTAB *et al.* (2015), realiza-se, normalmente, a desidratação a partir de métodos específicos, como a absorção, adsorção e resfriamento direto do gás úmido. O ponto de orvalho do gás deve ser de baixa concentração de água para ser utilizado no gasoduto ou para recuperação de GNL. Para isso os métodos mais comuns utilizados são os de absorção usando líquido (glicol) e adsorção usando dessecantes sólidos. Além desses métodos há também tecnologias mais avançadas de desidratação (como membranas e processos supersônicos) que oferecem algumas vantagens potenciais, em especial para aplicações *offshore* devido ao seu design compacto. Porém, eles possuem uso comercial limitado já que possuem maiores custos de instalação e operação.

O método por absorção remove o vapor d'água do gás natural borbulhando-o em contracorrente através de líquidos que possuam afinidade com a água. Os líquidos absorventes que podem ser utilizados são: cloreto de cálcio, cloreto de lítio e glicóis. Dentre esses líquidos os glicóis mostram-se mais eficazes em uso em corrente, já que possuem alta capacidade de absorção de água, baixa pressão de vapor, pontos de ebulição elevados e baixa solubilidade em gás natural. Os três tipos de glicóis mais utilizados são o dietilenoglicol (DEG), o trietilenoglicol (TEG) e o tetraetilenoglicol (TREG). Normalmente o TEG é o mais comum na desidratação do gás natural, uma vez que se mostra mais rentável devido a diminuição no ponto de orvalho, custo operacional e confiabilidade de operação (GANDHIDASAN *et al.*, 2001; GHIASI *et al.*, 2014). Apesar disso esse método apresenta algumas desvantagens: são inadequados para utilização *offshore* (possui uma chama na coluna de dessorção); o funcionamento do sistema é complexo e requer armazenamento, substituição e eliminação de solventes; como o processo absorve alguns compostos orgânicos voláteis (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (BTEX)) tornam-se fonte de emissões de compostos orgânicos voláteis no meio ambiente (LIN *et al.*, 2012). Em geral os processos de absorção apresentam equipamentos de volume elevado.

Visando principalmente aumentar a economicidade e eficiência, os processos de adsorção por peneiras moleculares têm ocupado atualmente posição importante na pesquisa e desenvolvimento dos processos de desidratação. Essa técnica de desidratação só é possível empregando a Adsorção por Oscilação de temperatura (TSA) e/ou Adsorção por Oscilação de Pressão (PSA). Apesar de possuir maior custo que os sistemas que utiliza TEG, o TSA por peneiras moleculares (ou peneiras moleculares de zeólitas) necessita baixa intensidade energética. A utilização do TSA a alta pressão com zeólita 4 Å possui alta capacidade de desidratação. No processo, o GN é mantido em contato com a peneira molecular até que ela seja saturada, daí então inicia-se o processo de dessorção térmica para regeneração do leito adsorvente (SANTOS, *et al.*, 2017).

Ao final da etapa de desidratação e fracionamento para comercialização do gás natural, o resultado são três produtos: gás natural processado (metano e etano), gás liquefeito de petróleo (propano e butano) e gasolina natural (pentano e hidrocarbonetos mais pesados). Esses produtos já devem atender a padrões rígidos de especificação e ser praticamente isento de contaminantes, para que não ocasione impacto ambiental ou problemas aos equipamentos onde será utilizado como combustível ou matéria-prima (BENTHER, 2010). Todo o processo

de desidratação precisa ser aprimorado, deixando assim essa etapa do processamento mais eficiente.

Assim deve-se realizar uma otimização nesses métodos que envolvem a desidratação do gás natural, principalmente no tratamento da produção *offshore*. Nesse contexto a utilização de uma ferramenta capaz de realizar a detecção de água em gás otimizaria e proporcionaria uma logística melhor no tratamento do gás natural. Uma técnica alternativa para isso é a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR), que mostra-se capaz de identificar compostos gasosos, incluindo o vapor d'água.

2.2 Espectroscopia de Infravermelho Próximo (NIR)

O processo de interação entre a radiação e a matéria é estudado pela espectroscopia. Para isso, são utilizados métodos espectroscópicos de análise que quantificam a radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou pelas famílias atômicas de interesse. Esses métodos são classificados a partir da região do espectro eletromagnético, regiões essas que incluem os raios γ , os raios X, visível, ultravioleta (UV), radiofrequência (RF), micro-ondas e infravermelha (IV). A espectroscopia tem contribuição fundamental no desenvolvimento da teoria atômica moderna e os métodos espectroquímicos tem desempenhado uma ampla elucidação de estruturas moleculares, além da determinação qualitativa e quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos (SKOOG *et al.*,2002).

Dentre essas técnicas analíticas citadas, uma das mais importantes e disponíveis atualmente é a espectroscopia de infravermelho. Dentre suas vantagens a que mais se destaca é que praticamente todos os tipos de amostras, seja qual for seu estado, podem ser estudados e examinados química e fisicamente. Sejam líquidos, soluções, pastas, pós, filmes, fibras, polímeros, gases ou superfícies (BORGES, 2011).

2.2.1 Fundamentos da Técnica

As moléculas que compõem os átomos possuem efeitos vibracionais, que dependendo da massa e das ligações químicas, esses efeitos são distintos para cada molécula. No momento em que as moléculas são submetidas a radiações, elas estão sujeitas a sofrerem efeitos

inerentes às ondas eletromagnéticas, como absorção, refração, reflexão e espelhamento. Essa especificidade de efeitos nos átomos que compõem uma molécula, assim como a região do espectro, permite identificar os compostos. Partindo disso, a espectroscopia de infravermelho fundamenta-se na absorção de radiação por moléculas orgânicas. Dessa maneira, quando a energia da radiação infravermelha emitida e a do campo elétrico desenvolvido pelas ligações químicas são iguais, há uma associação a comprimentos de ondas específicos. Três regiões são definidas dentro do infravermelho que são: infravermelho próximo - NIR (780 nm a 2,500 nm), infravermelho médio - MIR (2,500 nm a 50,000 nm) e infravermelho distante - FIR (50,000 nm a 100,000 μ m) conforme apresenta a Figura 5 (ARAÚJO, 2007; PASQUINI, 2003; BORGES *et al.*, 2015).

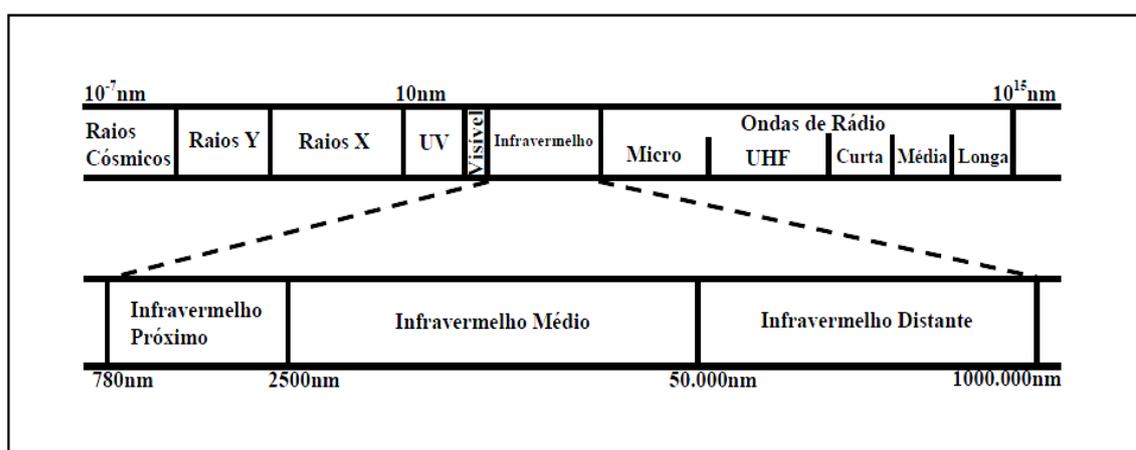


Figura 2: Ilustração da região que compreende o infravermelho no espectro eletromagnético (adaptado de ARAÚJO, 2007).

Infravermelho próximo (NIR, do inglês, *Near Infraed*) é a região em que o infravermelho encontra-se mais próximo da região visível. Essa região engloba sobretons e combinações de grupos de ligações C=O, C-H, N-H, S-H e O-H. As técnicas analíticas que envolvem a região espectroscópica NIR, resultam em características bastante significativas, como: rapidez (um minuto ou menos por amostra), não destrutivo, não invasivo, elevada penetração do feixe de radiação, adequado para o uso em linha, aplicação quase universal e pouca exigência na preparação da amostra (SCAFI e PASQUINI, 2003; CHARIN *et al.* 2013; PASQUINI, 2003).

Não é possível ocorrer transições eletrônicas através da radiação infravermelha, pois ela não é energética o suficiente para esse efeito. Contudo, é necessário que a molécula sofra uma variação no momento dipolo para absorver esta radiação e isto é consequência do seu movimento vibracional e rotacional. Diante dessas circunstâncias, o campo elétrico alternado da radiação interage com a molécula causando variações de amplitude de um de seus movimentos. Apesar disso, algumas moléculas (como O₂, N₂ ou Cl₂) denominadas homonucleares, não sofrem variações efetivas nesse momento dipolo e por isso não absorvem a radiação na região do NIR (ARAÚJO, 2007).

Os métodos de medição de dados utilizados na espectroscopia NIR são classificados como reflectância, transmitância e transfectância. Na reflectância, uma luz é incidida sobre uma amostra que reflete difusivamente para um detector, esse método é bastante utilizado para amostras que possuem concentrações de material suspenso. Uma vez que a amostra possua pouco ou nenhum indício de material suspenso, as medições de absorção são desenvolvidas a partir da transmitância, onde a radiação que atravessa a amostra e é detectada do outro lado. Já para as medidas de transfectância, a radiação interage com a amostra e reflete-se através de um espelho que segue de volta para o detector, tais medições são obtidas utilizando sondas de transflexão (CHICOMA *et al.*, 2011; CÓLMAN *et al.*, 2014).

Os principais constituintes do espectrofotômetro NIR que servem como fontes, são as lâmpadas de tungstênio/halogênio. Os fotocondutores de sulfeto e de chumbo são normalmente utilizados para construir o detector, enquanto que as medidas de absorção são realizadas em células de quartzo ou sílica fundida. O espectrofotômetro NIR ainda pode ser dividido em duas classes de equipamentos que são: Dispersivo e o de Transformada de Fourier (SKOOG *et al.*, 2002).

Nos equipamentos dispersivos utilizam-se redes de difração para espalhar a radiação. Com a finalidade de igualar a intensidade do feixe de referência com a intensidade que passa pela amostra, é feito um controle através de um atenuador. Já no aparelho à transformada de Fourier, usa-se um interferômetro a fim de interferir na luz para quantificar o interferograma da amostra. Geralmente o interferômetro mais utilizado para captura desse sinal é o de Michelson. Nele, o feixe de luz é dividido em dois feixes com mesma potência via reflexão parcial para um espelho móvel, gerando combinações que podem ser medidas através da diferença dos caminhos dos feixes (ONO, 2004; ARAUJO, 2007).

2.2.2 Técnicas de Calibração

A quimiometria correlaciona dados experimentais de um processo químico com o estado do sistema utilizando métodos matemáticos ou estatísticos. Apesar disso, sua aplicação restringia-se aos dados de componentes estatísticos e de computação. Essa ferramenta tornou-se essencial em instrumentos analíticos modernos e em instrumentos espectroscópicos vibratórios, uma vez que eles fornecem um número considerável de variáveis a partir de uma só amostra. Um exemplo disso é a intensidade de absorção em mil ou mais comprimentos de onda registrada num só espectro. Assim, a quimiometria permite fazer o tratamento a partir de análises químicas de natureza multivariada de grandes informações (como concentrações e propriedades) a respeito de uma amostra num tempo relativamente curto (MORO *et al.*, 2010; FERREIRA *et al.*, 1999).

A lei de Beer é utilizada como ferramenta para determinação de concentrações dos compostos de interesse através da resolução de um sistema de equações simultâneas em determinados comprimentos de onda. Apesar disso, os dados coletados possuem picos fracos, largos e sobrepostos nos espectros do infravermelho próximo que possuem informação química e o ruído. Assim é necessário utilizar um método de calibração multivariada confiável para que dessa maneira seja possível se obter um resultado exato da análise quantitativa ou qualitativa a partir dos espectros (FERREIRA *et al.*, 1999; LIU *et al.*, 2016).

As principais e mais conhecidas técnicas de calibração são: Análise de Componentes Principais (PCA - *Principal Component Analysis*), Regressão em Componentes Principais (PCR - *Principal Component Regression*), Mínimos Quadrados Parciais (PLS - *Partial Least Squares*) – técnica mais empregada no estudo quimiométrico- e Redes Neurais Artificiais (ANN - *Artificial neural networks*) (BRUSAMARELLO *et al.*, 2013; ABBAS *et al.*, 2012; TOMREN e BARTH, 2014).

O pré-tratamento mais comum e um dos mais utilizados para dados espectrais é o PCA. Ele é capaz de reduzir e ortogonalizar dados multidimensionais em poucos valores de PC (componentes principais) ao invés das variáveis originais, aumentando a velocidade do teste de treinamento. Em geral, vários PCs otimizados conseguiriam descrever de maneira correta os dados originais. Porém, o PC não é capaz de representar ruídos, e outros diferentes tipos de pré-processamento de dados necessitam ser utilizados para avaliar o PCA (SHAO *et al.*, 2016).

O PCR e o PLS são também técnicas padrão bastante utilizadas na espectroscopia NIR. A principal vantagem de seu uso é prevenir problemas relacionados a colinearidade, pois elas permitem que se possa trabalhar com um número maior de variáveis do que o número de amostras. Um comparativo entre essas duas técnicas diz que em termos de desempenho de predição elas são semelhantes, sem haver diferença significativa quando ambos utilizam mesmo número de PCs. O método utilizando Redes Neurais Artificiais (ANN) pode ser uma boa alternativa e emergente calibração quantitativa. Uma vez que possui vantagens quando há uma não linearidade (não muito ajustada pelo PCR e PLS) entre os dados espectrais e as informações quantitativas de interesse. (PASQUINI, 2003).

2.2.3 Aplicações da Técnica

É possível encontrar trabalhos onde se aplica a espectroscopia de infravermelho próximo (NIR). Dentre eles, há estudos que serão citados a seguir, que mostram o recente uso da espectrometria (NIR) seja em detecção de gases presentes no gás natural ou na quantificação e detecção da solubilidade da água em gás (na região da saturação).

O estudo de JACKSON *et al.* (1995) descreve uma técnica para medir a solubilidade da água usando uma célula óptica com um espectrofotômetro NIR. No trabalho foram obtidos dados de solubilidade de água em dióxido de carbono e dois tipos de refrigerantes (clorodifluorometano, R22; 1, 1, 1,2-tetrafluoroetano, R134a) em temperaturas de aproximadamente 40 a 110°C e pressões de aproximadamente 10 a 344,8 bar. Foi observada uma baixa relação da solubilidade da água em dióxido de carbono. Além disso, a aumento da temperatura ou da densidade da fase supercrítica aumenta a solubilidade em água nos três solventes estudados, CO₂, R22 e R134a.

GAO *et al.* (2006) desenvolveram um detector de vazamento de gasoduto de gás natural baseado na espectroscopia NIR. Durante o estudo, a concentração mínima detectável foi determinada a partir do sinal de 0,1% de mistura de metano em células de amostra de 10 cm. Quando o detector era encontrado fora do ponto de vazamento, não era observado nenhum sinal de absorção de metano. Já com o detector fechando o ponto de vazamento, ocorreram sinais de absorção de metano.

LI *et al.* (2012) mediram quantitativamente utilizando a espectroscopia do infravermelho próximo composições químicas das misturas de gases, como o gás natural. Os

gases foram caracterizados em múltiplos componentes e concentrações variadas que possuem linhas de absorção sobrepostas na mesma faixa.

ROHWEDDER *et al.* (2014) desenvolveram um analisador de gás acoplado a um espectrofotômetro de infravermelho próximo portátil. Este sistema de detecção de gás foi aplicado para analisar amostras de gás combustível natural que contenham metano, etano, propano e butano, quantificados usando modelos de regressão multivariada com base em algoritmos de mínimos quadrados parciais (PLS) e pré-processamento de dados de primeira derivação de Savitzky-Golay.

Já DANTAS *et al.* (2014) propuseram um método de análise rápida do gás natural, em relação a concentração de metano, utilizando a espectrometria NIR. Um sistema de mistura de gases foi preparado a fim de simular amostras de GN com teor de metano menor que 85,0% mol/mol. O trabalho exhibe uma visão ampliada de regiões espectrais informativas, que correspondem às transições vibratórias de CH₄.

No trabalho de LU *et al.* (2017) foi desenvolvido uma sonda fluorescente de infravermelho próximo (NIR) para detectar dióxido de carbono dissolvido (CO₂) em água. Essa sonda é baseada em polímero de polietilenimina hiperramificada funcionalizada com perimida bisimida (PBI-HPEI). Suas características permitiram dizer que esse sensor é capaz de detectar CO₂ mesmo em soluções carbonatadas e amostras de água potável.

LORING *et al.* (2017) utilizaram a técnica de espectroscopia de infravermelho (IR) *in situ* a alta pressão para quantificar a solubilidade de H₂O em misturas de CO₂-CH₄, variando de CO₂ puro a CH₄ puro, em condições de 323,2 K e 9 MPa. As concentrações medidas de H₂O à saturação aumentam com o aumento de porcentagem de CO₂ em mole. Os resultados experimentais foram aplicados também a modelos termodinâmicos.

Apesar dessa ampla gama de aplicações não foram encontrados nenhum trabalho empregando a técnica do NIR para detecção do teor de água abaixo da saturação contida no gás natural em condições de alta pressão.

2.3 Estado da Arte

O gás natural vem ganhando expressiva significância na matriz energética brasileira, uma vez que apresenta vantagens ambientais como redução na emissão de CO₂ além de baixas emissões de óxidos oriundos de heteroátomos. A crescente utilização do GN para uso

residencial, veicular e industrial não se iguala a produção nacional, sua necessidade é quase o dobro do produzido. Além disso, nem todo o GN é disponibilizado para venda, pois parte dele é consumido também na sua produção, transporte e armazenamento. Essa carência da produção nacional para suprir sua demanda acarreta necessidade de importações. Porém essas parcelas podem ser minimizadas, mas não extintas, já que o principal destino para o GN atualmente é utilizar na manutenção da pressão dos reservatórios por meio de reinjeção, prolongando assim a vida útil do poço e do próprio consumo na produção (AMBRÓSIO, 2014).

A exploração de campos do Pré-Sal proporciona desafios logísticos e tecnológicos por conta sua localização geográfica. As longas distâncias da costa e as altas profundidades da água requerem inovações tecnológicas mais eficientes para produção *offshore*, dentre elas no processo desidratação do GN. Há necessidade de uma desidratação mais eficiente diante das características de altas pressões e baixas temperaturas da exploração do Pré-Sal para que se possa haver uma garantia que, durante seu transporte, o escoamento nos gasodutos não forme hidratos ou gases corrosivos que atrapalhem a produção.

Para garantir a quantidade correta de água presente nas tubulações (antes da desidratação) ou após o processamento para identificar a quantidade mínima necessária para comercialização do gás natural é importante utilizar uma ferramenta que realize um monitoramento *online* do escoamento do gás. Uma alternativa para isso seria o uso da espectroscopia (NIR). Para isso, a revisão bibliográfica indicou estudos que já utilizam a tecnologia de infravermelho próximo (NIR) para utilização na análise de concentração de gás natural, assim como a observação do ponto de solubilidade de água (saturação) em gás ou mistura de gases. Apesar dessa gama de estudos utilizando o NIR para análise de hidrocarbonetos gasosos, não foram encontrados muitos estudos que envolvessem eles e os demais gases presentes no gás natural associado à região abaixo da saturação da água.

Partindo dessa carência de dispositivos que atuem como sensores/detectores da água contida em gases com elevado teor de CO₂ a alta pressão, estudou-se alguns sistemas modelos representativos do gás natural. Tais sistemas passaram a princípio por um monitoramento com o espectrofotômetro (NIR), utilizando dados de solubilidade de água em gás já existentes na literatura. A partir dos modelos de calibração foi possível realizar uma predição *online* dos sistemas de interesse para monitorar a água em condições de saturação em gás e abaixo da saturação à alta pressão.

Capítulo 3

3. MATERIAL E MÉTODOS

O trabalho foi desenvolvido utilizando equipamentos e procedimento de comum utilização no laboratório do NUESC (Núcleo de Estudo em Sistemas Coloidais), que fica localizado na Universidade Tiradentes-UNIT em Aracaju-SE. Tais equipamentos e metodologia são descritos a seguir.

3.1 Aparato e procedimento experimental

Para construção do banco de dados espectrais necessário para a calibração do NIR empregou-se uma célula de alta pressão baseada no método estático sintético construída em aço inoxidável (30 cm de comprimento, 1,9 cm de diâmetro interno e 3,2 cm de espessura de parede), que possui volume total de aproximadamente 83 mL. Este volume é reduzido para aproximadamente 53 mL de volume útil, pois dentro dela é inserido um pistão para controle da pressão do sistema. Essa célula conta ainda com duas janelas de safira laterais que possibilitam análise visual do sistema. Um transdutor de pressão (Marca NOVUS, TP HUBA, modelo 691) e um termopar (Marca SALCAS, tipo J) fazem o monitoramento da pressão e temperatura do sistema, respectivamente.

Realizou-se uma alteração na configuração do aparato tradicional estático sintético, por meio do acoplamento de uma sonda de imersão de infravermelho próximo resistente à pressão. A sonda NIR (série 650 da PSD (Precision Sensing Devices, Inc)) utilizada é de transfectância, pois possui espelho na parte inferior do seu caminho ótico, que reflete para o detector toda radiação não absorvida pela amostra. O caminho ótico tem espessura ajustável de 1 a 20 mm (neste trabalho utilizou-se 10 mm para todos os experimentos), resiste a pressões de até 340 bar e a temperaturas de 300°C. A sonda é conectada ao espectrofotômetro de infravermelho próximo por meio de fibras óticas. O equipamento foi fabricado pela *Thermo Fisher Scientific*, modelo *Antaris MX Process Analyzer*, é específico para análise na faixa espectral de 14000 cm^{-1} a 3800 cm^{-1} (714 – 2631 nm) com resolução menor que 1 cm^{-1} . A unidade experimental está esquematicamente ilustrada na Figura 3 e exibidas com imagens na Figura 4.

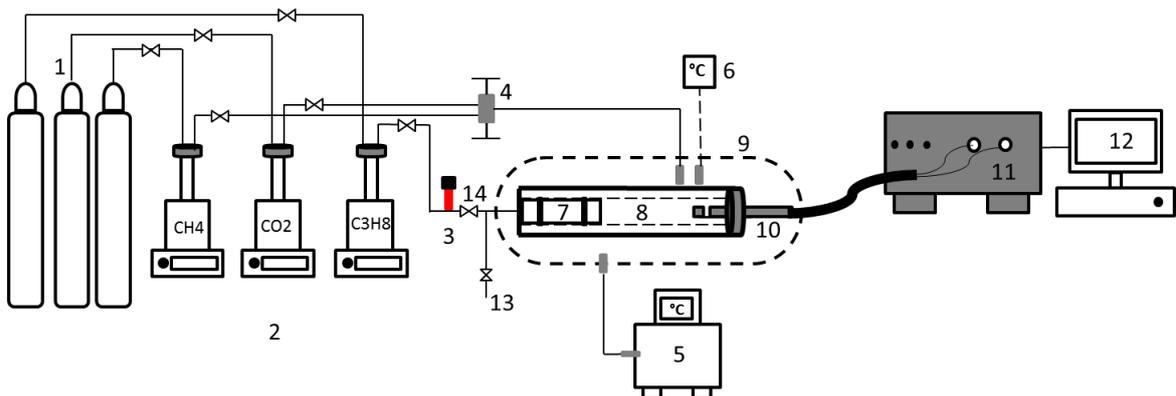


Figura 3: Diagrama esquemático da unidade de alta pressão. [1] cilindros de metano (CH_4), dióxido de carbono e propano (C_3H_8), [2] bombas tipo seringa, [3] transdutor de pressão, [4] válvula de alimentação de CO_2 e metano, [5] banho termostático, [6] termopar, [7] pistão de pressurização, [8] célula de volume variável, [9] manta aquecedora, [10] sonda do espectrofotômetro de infravermelho próximo, [11] espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR), [12] computador para análise dos dados, [13] válvula de alívio do pistão.



Figura 4: Imagens reais da unidade experimental utilizada.

Cilindros de gás metano (White Martins S.A., 99,5%), CO_2 (White Martins S.A., 99,9%) e propano (White Martins S.A., 99,8%) são conectados a bombas do tipo seringas (marca ISCO, modelo 500D) para promover a alimentação da célula e a pressurização. Um

banho termostático é utilizado realizar o resfriamento (7°C) dessas bombas e consequentemente dos gases. Água deionizada será empregada em todos os experimentos para saturação da fase gasosa.

Foram efetuados experimentos de coleta de espectros de sistemas representativos do gás natural, são eles: metano + água, CO₂ + água e metano + CO₂ + água.

3.1.1 Coleta de espectros NIR na condição de saturação da água em gás

A primeira etapa dos experimentos para construção do banco de dados foi realizada sob as condições de saturação de água em gás. Primeiramente executa-se uma etapa de secagem da célula, onde ela é lavada com acetona e levada a um forno em temperatura baixa (aproximadamente 50°C). Tal procedimento precisa ser executado antes de iniciar todos os experimentos, já que dessa maneira é possível garantir que nenhum resquício de água estivesse presente, uma vez a quantidade de água a ser inserida nos testes é extremamente baixa. Uma vez seca, iniciava-se a montagem das partes da célula (pistão, conexões das linhas de gases e das janelas de safira) e o acoplamento da sonda NIR na célula por meio de um flange.

Para manter a temperatura controlada na célula, ela é inserida dentro de um bloco metálico com caminhos internos por onde circula um fluido térmico proveniente de um banho termostático (Criostato 521TD, Ethik). Enquanto o banho atinge a temperatura desejada a célula é carregada com aproximadamente 5 mL de água com o auxílio de uma seringa. Este volume é suficiente para garantir que o sistema possua água em excesso, ou seja, uma quantidade maior que o volume máximo que promove a saturação do gás, em qualquer condição de pressão e temperatura avaliada neste estudo.

Quando a temperatura desejada é atingida fecha-se todas as conexões da célula e então adiciona-se o gás ou gases (um por vez) até alcançar a pressão de interesse. Em cada pressão atingida (na faixa entre 10 a 200 bar em intervalos de aproximadamente 10 bar), o sistema é mantido sob agitação contínua (500 rpm), com auxílio de um agitador magnético e uma barra magnética recoberta com teflon, por aproximadamente 15 minutos promovendo a estabilização. Ao fim de cada tempo de estabilização, um comando é dado no

espectrofotômetro para coleta de 10 espectros. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 20, 30 e 45 °C.

Para realizar a coleta de espectros do sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ nas temperaturas de 20 e 30°C torna-se necessário utilizar também a pressurização do sistema por meio do pistão, uma vez que essas temperaturas encontram-se abaixo do ponto crítico do CO_2 . Ou seja, há uma transição de fases quando os sistemas nessas temperaturas atingem a pressão de vaporização fazendo com que o gás se liquefaça e deposite-se na parte inferior da célula, impossibilitando a sonda de detectá-lo.

Nesse caso, em cada temperatura, o gás é adicionado na célula até chegar as pressões (estabilizando por aproximadamente 15 minutos a cada pressão) de interesse, quando observa-se que a pressão de vaporização se aproxima, a pressão no indicador não é mais alterada a medida que adiciona-se mais gás. Deste ponto em diante inicia-se a pressurização com o pistão. Ela é realizada utilizando o gás propano como fluido pneumático. A cada pressão observada (5 a 200 bar), seja por adição do gás ou pela pressurização do sistema, são coletados 10 espectros para compor o banco de dados.

3.1.2 Coleta de espectros NIR na condição abaixo da saturação de água em gás

A etapa de aquisição de dados abaixo da saturação é realizada a fim de obter novos espectros para o banco de dados com menores frações molares de H_2O , visando simular correntes que já passaram por um processo de desidratação, mas ainda apresentam certa quantidade de água, e seu procedimento é bastante semelhante ao anterior. Primeiro, através dos dados obtidos na literatura (serão utilizados também para o desenvolvimento da calibração dos sistemas na saturação) foi aplicada a equação de Virial truncada no segundo termo, onde foi possível encontrar a massa máxima de água a ser adicionada considerando o volume útil da célula para que o gás ou mistura de gases presente em se mantenha abaixo da saturação.

Após montagem da célula e seus componentes ajusta-se a temperatura da mesma para a temperatura do experimento. Durante o aquecimento ou resfriamento da célula, a massa de água calculada através da equação de Virial é adicionada por meio de uma micropipeta. Com

a temperatura estabilizada, fecha-se todas as conexões. Em seguida, realiza-se a primeira injeção de gás, cujo volume a ser adicionado é suficiente para que o sistema se mantenha abaixo da condição de saturação.

Da mesma maneira que o procedimento empregado nas medidas em condições de saturação, eram realizadas novas injeções de gás com o volume fixo (identificando a pressão a cada injeção) para compor um banco de dados. A cada injeção de gás o sistema também é homogeneizado durante 15 min e após realiza-se a coleta dos espectros (10 espectros a cada injeção). De posse dessas novas informações de volume de água e gás adicionado pode-se calcular a composição molar ou fração molar do sistema abaixo da saturação para cada pressão que será utilizada para desenvolver os modelos de calibração.

3.2 Construção do banco de dados e ajuste do modelo quimiométrico

Para realizar uma análise de espectroscopia NIR é necessário um conjunto de calibração ou treinamento para construção do modelo de calibração, bem como um conjunto de validação ou teste para avaliar a capacidade de predição do modelo de calibração (CAI *et al.*, 2011). Assim o espectrofotômetro torna-se capaz de prever ou monitorar em tempo real os fenômenos que ocorrem nos sistemas à alta pressão.

As variáveis monitoradas em todos os experimentos foram: o teor de água (em fração molar ou mássica) cujos dados serão extraídos da literatura ou calculados e a densidade da fase vapor (a partir da literatura/modelos). Contudo, os dados de solubilidade de água em gás ou em mistura de gases encontrados na literatura não contemplam todas as pressões de interesse deste estudo. Assim, para determinar tais pressões ajustou-se um modelo matemático visando interpolar os dados da literatura e obter as pressões de interesse. Já para o caso da massa específica molar (densidade molar), calculou-se a densidade da mistura como uma propriedade aditiva utilizando dados dos componentes puros (obtidos do NIST).

As faixas de cada propriedade investigada estão expressas na Tabela 1 e dessa maneira o banco de espectros será construído.

Tabela 1: Variáveis monitoradas na calibração.

Propriedade	Faixa
Teor de água (fração molar)	0,00014 – 0,01250
Densidade (mol/L)	0,6624 – 9,5

Uma vez que o banco de dados de espectros foi formado (englobando diferentes condições de pressão, temperatura e composição) aplicou-se o método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês, *Partial Least Square*) para ajustar e testar o desempenho dos modelos quimiométricos para cada uma das propriedades em uma determinada temperatura. A aquisição dos espectros, e a calibração através do método de regressão PLS, bem como a predição e validação dos modelos obtidos foram realizadas por meio do *software* da *Thermo Scientific* denominado TQ ANALYST.

Em alguns casos os espectros necessitam passar por procedimentos para obtenção de um modelo de calibração mais robustos. Isto é aplicado normalmente para remoção dos efeitos de linha de base e serve como primeira alternativa para a correção desses efeitos nos espectros. Para isso foram aplicados métodos de pré-tratamento para remover os efeitos aditivos e multiplicativos de sinais, necessários para melhorar a análise quimiométrica dos dados espectrais (COLMÁN *et al.*, 2014). Os métodos mais utilizados são: variação normal padrão (*Standard normal variate* - SNV), correção multiplicativa de sinal (*Multiplicative signal correction* - MSC) e suavização por média móvel (*Smoothing moving average* - SMA) associadas a Primeira e Segunda Derivada de Savitzky-Golay (CHEN *et al.*, 2009). A 1ª derivada do espectro é a medida da inclinação da curva espectral em cada ponto; essa medida não é influenciada pelo deslocamento da linha de base do espectro. Já a 2ª derivada é muito eficaz na remoção do deslocamento da linha de base e da inclinação espectral (PLSplus IQ, 2004). No *software* é possível realizar o teste para definir qual melhor método (que apresente maiores valores de R^2 na calibração) de derivação espectral deve ser adotada.

A fim de aperfeiçoar o modelo de calibração realizou-se também uma validação cruzada. Nesse processo o conjunto de calibração é dividido em subconjuntos, onde um subconjunto é deixado de fora da calibração para ser utilizado na validação. Esse procedimento é repetido até que todos os subconjuntos tenham sido usados como conjunto de

validação. O modelo construído é utilizado para prever os dados removidos, predito y_{jNIRS} . O erro de previsão é calculado pela equação 1.

$$(y_{jNIRS} - Y_{jEXP})^2 \quad (1)$$

Onde y_{jEXP} é o valor de referência da propriedade medida e y_{jNIRS} é o valor predito pelo modelo de calibração NIR.

Uma vez que o modelo quimiométrico tenha sido ajustado ele é então aplicado para prever um conjunto de dados (espectros) independente, isto é, que não foi empregado nas etapas de calibração. Esta fase é chamada de validação dos modelos e é fundamental para avaliar a robustez dos modelos desenvolvidos.

A raiz quadrada do erro quadrático médio (*Average Root Mean Squared Error* - RMSE) foi a forma utilizada para determinar o grau de precisão dos modelos. O RMSE (equação 2) representa o desvio do modelo em relação aos dados experimentais e pode ser obtido através do *software* recebendo as seguintes nomenclaturas RMSEC, RMSECV e RMSEP para as etapas de calibração, validação cruzada e previsão, respectivamente. Além disso, foram utilizados o coeficiente de correlação linear (R^2), gráfico de valores preditos *versus* observados e o número de fatores para avaliação da qualidade dos modelos.

O valor do R^2 , equação 3, indica o grau de ajuste da equação de calibração obtida aos dados de referência. Quanto mais próximo for o valor de 1, melhor será a calibração, pois haverá maior linearidade (CHICOMA *et al.*, 2011).

$$RMSE = \sum_{j=1}^n \sqrt{\frac{(y_{jNIRS} - Y_{jEXP})^2}{n-1}} \quad (2)$$

$$R^2 = \frac{\sum_{j=1}^n (y_{jNIRS} - Y_{MEXP})^2}{\sum_{j=1}^n (y_{jNIRS} - Y_{MEXP})^2} \quad (3)$$

Em que n representa o número de amostras usadas na calibração; y_j representa os valores preditos pelo espectrofotômetro (NIRS) e medidos experimentalmente (EXP) e Y_{MEXP} é a média de todos os valores medidos experimentalmente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para avaliar o desempenho da unidade experimental e a sensibilidade do espectrofotômetro NIR para o monitoramento do teor de água em sistemas gasosos foram realizados experimentos com os sistemas CH_4 + água, CO_2 + água e CH_4 + CO_2 + água, na saturação e abaixo da saturação, nas temperaturas de 20, 30, 45 e 50°C e na faixa de pressão entre 5 e 200 bar.

4.1 Sistema CH_4 + água

A calibração do espectrofotômetro de infravermelho próximo (NIR) para este sistema foi realizada empregando dados de solubilidade da água em gás (metano) disponíveis na literatura. Ressalta-se que estes dados de solubilidade foram comparados com outros disponíveis na literatura apresentando ótima concordância (Figura 5).

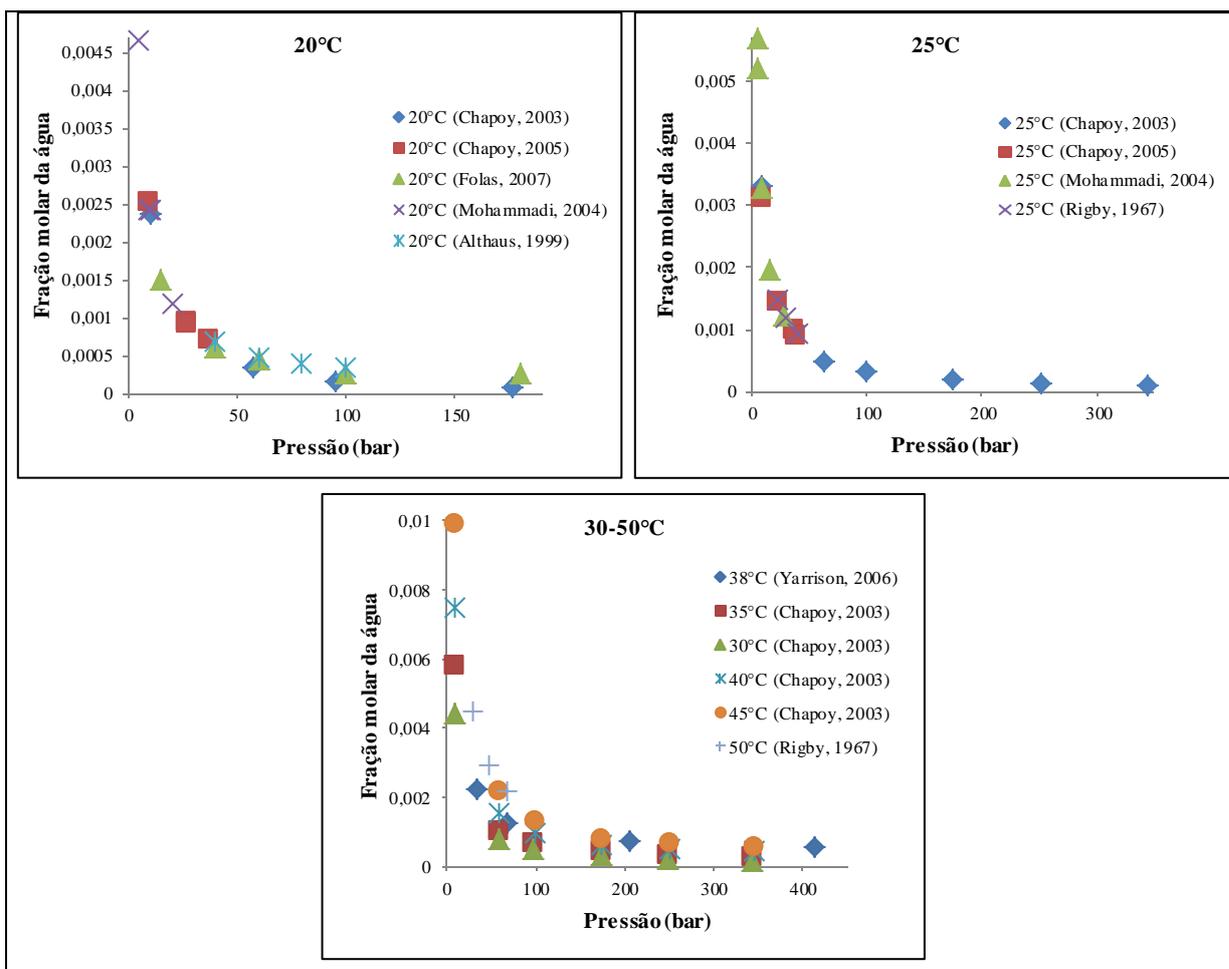


Figura 5: Dados de solubilidade de água em metano encontrados na literatura na faixa de temperatura de 20 a 50°C e pressão de 10 a 350 bar.

Embora os dados encontrados na literatura compreendam toda a faixa de pressão de interesse deste estudo, os valores de fração molar de água apresentados são para pressões específicas. Para obter os valores de fração molar de água a cada 10 bar (intervalo aproximado das medidas realizadas neste estudo) foi desenvolvido o ajuste de um modelo através do qual calculou-se todas as frações molares de interesse do trabalho. Este ajuste foi realizado por meio de uma interpolação dos dados da literatura, o qual o modelo de potência foi a que melhor descreveu esses dados. A Figura 6 apresenta os dados experimentais de solubilidade juntamente com o modelo ajustado. A Tabela 2 apresenta os valores de solubilidade retirados da literatura (destacados com asterisco) e os valores calculados com o modelo para as pressões de interesse. Observa-se que com o aumento da pressão a solubilidade da água diminui para todas as temperaturas avaliadas.

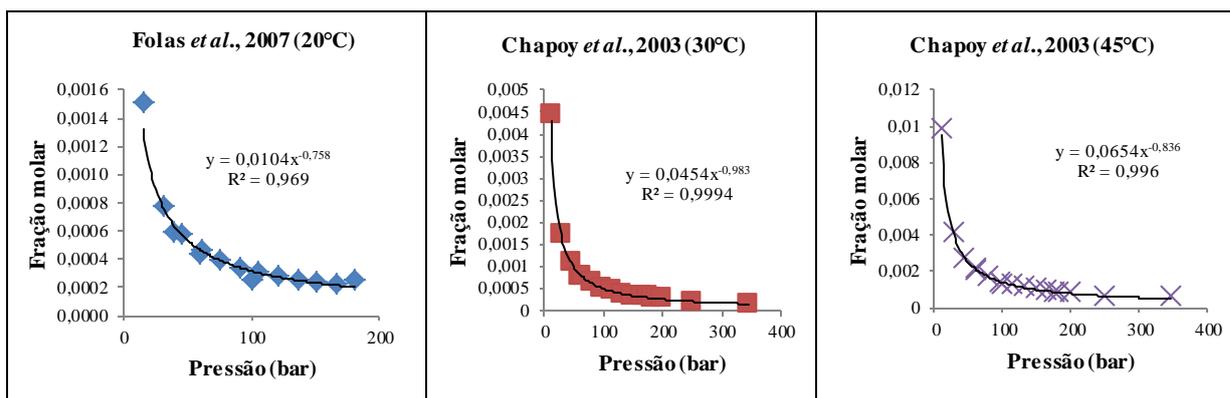


Figura 6: Gráficos com os dados de solubilidade máxima (saturação) de água em metano à 20, 30 e 45°C retirados da literatura e os respectivos modelos ajustados.

A Figura 7 apresenta uma compilação dos espectros NIR coletados para o sistema metano e água nas condições de temperatura de 20, 30 e 45°C e pressão de 100 bar. Observam-se os picos característicos do CH₄ no intervalo de número de onda entre 6250 e 6025 cm⁻¹ (ZHENG *et al.*, 2014) e nas faixas de 6006, 7514, 8604, 8807 e 8900 cm⁻¹ (DANTAS *et al.*, 2014). A água apresenta regiões de absorção em 5314 cm⁻¹ (WANG *et al.*, 2013) e 8770 cm⁻¹ (JACKSON *et al.*, 1995). É possível identificar também a influência do aumento da temperatura em relação à absorbância, já que à medida que a temperatura aumenta a absorbância dos espectros aumenta também.

Tabela 2: Solubilidade máxima da água em metano em diferentes condições de pressão e temperatura. Os valores de solubilidade identificados com * referem-se aos dados da literatura e os demais valores foram calculados com o auxílio do modelo matemático.

P (bar)	Fração Molar de H ₂ O		
	20°C (FOLAS <i>et al.</i> , 2007)	30°C (CHAPOY <i>et al.</i> , 2003)	45°C (CHAPOY <i>et al.</i> , 2003)
10	0,00181	0,00472	0,00954*
20	0,00107	0,00239	0,00534
30	0,00079	0,00160	0,00381
40	0,00059*	0,00121	0,00299
50	0,00053	0,00097	0,00248
60	0,00043*	0,00077 *	0,00218 *
70	0,00041	0,0007	0,00188
80	0,00039	0,00061	0,00168
90	0,00034	0,00054	0,00152
100	0,00033*	0,00048 *	0,00128 *
110	0,00029	0,00045	0,00129
120	0,00027	0,00041	0,00120
130	0,00026	0,00038	0,00112
140	0,00024	0,00035	0,00105
150	0,00023	0,00033	0,00099
160	0,00022	0,00031	0,00094
170	0,00021	0,00029 *	0,00079 *
180	0,00020*	0,00027	0,00085
190	0,00019	0,00026	0,00081
200	0,000186	0,00025	0,00078

Após a coleta dos espectros para cada temperatura e pressão foram desenvolvidos modelos de calibração para a propriedade teor de água da fase gasosa, primeiramente para as três temperaturas individualmente, cujas principais informações dos modelos estão apresentadas na Tabela 3. Dentre essas informações acerca dos modelos, destaca-se que foi adotado um padrão de utilização de aproximadamente dois terços do total de espectros para a etapa de calibração dos modelos e um terço para a etapa de previsão/validação. Os espectros para essas temperaturas não precisaram passar por nenhum tipo de tratamento. As regiões utilizadas para desenvolver os modelos foram as mesmas para todas as temperaturas. Foram selecionadas as faixas onde existem os principais picos (Figura 7) desse sistema e essas

regiões se enquadraram bem para desenvolvimento dos modelos, coincidindo também com as regiões citadas pela literatura da água e do CH₄.

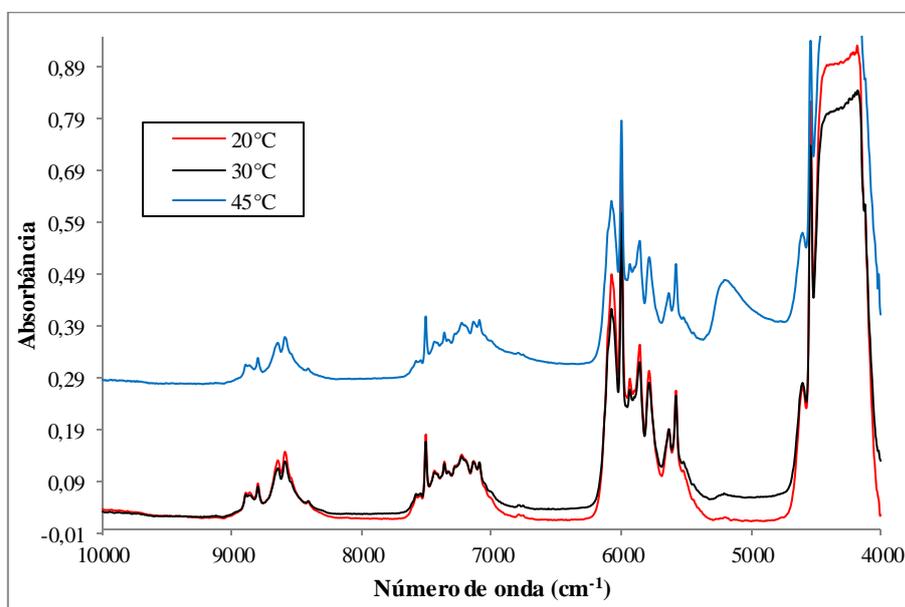


Figura 7: Espectros NIR coletados dos sistemas CH₄+H₂O (na saturação) a 20, 30 e 45°C e 100 bar.

Tabela 3: Resumo das condições experimentais e tratamentos aplicados no desenvolvimento dos modelos quimiométricos para o sistema CH₄+água na saturação.

Propriedades	Faixa de pressão (bar)	Espectros Calibração	Espectros Previsão	Pré-Tratamento	Regiões	Fatores
Teor de água (20°C)	10-200	134	66	-	8900-8360/ 7620-6900/	4
Teor de água (30°C)	10-200	134	66	-	6230-5360/ 5300-5100/	6
Teor de água (45°C)	10-200	134	66	-	4700-4000	7

Observa-se que o número de fatores utilizado para cada temperatura encontra-se entre 3 e 7. Segundo BORGES (2011) tais fatores determinam o grau de dificuldade do sistema em efetuar a modelagem e um número intermediário de fatores é o ideal (normalmente entre 3 e 7). Na Figura 8 é possível entender melhor os critérios utilizados para a escolha do número de

fatores de cada modelo. Segundo BARTOLI (2009), essa escolha pode ser realizada com o auxílio de um gráfico com os erros da validação cruzada (RMSECV) pelo número de fatores. Observa-se que com o incremento no número de fatores os valores de RMSECV diminuem até atingir um patamar estável. Analisando este parâmetro em paralelo com as demais estatísticas sobre o modelo fornecida pelo software (Tabela 4), decide-se pelo número ideal de fatores para cada modelo, buscando o menor valor de RMSECV com o menor número de fatores possível.

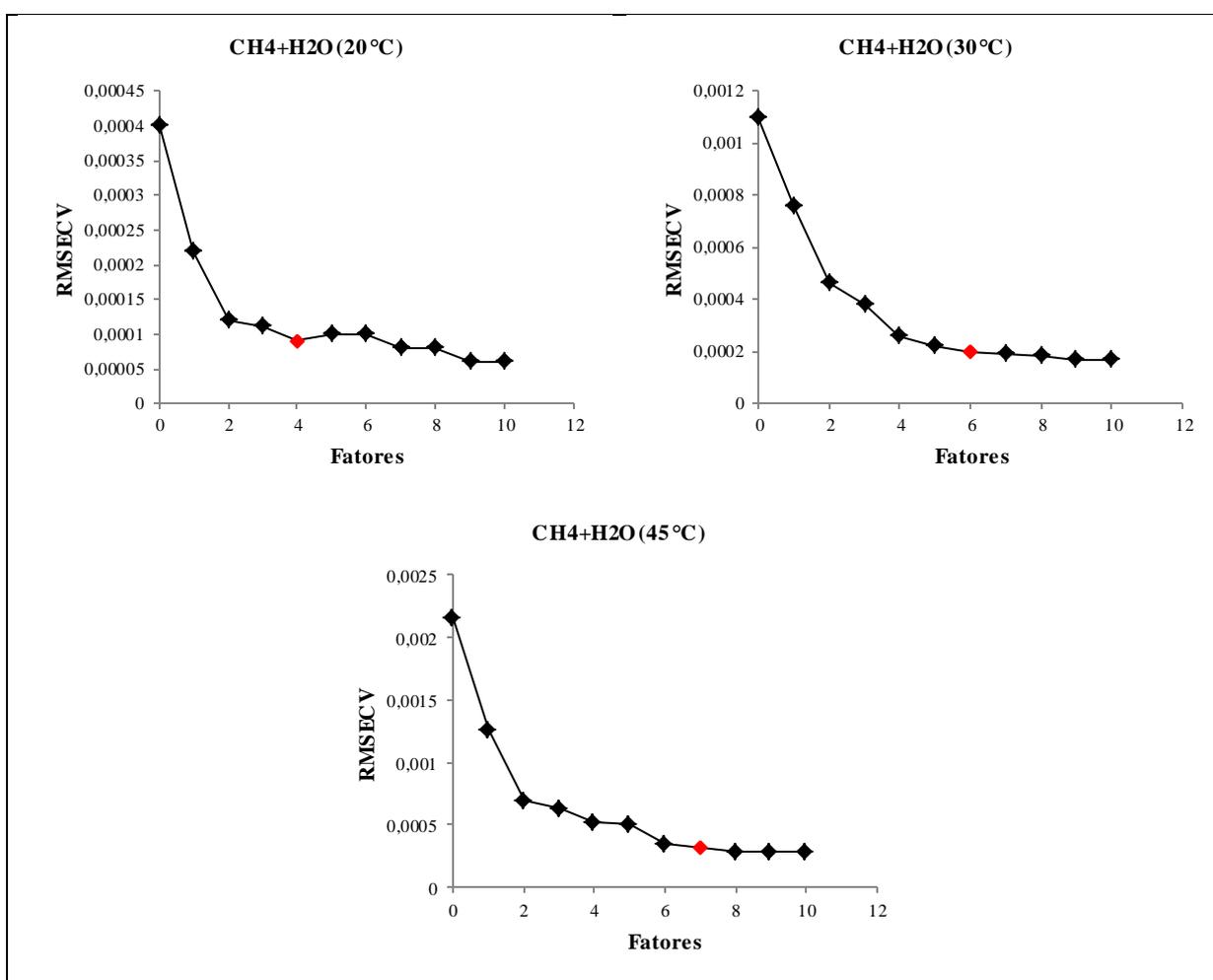


Figura 8: Gráficos do comportamento do RMSECV em função do número de fatores do sistema CH₄+H₂O na saturação. O marcador de cor vermelha indica o número de fatores utilizados nos modelos de calibração.

Tabela 4: Valores de RMSECV, RMSEC, RMSEP e R^2 de calibração e de predição para os modelos quimiométricos de teor de água (na saturação) para o sistema $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$.

	Temperatura (°C)	RMSECV	RMSEC	R^2 Calibração	RMSEP	R^2 Predição
Fração Molar (xH ₂ O)	20	0,00009	0,000022	0,9983	0,000021	0,9988
	30	0,0002	0,00002	0,9998	0,00002	0,9998
	45	0,00032	0,000035	0,9999	0,000047	0,9997

Na Tabela 4 são expressos dados de erros da calibração (RMSEC), validação cruzada (RMSECV), previsão (RMSEP) e o coeficiente de correlação (R^2) para a etapa de calibração e predição. Os erros de calibração (RMSEC) para toda faixa de temperatura de 20, 30 e 45°C apresentam valores baixos em relação aos dados fornecidos para calibração, indicando assim uma boa correlação que também é confirmado através do coeficiente de correlação (R^2) onde todos encontram-se acima de 0,99. Os erros de previsão (RMSEP) assemelham-se aos da calibração, apresentando também uma ótima correlação, uma vez que também todos os valores de R^2 apresentaram-se maiores que 0,99 para as três temperaturas.

A Figura 9 apresenta os gráficos de valores preditos pelo modelo versus os valores experimentais (preditos vs. observados) para fração molar da água na fase gasosa. Nos gráficos estão apresentados os pontos calculados na etapa de calibração do modelo juntamente com os pontos preditos posteriormente (um terço do total). Os pontos não estão diferenciados, pois devido à quantidade de valores no mesmo gráfico os marcadores encontram-se sobrepostos impossibilitando a diferenciação. Ressalta-se que os pontos preditos estão espalhados por toda a faixa de fração molar utilizada na calibração, inclusive nos extremos. Esse procedimento foi adotado para todos os sistemas apresentados neste estudo. Analisando a figura verifica-se uma linearidade entre os valores reais e os valores calculados através do modelo tanto na etapa de calibração quanto na predição para todas as temperaturas estudadas, indicando assim uma boa correlação do modelo com os dados experimentais. Cabe destacar que as frações molares de água na fase gasosa preditas pelos modelos são relativamente baixas, na faixa entre 0,000186 (20 °C e 200 bar) e 0,00954 (45 °C e 10 bar), comprovando assim a alta sensibilidade do espectrofotômetro NIR para o monitoramento desta propriedade.

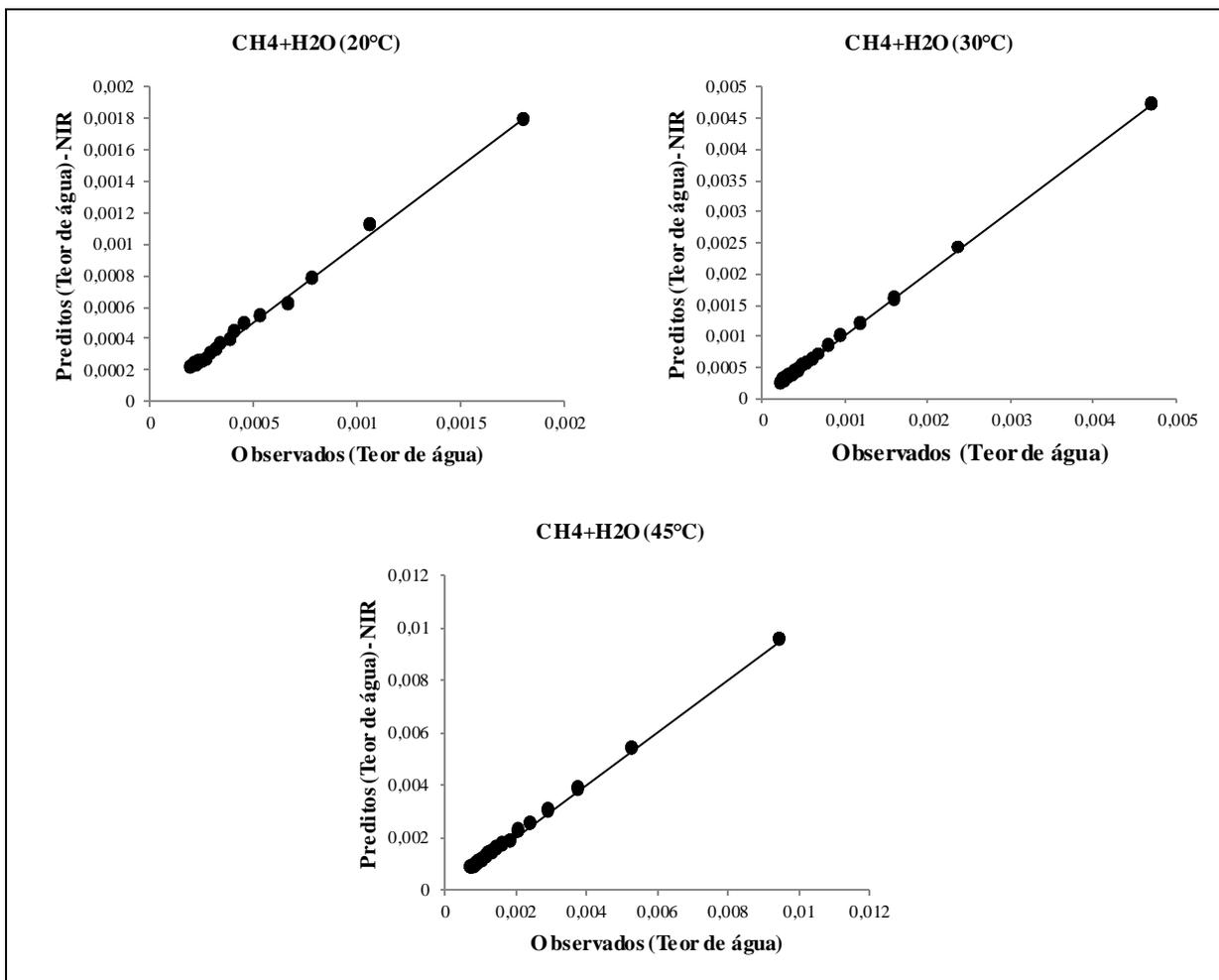


Figura 9: Gráficos dos valores preditos vs. valores observados para teor de água em metano em condições de saturação a 20, 30 e 45°C na faixa de pressão de 10 a 200 bar.

Após desenvolver um modelo de calibração para cada temperatura (em toda faixa de pressão), construiu-se também um novo modelo de calibração/validação para prever o teor de água no metano (em condições de saturação) em todas as temperaturas investigadas (20, 30 e 45 °C). Dessa maneira, utilizou-se todos os dados de fração molar da água disponíveis (Tabela 2) para ajustar esse novo modelo. Dentre todos os espectros coletados (aproximadamente 600), utilizou-se dois terços para etapa de calibração e o restante para predição e novamente não houve a necessidade de aplicar pré-tratamentos nos espectros, pois os resultados de ajuste com os espectros originais foram satisfatórios (Tabela 5 e Figura 9). Observa-se que para este modelo foram utilizados 10 fatores devido à grande quantidade de dados e também a maior complexidade do sistema por conta das diferentes condições de temperatura empregadas.

Tabela 5: Valores de RMSECV, RMSEC, RMSEP, R^2 de validação e predição e número de fatores para o modelo quimiométrico do teor de água obtido na saturação para o sistema $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ em diferentes temperaturas.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	RMSECV	RMSEC	R^2 Calibração	RMSEP	R^2 Predição	FATORES
20, 30 e 45	0,00055	0,000234	0,9887	0,000266	0,9841	10

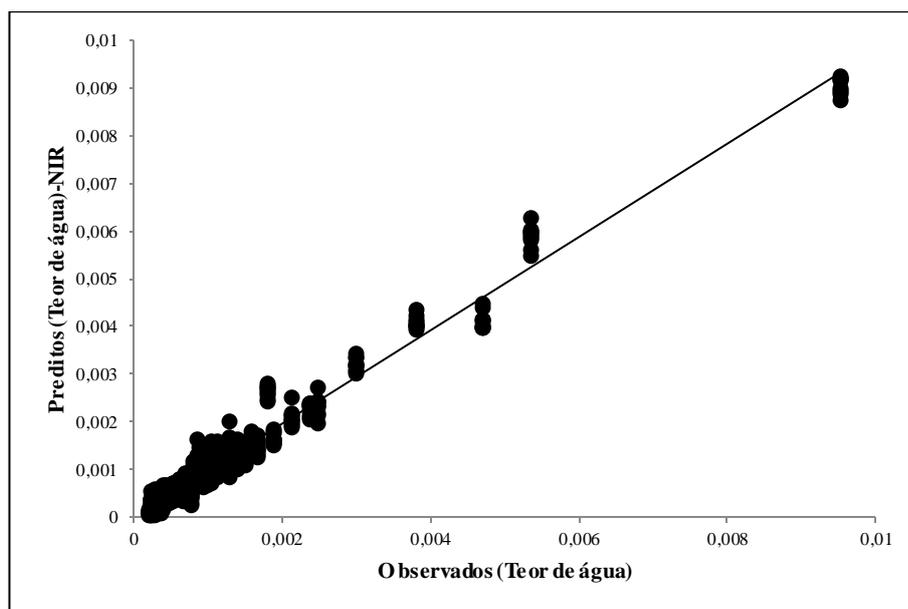


Figura 10: Gráficos dos valores de teor de água preditos vs. valores observados do sistema $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ na saturação envolvendo todas as condições de temperatura (20, 30 e 45°C).

O gráfico de valores preditos vs. observados (Figura 10) apresenta linearidade em seus dados indicando que os valores obtidos através do modelo assemelham-se com os valores experimentais. Os valores dos erros da calibração, previsão e validação cruzada apresentam valores relativamente baixos, além disso, a boa correlação é confirmada através dos valores de R^2 que apresentaram valores superiores a 0,98.

Em comparação aos modelos obtidos para cada temperatura nesse mesmo sistema, o modelo que engloba todas as temperaturas apresentou um desempenho um pouco menor. Essa diminuição observada mais diretamente no coeficiente de correlação (de 0,99 para 0,98) é compensada pelo fato de obter um modelo mais genérico que pode ser aplicado para prever o teor de água em uma fase gasosa de metano em uma ampla faixa de temperatura (20 a 45°C) e pressão (10 a 200 bar).

Através dos resultados apresentados até o momento é possível perceber que o método utilizando o NIR consegue prever com boa precisão os valores de teor de água contida no metano em condições de saturação. No entanto, nos processos reais podem ocorrer situações que o teor de água no gás encontra-se abaixo da saturação como, por exemplo, após o processo de desidratação. Nesses casos também é importante monitorar esta propriedade para fins de controle de qualidade do processo e especificação do gás produzido. Assim, realizou-se novos experimentos com o mesmo sistema, porém com teores de água abaixo da saturação. A Tabela 6 apresenta os valores dessas novas frações molares de água em metano nas temperaturas de 30 e 45°C em diferentes pressões.

Tabela 6: Frações molares da água em metano obtidas experimentalmente nas temperaturas de 30 e 45°C em diferentes pressões.

CH₄+H₂O			
30°C		45°C	
P (bar)	x (H₂O)	P(bar)	x (H₂O)
17	0,00200	13	0,00464
30	0,00114	23	0,00266
42	0,00080	33	0,00186
53	0,00062	43	0,00143
67	0,00050	53	0,00116
78	0,00042	63	0,00098
89	0,00036	72	0,00085
100	0,00032	81	0,00075
111	0,00029	90	0,00067
122	0,00026	100	0,00060
133	0,00024	111	0,00055
145	0,00022	120	0,00050
160	0,00020	130	0,00047
180	0,00017	149	0,00041
200	0,00016	170	0,00041
-	-	200	0,00041

Os dados da Tabela 6 foram obtidos através de experimentos onde adicionava-se uma quantidade de água conhecida na célula de alta pressão no início do experimento e em seguida injetava-se o metano. A cada injeção de gás a pressão do sistema aumenta e o teor de água diminui, pois a massa de água é constante durante o experimento. Todas as condições avaliadas nesta etapa encontram-se abaixo do ponto de saturação, como pode ser visto na

Figura 11, onde apresenta-se um comparativo das frações molares de água na saturação (valores retirados da literatura) e os valores abaixo da saturação obtidos neste trabalho em diferentes pressões na a temperatura de 30°C.

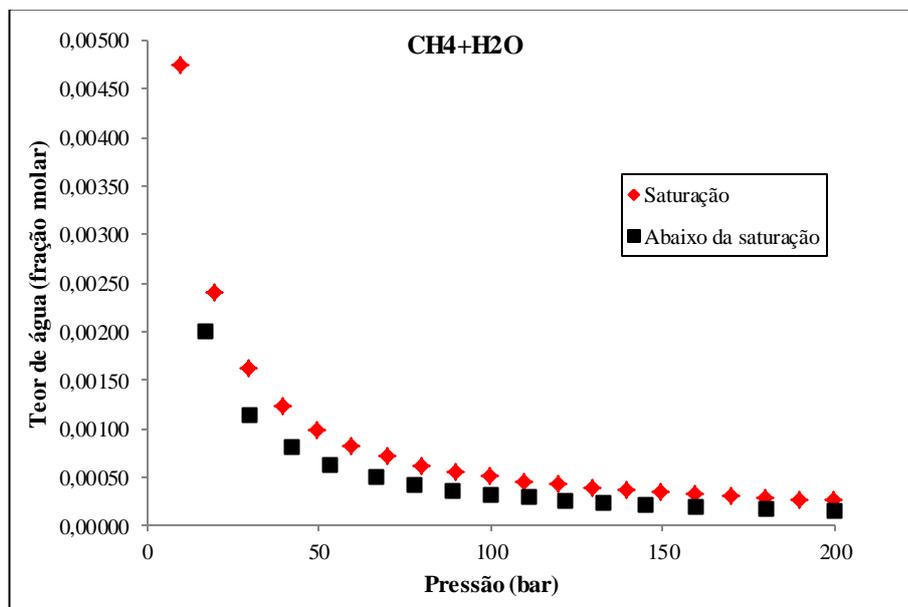


Figura 11: Gráfico comparativo dos dados utilizados para calibração do sistema metano e água a 30°C em toda faixa de pressão para os sistemas na saturação e abaixo da saturação.

Após a coleta dos espectros para todas as condições de temperatura e pressão apresentados na Tabela 6, realizou-se a etapa de ajuste e teste dos modelos quimiométricos para o teor de água dos sistemas CH₄+H₂O a 30 e 45°C abaixo da saturação. As informações dos modelos sobre faixa de pressão, pré-tratamentos aplicados, região e número de fatores são exibidas na Tabela 7.

Nessas condições os espectros da temperatura de 30°C passaram pelo tratamento de Segunda Derivada, já a temperatura de 45°C não precisou de nenhum tratamento. O número de fatores utilizados para cada temperatura também apresentou-se de forma razoável para esse sistema. Da mesma maneira que o sistema na saturação, a escolha do número de fatores foi realizada a partir do momento que era observado estabilidade nos valores do erro da validação cruzada.

Tabela 7: Resumo das condições experimentais e tratamentos aplicados no desenvolvimento dos modelos quimiométricos para o sistema $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ abaixo da saturação.

Propriedades	Faixa de pressão (bar)	Espectros Calibração	Espectros Predição	Pré-Tratamento	Regiões	Fatores
Teor de água (30°C)	17-200	100	50	Segunda Derivada	8900-8360/ 7620-6900/ 6230-5360/	6
Teor de água (45°C)	13-200	107	53	-	5300-5100/ 4700-4000	5

A Tabela 8 expressa os valores de erros e coeficientes de correlação obtidos pelos modelos desenvolvidos para o sistema abaixo da saturação. Tais valores indicam uma boa qualidade dos modelos de calibração para o sistema $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ abaixo das condições de saturação, uma vez que apresentam baixos valores de RMSEC, RMSEP e RMSECV e coeficientes de correlação acima de 0,99 para as etapas de calibração e validação. Vale ressaltar que a técnica de espectroscopia de infravermelho próximo juntamente com os modelos quimiométricos desenvolvidos apresentaram bom desempenho para identificar o teor de água presente no metano mesmo em baixíssimas concentrações, como as apresentadas na Tabela 6. A Figura 12 apresenta os gráficos de valores preditos (nas etapas de calibração e validação) vs. observados para os modelos a 30 e 45°C abaixo da saturação. É possível identificar uma boa correlação entre os dados através da linearidade dos pontos, uma vez que tanto os pontos experimentais quanto os fornecidos pelo modelo (nas etapas de calibração e predição) encontram-se sob a reta traçada para ambas temperaturas.

Tabela 8: Valores de RMSECV, RMSEC, RMSEP, R^2 de calibração e validação para os modelos quimiométricos de teor de água obtido abaixo da saturação no sistema $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$.

Temperatura (°C)	RMSECV	RMSEC	R^2 Calibração	RMSEP	R^2 Predição
30	0,00015	0,000015	0,9995	0,000019	0,9992
45	0,00022	0,000035	0,9995	0,000036	0,9994

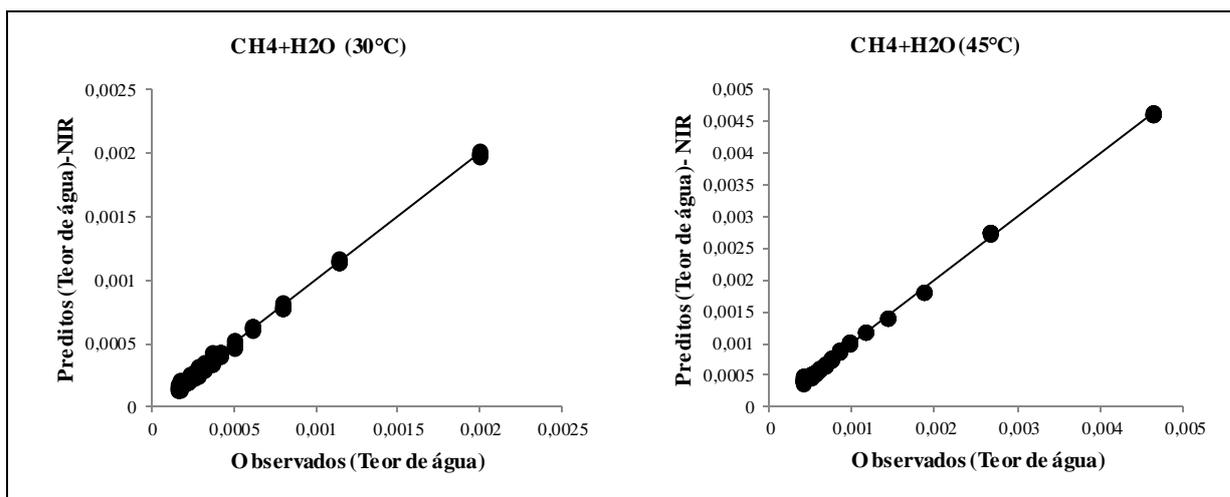


Figura 12: Gráficos dos valores preditos vs. valores observados para frações molares da água (abaixo da saturação) a 30 e 45°C na faixa de pressão entre 13 a 200 bar.

Assim como no sistema saturado com água, para o sistema em condições abaixo da saturação também desenvolveu-se um modelo envolvendo as duas temperaturas investigadas (30 e 45°C). Para este modelo utilizou-se aproximadamente 210 espectros sem pré-tratamento, sendo dois terços para calibração e o restante para validação do modelo desenvolvido. Os valores de erros e coeficientes de correlação são encontrados na Tabela 9 e a Figura 13 apresenta os gráficos de valores preditos versus observados.

Tabela 9: Valores de RMSECV, RMSEC, RMSEP, R^2 da calibração e validação e número de fatores para o modelo quimiométrico de teor de água obtido abaixo da saturação para o sistema $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$.

Temperatura (°C)	RMSECV	RMSEC	R^2 Calibração	RMSEP	R^2 Predição	Fatores
30 e 45	0,00033	0,00012	0,9913	0,000116	0,9913	5

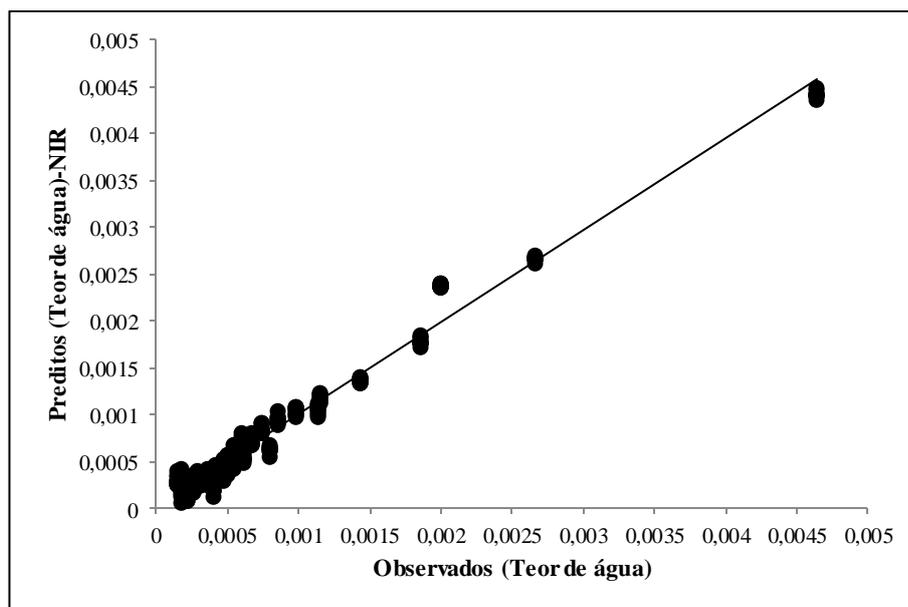


Figura 13: Gráficos dos valores preditos vs. valores observados do sistema $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ abaixo da saturação (fração molar) envolvendo as temperaturas de 30 e 45 °C.

Analisando a Tabela 9 juntamente com os gráficos da Figura 13 é possível identificar uma boa correlação deste novo modelo envolvendo todas as temperaturas em toda faixa de pressão. Os coeficientes de correlação apresentaram ótimos valores, próximos a 1, que indica valores de erros da calibração relativamente baixos.

4.2 Sistema CO_2 + água

Os dados de solubilidade da água em CO_2 empregados para construção dos modelos quimiométricos também foram extraídos da literatura. Os dados encontrados para este sistema estão apresentados na Figura 14. Da mesma maneira que o sistema anterior, as referências encontradas não apresentam os dados de solubilidade da água em CO_2 para todas as pressões de interesse de estudo para as temperaturas de 20, 20 e 45 °C. Assim, realizou-se uma regressão desses dados afim de obter os valores de teor de água em todas as condições de pressão avaliadas. A comparação entre os dados experimentais e o modelo ajustado para descrevê-los está apresentada na Figura 15. Os valores de solubilidade para cada pressão específica estão apresentadas na Tabela 12.

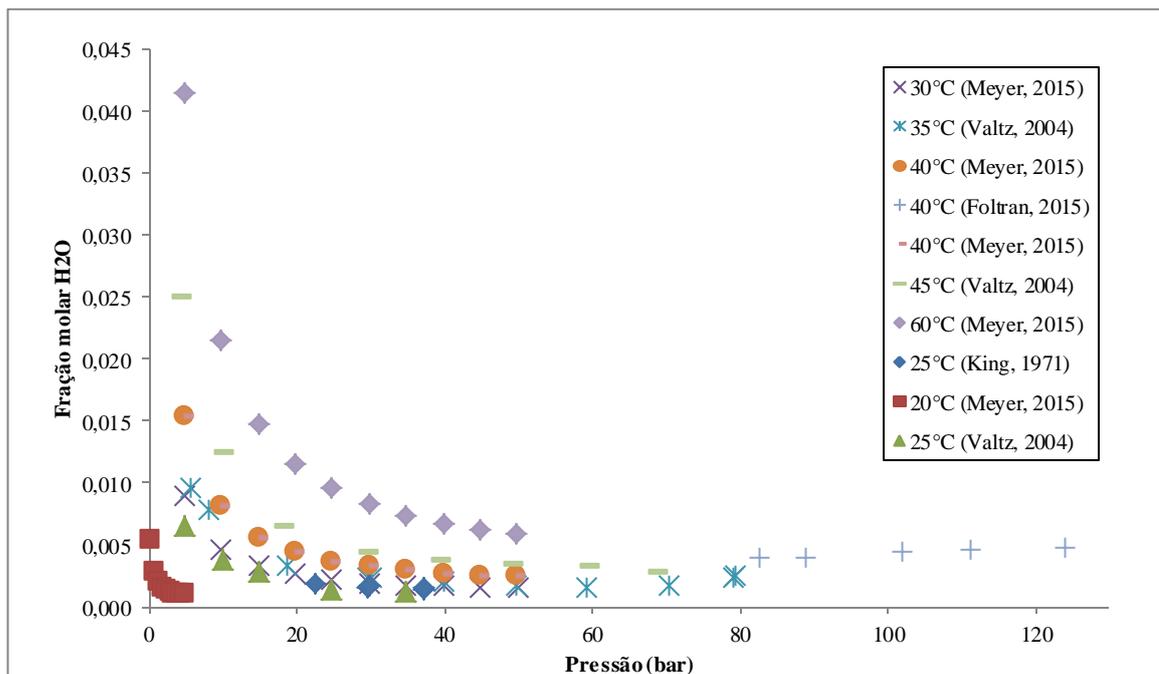


Figura 14: Dados de solubilidade de água em CO₂ encontrados na literatura na faixa de temperatura de 20 a 60°C e pressão de 10 a 120 bar.

A partir desses dados da literatura foi possível observar a mesma tendência que foi apresentado no sistema metano e água, ou seja, uma diminuição na fração molar da água com o aumento da pressão.

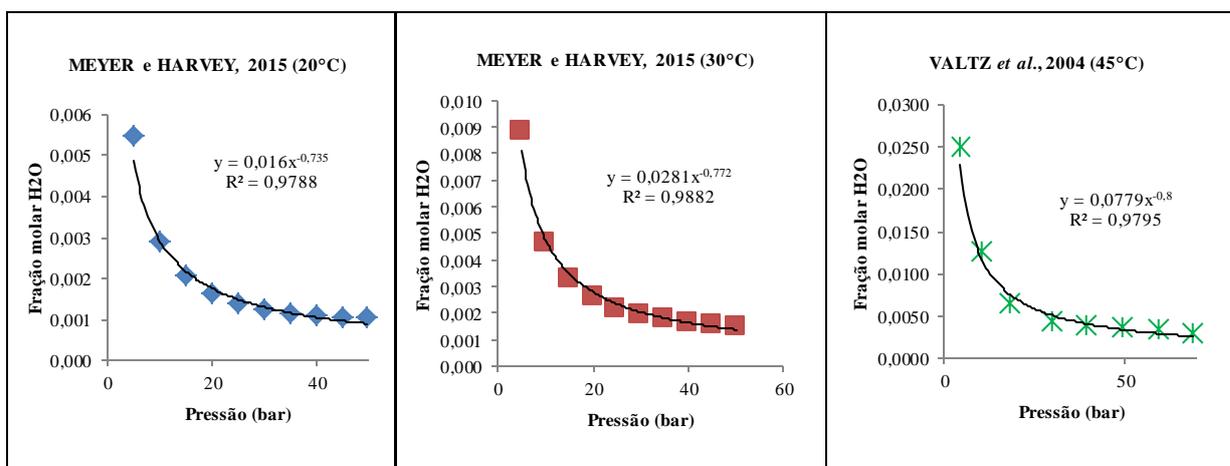


Figura 15: Gráficos com os dados de CO₂ e água (20, 30 e 45°C) utilizados e os respectivos modelos ajustados.

Os dados de solubilidade de água em CO₂ retirados da literatura foram utilizados novamente para ajustar um modelo para descrever a solubilidade dentro da faixa de pressão de interesse deste estudo (até 200 bar). Contudo, como visto na Figura 15 para as temperaturas de 20 e 30°C os dados disponíveis na literatura são para pressões de até 50 bar. Assim, o modelo matemático extrapolado para pressões de até 200 bar, cujos dados estão apresentados na Tabela 10, assume um risco de descrição dos dados de solubilidade nas pressões acima de 50 bar. Este risco está relacionado com o ponto de transição de fases do CO₂, já que nas temperaturas de 20 e 30°C o gás encontra-se abaixo da sua temperatura crítica (31°C), promovendo assim a condensação do gás em pressões próximas à pressão crítica do CO₂ (72,9 bar). Sendo assim, o modelo matemático considera que a solubilidade da água no CO₂ acima da pressão de bolha segue a mesma tendência da fase gasosa, diminuindo a solubilidade com o aumento da pressão. Esse risco de descrição dos dados de solubilidade é menor para a temperatura de 45 °C pois o CO₂ está na região de fluido supercrítico, onde não ocorrem mais transições de fases.

Tabela 10: Solubilidade máxima da água em CO₂ em diferentes condições de pressão e temperatura. Os valores identificados com * referem-se aos dados da literatura e os demais valores foram calculados com um modelo exponencial.

P (bar)	Fração Molar H ₂ O		
	20°C (MEYER e HARVEY, 2015)	30°C (MEYER e HARVEY, 2015)	45°C (VALTZ <i>et al.</i> , 2003)
10	0,00289 *	0,00469 *	0,01250 *
20	0,00162 *	0,00261 *	0,00709
30	0,00123 *	0,00194 *	0,00440 *
40	0,00107 *	0,00167 *	0,00380 *
50	0,000102 *	0,00150 *	0,00350 *
60	0,00079	0,00119	0,00330 *
70	0,00070	0,00106	0,00290 *
80	0,00064	0,00095	0,00234
90	0,00058	0,00087	0,00213
100	0,00054	0,00080	0,00196
110	0,00050	0,00075	0,00181
120	0,00047	0,00070	0,00169
130	0,00045	0,00066	0,00159
140	0,00042	0,00062	0,00149
150	0,00040	0,00059	0,00141
160	0,00038	0,00056	0,00134
170	0,00037	0,00053	0,00128
180	0,00035	0,00051	0,00122
190	0,00034	0,00049	0,00117
200	0,00033	0,00047	0,00112

Os valores de solubilidade apresentados na Tabela 10 foram empregados para ajustar os modelos de calibração utilizando o método PLS. A Figura 16 apresenta os espectros obtidos para o sistema CO₂ saturado com água nas temperaturas de 20, 30 e 45 °C e 100 bar, para fins de comparação. Pode-se observar os picos característicos do CO₂ em 5087 cm⁻¹ e na faixa de 6062-6500 cm⁻¹ e da água em 8770 cm⁻¹ (JACKSON *et al.*, 1995) e 5314 cm⁻¹ (WANG *et al.*, 2013). JACKSON *et al.* (1995) reportam ainda que as interações nesse sistema são do tipo dipolo/quadrupolo para o sistema de água e CO₂ e assim o sistema possui

contribuições atrativas adicionais devido as interações quadripolares com outras moléculas solventes ou com solutos mascarando o efeito da água no espectro. Os espectros ainda permitem observar a proporcionalidade entre a absorbância e o aumento da temperatura, observado também no sistema metano e água, uma vez que à medida que se aumenta a temperatura a absorbância dos espectros aumenta também.

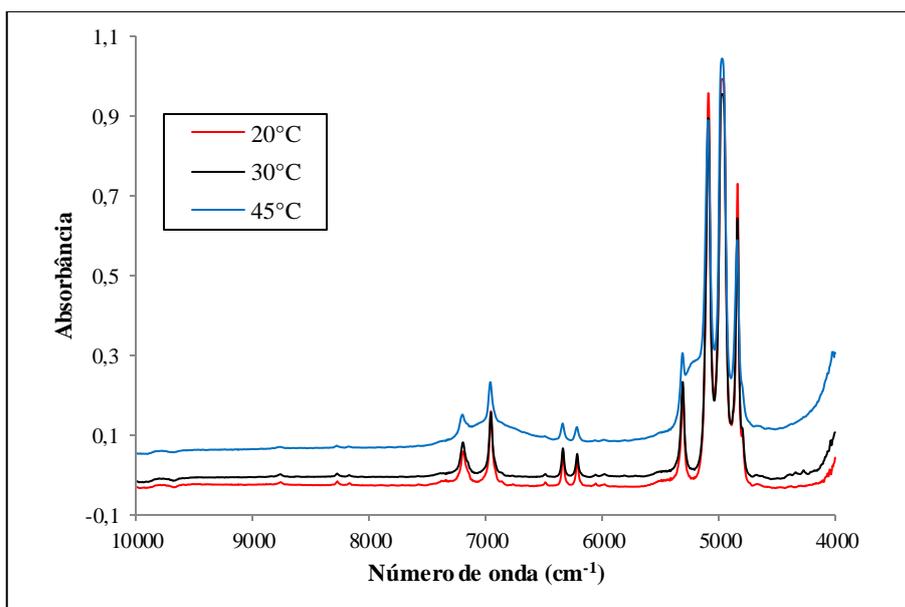


Figura 16: Espectros NIR coletados dos sistemas CO₂+H₂O (na saturação) a 20, 30 e 45°C e 100 bar.

A Tabela 11 apresenta um resumo das condições experimentais e dos tratamentos aplicados aos espectros para obtenção do modelo quimiométrico. As regiões utilizadas para desenvolver o modelo foram as mesmas para todas as temperaturas estudadas. A faixa onde encontra-se os principais picos (Figura 16) desse sistema foi o critério utilizado para escolha dessas regiões e foi a que melhor se enquadrou para desenvolvimento dos modelos, coincidindo também com as regiões citadas pela literatura da água e do CO₂.

Tabela 11: Resumo das condições experimentais e tratamentos aplicados no desenvolvimento dos modelos quimiométricos para o sistema CO₂+H₂O em condições de saturação.

Propriedade	Faixa de pressão (bar)	Espetros Calibração	Espetros Predição	Pré-Tratamento	Regiões	Fatores
Teor de água (20°C)	10-200	134	66	Primeira Derivada	7100-6760/	7
Teor de água (30°C)	10-200	134	66	-	6400-6130/ 5370-5200/ 5145-4780	7
Teor de água (45°C)	10-200	134	66	Segunda Derivada		7

Nesse sistema na saturação, os espectros a 20°C e 45°C sofreram pré-tratamento, sendo que para 20 °C utilizou-se a Primeira Derivada e a 45°C a Segunda Derivada. A escolha do número de fatores pode ser melhor interpretada através dos gráficos de número de fatores versus o erro da validação cruzada conforme a Figura 17. Observa-se que o número de fatores empregados para os modelos de todas as temperaturas foi 7, pois acima desse valor os RMSECVs tornam-se praticamente constantes, indicando que o modelo atingiu seu melhor ajuste aos dados experimentais. A Tabela 12 exibe o resultado dos erros para calibração, previsão e validação cruzada com seus respectivos coeficientes de correlação.

Os valores dos erros apresentaram-se relativamente baixos, além dos seus respectivos R² próximos a 1, demonstrando uma boa correlação. Os gráficos dos valores de fração molar experimental (observados) versus a calculada pelo modelo gerado (preditos) foram construídos para as temperaturas de 20, 30 e 45°C e estão exibidos na Figura 18. Cabe destacar que o modelo quimiométrico apresentou bom desempenho para descrever a solubilidade da água em CO₂ em toda a faixa de pressão, mesmo os dados extrapolados pelo modelo matemático nas temperaturas de 20 e 30 °C em pressões acima de 50 bar. Ressalta-se que os gráficos apresentam os valores preditos tanto na etapa de calibração quanto de predição.

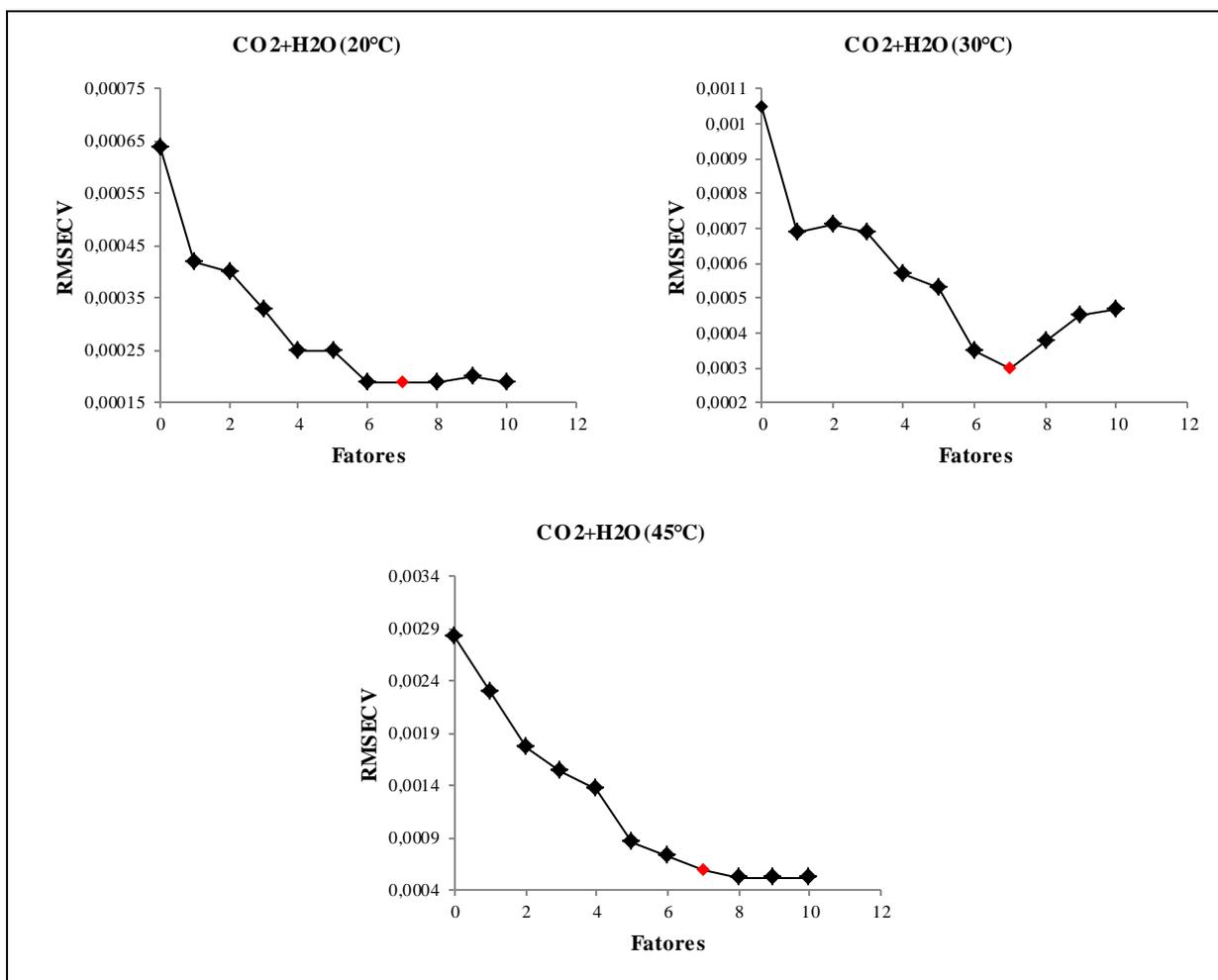


Figura 17: Gráficos do comportamento do RMSECV em função do número de fatores do sistema CO₂+H₂O na saturação.

Tabela 12: Valores de RMSECV, RMSEC, RMSEP, R² da calibração e predição e número de fatores para os modelos quimiométricos de teor de água obtido na saturação no sistema CO₂+H₂O.

Temperatura (°C)	RMSECV	RMSEC	R ²	RMSEP	R ²
			Calibração		Predição
20	0,00019	0,000033	0,9985	0,000034	0,9983
30	0,00030	0,000064	0,9979	0,000060	0,9980
45	0,00060	0,000120	0,9990	0,000140	0,9984

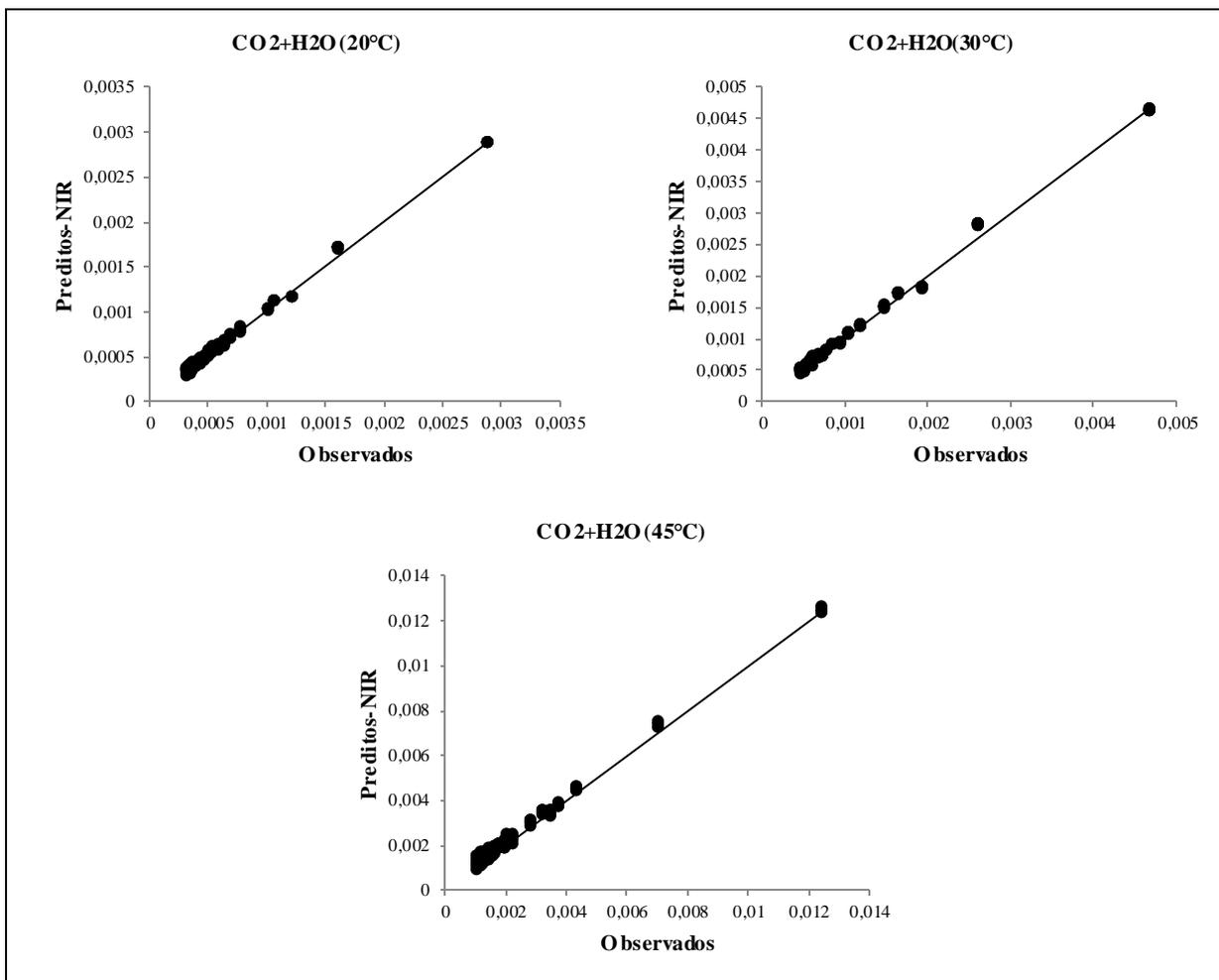


Figura 18: Gráficos dos valores preditos vs. valores observados para frações molares da água (saturação) a 20, 30 e 45°C numa faixa de pressão de 10 a 200 bar.

Como no sistema anterior foi desenvolvido também um modelo de calibração de $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ à saturação envolvendo todas as temperaturas. Os valores de erros e coeficientes de correlação são expressos na Tabela 13 e o gráfico de preditos vs. observados na Figura 19. Nesse modelo, os espectros passaram pelo pré-tratamento da Primeira Derivada e o melhor ajuste foi atingido com 10 fatores.

Este novo modelo apresentou uma correlação um pouco inferior comparado às calibrações individuais de cada temperatura. Uma vez que os valores dos coeficientes de correlação apresentaram valores de 0,97 para o erro da calibração e 0,96 para o da previsão (Tabela 10), diferente dos modelos anteriores que apresentaram R^2 maiores que 0,99. Apesar de possuir R^2 menores, observando o gráfico de valores preditos vs. observados (Figura 19) é possível perceber que ele consegue obter um comportamento linear, ou seja, o modelo é capaz de representar esse sistema.

Tabela 13: Valores de RMSECV, RMSEC, RMSEP, R^2 da calibração e predição e número de fatores para o modelo quimiométrico de teor de água obtido na saturação para o sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$.

Temperatura (°C)	RMSECV	RMSEC	R^2 Calibração	RMSEP	R^2 Predição	Fatores
20, 30 e 45	0,00095	0,000468	0,9702	0,000462	0,9676	10

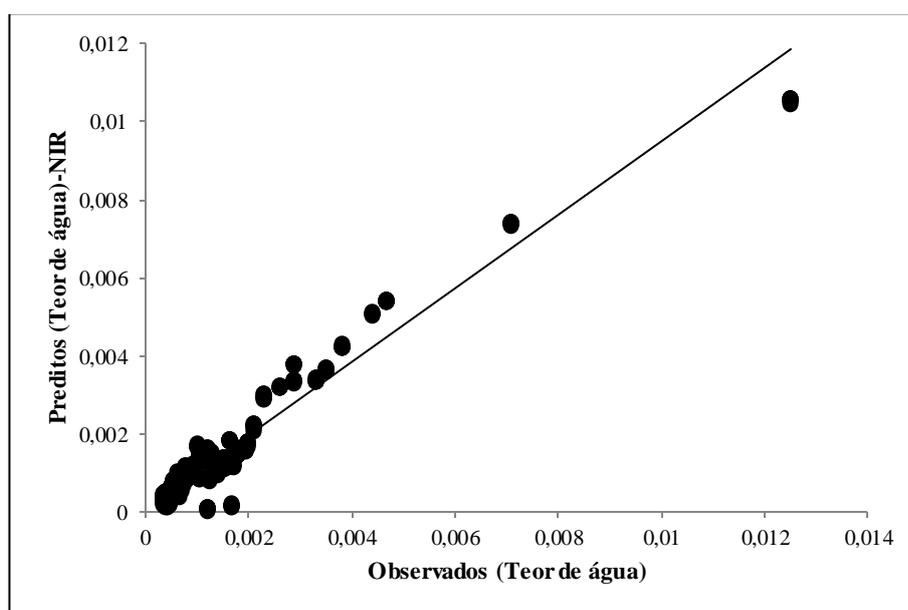


Figura 19: Gráficos dos valores preditos vs. valores observados do sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ na saturação (fração molar da água) envolvendo todas as condições de temperatura (20, 30 e 45°C).

Ao fim dos testes à saturação da água do sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$, obteve-se os dados estatísticos para o sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ abaixo da saturação. O procedimento de aquisição das condições foi o mesmo adotado para o sistema $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$. Os resultados experimentais de teor de água em diferentes pressões para as temperaturas de 30 e 45 °C encontram-se na Tabela 14.

Para fins de comparação, a Figura 20 exhibe os dados de fração molar da água na saturação e abaixo da saturação para o sistema $\text{CO}_2+\text{água}$ a 30°C em toda faixa de pressão estudada.

Tabela 14: Fração molar da água em CO₂ obtidas experimentalmente nas temperaturas de 30 e 45°C em diferentes pressões.

30°C		45°C	
P (bar)	x (H ₂ O)	P(bar)	x (H ₂ O)
5	0,00685	6,3	0,01707
21	0,00159	15	0,00647
35	0,00090	24	0,00399
46	0,00062	38	0,00226
55	0,00048	55	0,00153
61	0,00039	64	0,00118
65	0,00032	69	0,00096
68	0,00026	74	0,00081
69	0,00017	82	0,00062
90	0,00017	92	0,00042
110	0,00015	98	0,00034
130	0,00014	-	-
150	0,00014	-	-
200	0,00014	-	-

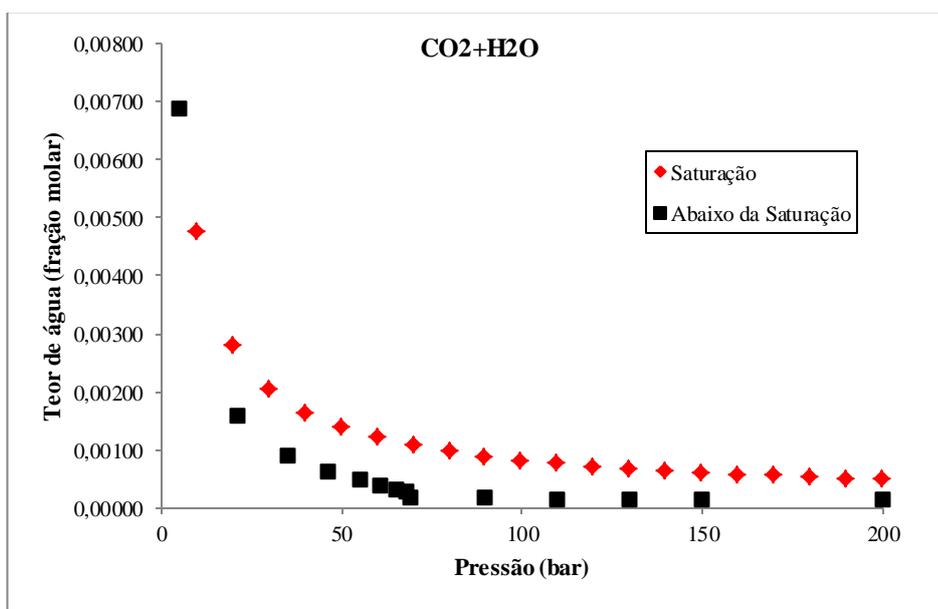


Figura 20: Gráfico comparativo dos dados utilizados para calibração do sistema CO₂+água a 30°C em toda faixa de pressão para os sistemas na saturação e abaixo da saturação.

Na Tabela 15 é apresentado um resumo das informações utilizadas para seleção dos espectros para cada modelo. Assim como na saturação, os espectros dos sistemas abaixo da saturação a 30 e 45°C passaram pelo tratamento de Primeira e Segunda Derivada, respectivamente. Os fatores selecionados para as temperaturas de 30 e 45°C foram 7 e 6, respectivamente, enquadrando-se dentro da faixa de valores esperados.

Tabela 15: Resumo das condições experimentais e tratamentos aplicados no desenvolvimento dos modelos quimiométricos para o sistema CO₂+H₂O em condições abaixo da saturação.

Propriedades	Faixa de pressão (bar)	Espectros Calibração	Espectros Predição	Pré Tratamento	Regiões	Fatores
Teor de água (30°C)	5-200	94	46	Primeira Derivada	7100-6760/ 6400-6130/	7
Teor de água (45°C)	6-98	107	53	Segunda Derivada	5370-5200/ 5145-4780	6

Na Tabela 16 são expressos os valores dos erros nas diferentes etapas envolvidas no ajuste dos modelos quimiométricos e seus respectivos coeficientes de correlação.

Tabela 16: Valores de R², RMSEC, RMSEP, RMSECV e número de fatores para os modelos quimiométricos de teor de água obtidos abaixo da saturação no sistema CO₂+H₂O.

Temperatura (°C)	RMSECV	RMSEC	R ²	RMSEP	R ²
30	0,00110	0,00015	0,9960	0,00015	0,9966
45	0,00275	0,00023	0,9989	0,00027	0,9983

Analisando os erros obtidos ao final da calibração é possível perceber que apresentaram valores relativamente pequenos, indicando boa correlação nos dados tanto na etapa de ajuste do modelo quanto na validação e previsão (Tabela 16). Dessa maneira, fazendo um pequeno comparativo com o sistema na saturação (Tabela 12), os erros apresentados nesta última tabela, principalmente a temperatura de 30°C, exibem valores maiores que os anteriores. Essa característica pode ser atribuída pelo fato do NIR ter maior dificuldade em detectar menores frações molares como as que se encontram abaixo da

saturação, refletindo assim em erros maiores. Apesar disso, todos os coeficientes de correlação (R^2) apresentaram valores próximos a 1.

Os resultados da calibração para este sistema estão apresentados também através dos gráficos de valores preditos versus valores observados (Figura 21). Os gráficos representam linearidade entre os dados fornecidos e os calculados, a maior parte dos pontos toca a linha reta traçada em cada gráfico exibindo assim bons resultados de coeficiente de correlação e erros de calibração, predição e validação cruzada (Tabela 17).

Após desenvolver um modelo para temperatura de 30 °C e outro para 45 °C do sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ abaixo da saturação, foi obtido também um único modelo que envolvia as duas temperaturas para representar o sistema.

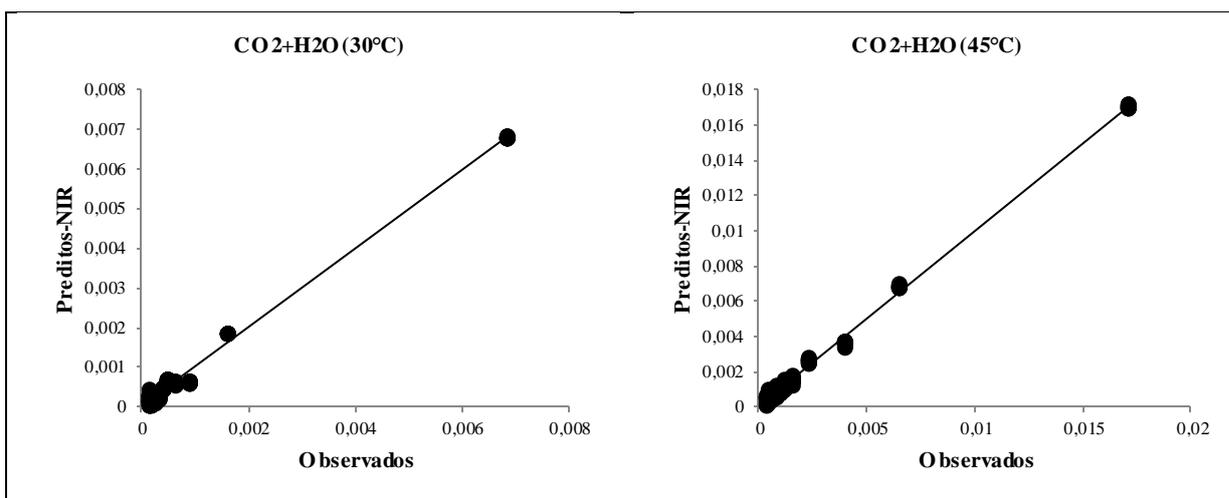


Figura 21: Gráficos dos valores preditos vs. valores observados para frações molares da água (abaixo da saturação) a 30 e 45°C numa faixa de pressão de 5 a 200 bar.

Os espectros selecionados para essa nova calibração foram 1/3 do total para previsão e os demais para calibração. Tais espectros, para esse modelo, não necessitaram de pré-tratamento. Os resultados dos dados estatísticos acerca desse novo modelo são observados na Tabela 17. Além disso, foram expressos também, na Figura 22, o gráfico de preditos vs. observados e o gráfico de número de fatores vs. RMSECV.

Tabela 17: Valores de R^2 , RMSEC, RMSEP, RMSECV e número de fatores para o modelo quimiométrico de teor de água obtido abaixo da saturação para o sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$.

Temperatura (°C)	RMSECV	RMSEC	R^2 Calibração	RMSEP	R^2 Predição	Fatores
30 e 45	0,00228	0,00151	0,884	0,00169	0,8839	5

Fazendo uma comparação entre os dados de erros e coeficientes de correlação obtidos para os sistemas a saturação e abaixo da saturação, observa-se uma diminuição nos valores de R^2 do sistema abaixo da saturação. Uma hipótese que poderia explicar esse fenômeno é a maior complexidade desse sistema em relação à modelagem, uma vez que esse sistema possui uma quantidade bem menor de água que o sistema a saturação. Na Figura 22 pode-se observar linearidade entre os dados fornecidos ao *software* e os dados preditos pelo modelo desenvolvido.

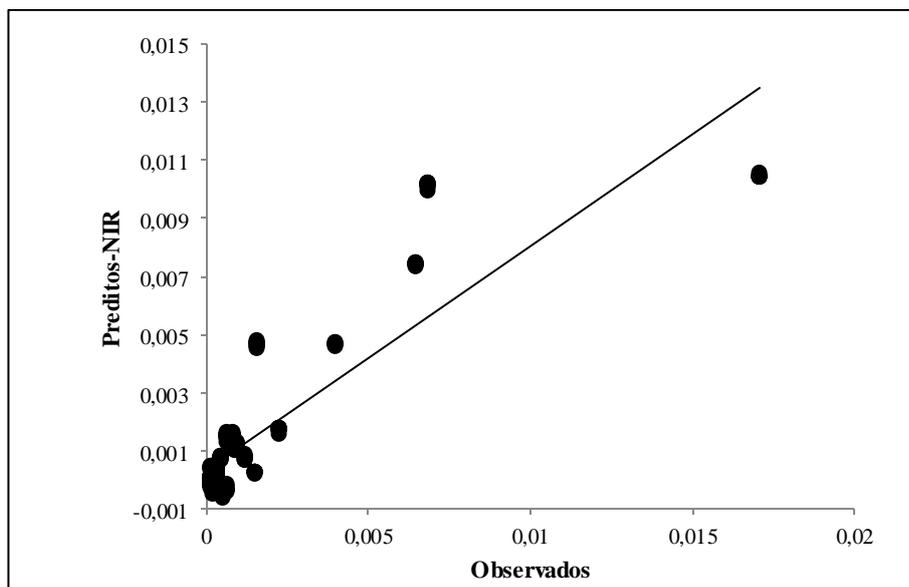


Figura 22: Gráficos dos valores preditos vs. valores observados do sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ abaixo da saturação envolvendo todas as condições de temperatura (30 e 45°C).

Apesar de não possuir uma boa representatividade quanto aos modelos já apresentados, este modelo possui também capacidade de representar esse sistema. E dessa maneira mais uma vez é possível confirmar a eficácia da técnica NIR para sistemas binários a

alta pressão. Além disso, segundo WANG et al. (2013) as medidas espectrais do NIR para H₂O dissolvido no CO₂ demonstra alta sensibilidade, em comparação com a medição do infravermelho médio, mesmo para pequenas concentrações molares como as que foram apresentadas nesse estudo.

4.3 Sistema CH₄ + CO₂ + água

Nesse tópico é apresentado o estudo de um sistema representativo do gás natural formado por metano + dióxido de carbono + água. Primeiramente preparou-se uma mistura equimolar dos gases em uma bomba de seringa. Esse sistema foi estudado na temperatura de 50°C e pressões na faixa de 10 a 200 bar. Os valores de solubilidade da água na mistura em condição de saturação para cada pressão foram retiradas da literatura. Ressalta-se que até o momento apenas um trabalho foi encontrado na literatura (GHAFRI *et al.*, 2014) com dados de solubilidade de água em misturas CO₂+CH₄. Assim como nos sistemas já apresentados foi necessário realizar uma interpolação dos dados (Figura 23) para obter os valores de teor de água em todas as pressões avaliadas (Tabela 18).

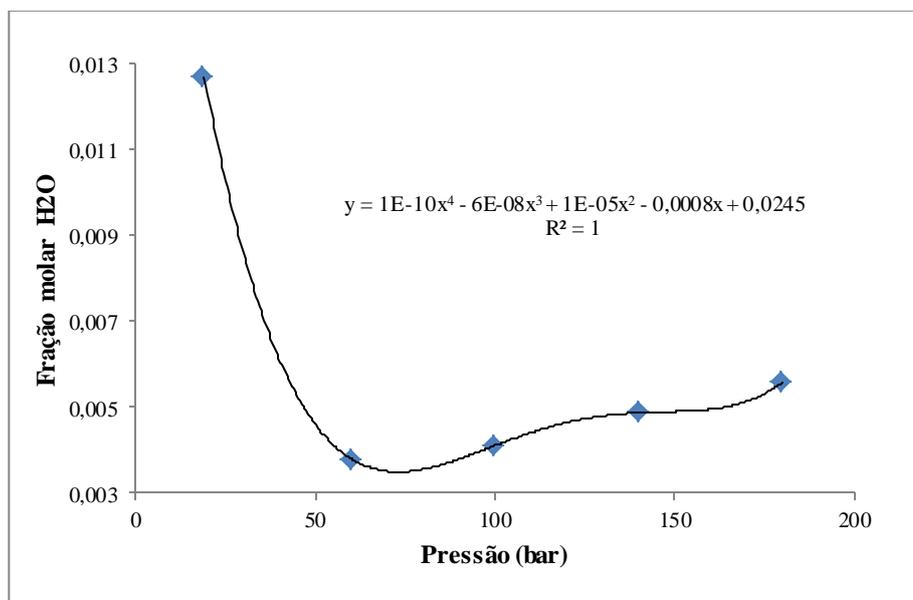


Figura 23: Gráfico com os dados do sistema CH₄+CO₂+ água (a 50°C) utilizados e o modelo ajustado.

Observando a figura percebe-se um fenômeno contrário dos demais sistemas, onde a solubilidade da água diminui com o aumento da pressão na faixa de 10 a 100 bar e depois passa a aumentar. GHAFRI *et al.* (2014) realizaram um estudo experimental e de modelagem para o comportamento de fases de misturas contendo água, metano e CO₂, em várias composições e condições de temperatura e pressão. No trabalho eles concluíram que esse fenômeno deve-se ao fato de haver interações entre o metano e o CO₂ já que a água possui pouca quase nenhuma influência sobre o sistema.

Tabela 18: Solubilidade máxima da água na mistura equimolar de CO₂ e CH₄ em diferentes pressões na temperatura de 50 °C. Os valores identificados com * referem-se aos dados da literatura e os demais valores foram calculados com um modelo polinomial.

P (bar)	Fração Molar H ₂ O
	50°C (GHAFRI <i>et al.</i> , 2014)
10	0,01748
20	0,01267 *
30	0,00858
40	0,00611
50	0,00460
60	0,00378 *
70	0,00351
80	0,00356
90	0,00379
100	0,00411 *
110	0,00441
120	0,00465
130	0,00480
140	0,00487 *
150	0,00490
160	0,00495
170	0,00513
180	0,00556 *
190	0,00642
200	0,00787

Na Figura 24 é exibido os espectros dos sistemas CH₄+H₂O, CO₂+H₂O e CH₄+CO₂+H₂O a 50°C e 200 bar, onde é possível identificar mais claramente os picos do metano, CO₂, e água.

Dos 200 espectros coletados (10 para cada pressão) um terço foi utilizado para previsão (aproximadamente 66 espectros) e os demais para calibração. Eles passaram pelo pré-tratamento da Primeira Derivada. Após a utilização desses dados (Tabela 18) e dos espectros para realizar a calibração no *software* obteve-se estatísticas do modelo (Tabela 19), além de um gráfico de predito versus observados (Figura 25).

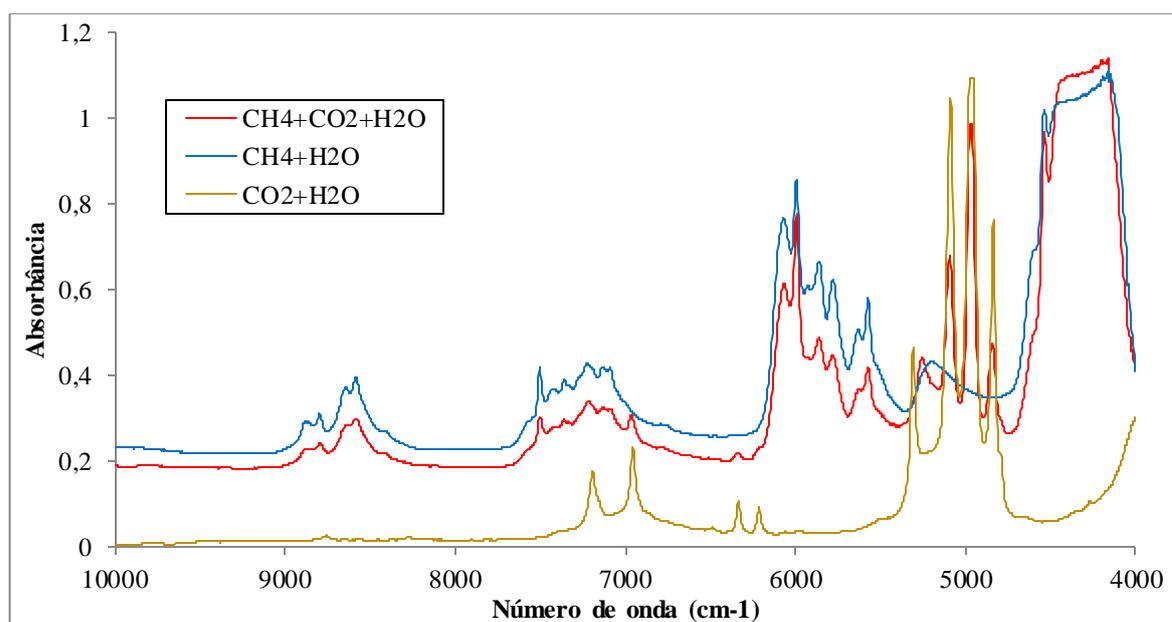


Figura 24: Espectros NIR coletados dos sistemas $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ a 45°C e 200 bar e $\text{CH}_4+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ a 50°C e 200 bar.

Tabela 19: Valores de R^2 , RMSEC, RMSEP, RMSECV e número de fatores para o modelo quimiométrico de teor de água obtido na saturação no sistema $\text{CH}_4+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$.

Temperatura ($^\circ\text{C}$)	RMSEC V	RMSEC	R^2 Calibração	RMSEP	R^2 Predição	Fatores
50	0,0006	0,0003	0,9956	0,000336	0,9954	5

Os erros apresentados exibiram valores relativamente pequenos, indicando mais uma vez a boa correlação para essa calibração, sendo confirmado pelos R^2 que possuem valores superiores a 0,99. Um número razoável de fatores foi observado, seguindo as indicações de BORGES (2011), que indica pouca dificuldade do método em realizar a modelagem.

O aspecto do gráfico da Figura 25 é bastante semelhante aos dos sistemas já apresentados, ou seja, possui uma linearidade entre os valores utilizados para calibração e os calculados pelo modelo. A boa correlação entre esses valores também pode ser observada na Tabela 19 que exibe os valores dos erros, além dos seus coeficientes de correlação para esta temperatura.

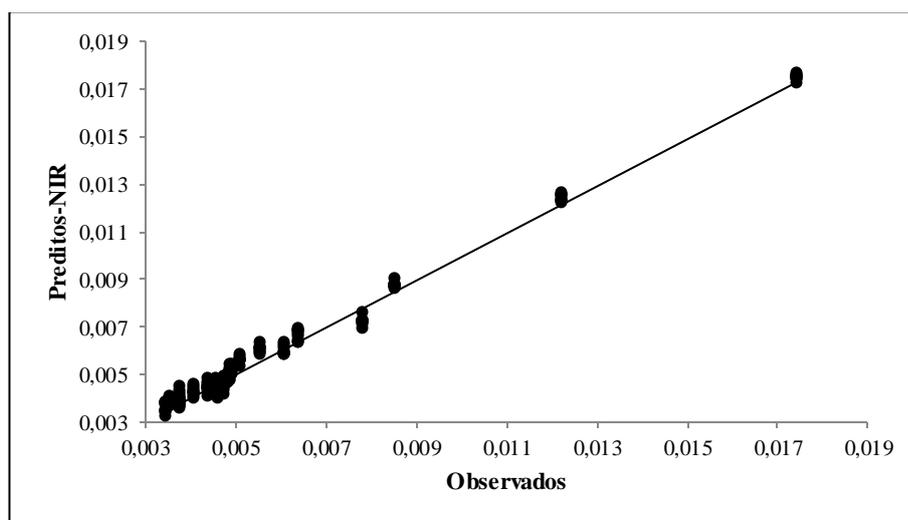


Figura 25: Gráfico dos valores preditos vs. valores observados para frações molares da água na saturação a 50°C numa faixa de pressão de 10 a 200 bar.

Por fim, é possível identificar claramente a ótima capacidade da técnica em monitorar/quantificar sistemas gasosos que possui água saturada em condições de alta pressão. Os dados estatísticos obtidos acerca de cada modelo desenvolvido apresentam boa correlação e por consequência boa representatividade. Contudo, para obter uma maior representatividade de correntes de gás natural seria interessante o desenvolvimento de outros estudos utilizando essa técnica para misturas com novas concentrações ou outras propriedades de metano, CO₂ e água e até mesmo a adição de mais componentes que encontram-se presentes no GN (H₂S, N₂, etc.).

4.4 Densidade da mistura CH₄ + água

A técnica NIR mostrou-se bastante eficiente em prever o teor de água dos sistemas estudados. Além disso, o NIR também apresenta potencial para o monitoramento de outras propriedades do sistema como, por exemplo, densidade. Neste tópico será abordado o estudo acerca da densidade da mistura metano e água na faixa de pressão entre 10 e 200 bar e temperatura de 30°C. Os dados de densidade da mistura utilizados nessa calibração foram obtidos a partir da densidade do metano puro e da água pura em tais condições e estão apresentados na Tabela 20 em mol/L.

A tendência desses dados é proporcional à pressão, ou seja, quanto maior a pressão maior a densidade. Nesse caso, os espectros não necessitaram de pré-tratamento. Da mesma maneira como nos sistema utilizando a fração molar da água, foram selecionados dentre o total dos espectros coletados (200), um terço para previsão e os demais para calibração. Na Tabela 21 estão os resultados de erros, coeficientes de correlação e número de fatores desse modelo.

Tabela 20: Densidade da mistura metano e água em diferentes pressões na temperatura de 30°C.

Pressão (bar)	Densidade da mistura 30°C (mol/L)
10	0,662379
20	0,949885
30	1,336326
40	1,757758
50	2,201065
60	2,661626
70	3,136686
80	3,624112
90	4,121785
100	4,627494
110	5,13854
120	5,65209
130	6,164954
140	6,674165
150	7,176674
160	7,669547
170	8,150555
180	8,617575
190	9,068992
200	9,50389

Tabela 21: Valores de R^2 , RMSEC, RMSEP, RMSECV e número de fatores para os modelos quimiométricos de densidade da mistura do sistema $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$.

Temperatura (°C)	RMSECV	RMSEC	R^2 Calibração	RMSEP	R^2 Predição	Fatores
30	0,07214	0,0539	0,9999	0,0476	0,9998	4

Os erros obtidos são relativamente baixos, além disso, seus coeficientes de correlação apresentam-se com valores acima de 0,99, indicando uma boa correlação deste modelo. O número de fatores (4) indica pouca complexidade da modelagem deste sistema. A Figura 26 apresenta o comportamento do RMSECV em função do número de fatores. Esses ótimos resultados podem ser observados também na Figura 27, onde encontra-se o gráfico de valores de densidade preditos vs. valores de densidade observados.

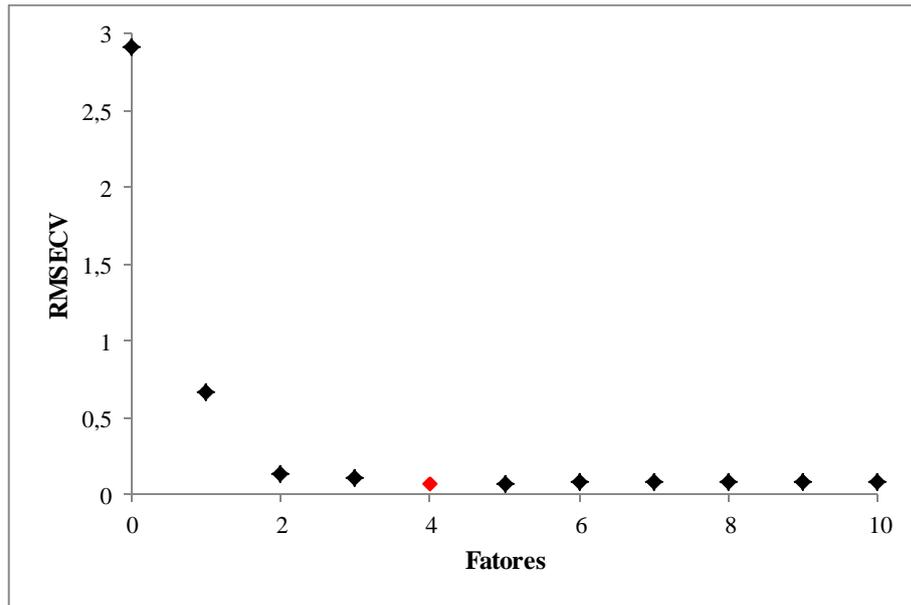


Figura 26: Gráfico do comportamento do RMSECV em função do número de fatores do sistema $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ na saturação (densidade da mistura).

Alguns trabalhos utilizaram também a técnica do NIR juntamente com o método quimiométrico PLS para monitorar propriedades de hidrocarbonetos (metano, propano, etano e butano). TRIOLO *et al.* (2014) encontraram resultados de coeficientes de correlação da calibração para monitorar a densidade do metano, variando a utilização ou não do pré-tratamento, e extraíram valores entre 0,79 e 0,96. Já ROHWEDDER *et al.* (2014) obtiveram valores de R^2 para calibração de 0,99 e 0,98 para predição da densidade do metano numa mistura de hidrocarbonetos. Esses resultados podem ser comparados com o do presente trabalho para comprovar a eficiência da técnica NIR para aplicação no monitoramento de sistemas gasosos.

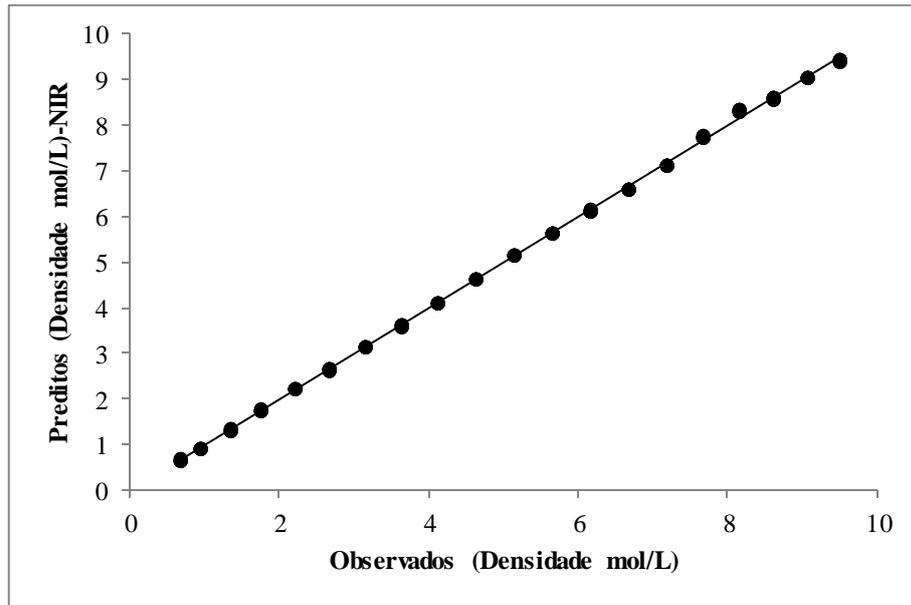


Figura 27: Gráfico dos valores preditos vs. valores observados para densidade da mistura metano+água na condição de saturação a 30°C na faixa de pressão de 10 a 200 bar.

Dentre os gráficos deste tipo já apresentados neste trabalho o da figura acima é o que melhor representa o sistema em relação a densidade da mistura, uma vez que tanto os pontos fornecidos ao NIR para calibração, quanto os pontos obtidos por ele, apresentam-se tocando a reta traçada no gráfico. Deduzindo assim que há pouca ou quase nenhuma diferença entre esses pontos.

Ao fim da avaliação de todos os sistemas estudados é possível perceber que a espectroscopia NIR, juntamente com os modelos quimiométricos, apresentam potencial para serem aplicadas como ferramentas de monitoramento do teor de água em gases e da densidade dessas misturas em condições de altas pressões e em diferentes temperaturas.

Capítulo 5

5. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvida uma ferramenta para realizar o monitoramento de teor de água e densidade de correntes gasosas representativas do gás natural, tanto em condições de saturação quanto abaixo da saturação em pressões de até 200 bar. Para tanto, empregou-se a técnica de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR) juntamente com um modelo quimiométrico (PLS) para avaliar três sistemas ($\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$, $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CH}_4+\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$) presentes na cadeia produtiva do gás natural.

As condições estudadas foram nas temperaturas de 20, 30, 45 e 50°C na faixa de pressão de 5 a 200 bar. Nas misturas binárias a fração molar da água, em todas as condições, obteve o comportamento similar, onde à medida que se aumenta pressão ocorre um decréscimo na fração molar da água na fase gasosa. Já para temperatura o efeito é inverso, ou seja, a medida que aumenta a temperatura aumenta-se a fração molar da água.

Nos espectros do sistema $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ na saturação não houve nenhuma necessidade de tratamento nas temperaturas estudadas, já abaixo da saturação apenas a temperatura de 30°C precisou do tratamento dos espectros utilizando a Segunda Derivada. Já os espectros do sistema $\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$ na saturação na temperatura de 45°C passou pelo pré-tratamento da Segunda Derivada, e abaixo da saturação 30 e 45°C necessitaram da Primeira e Segunda Derivada, respectivamente. Isso é um indicativo de que o sistema $\text{CH}_4+\text{H}_2\text{O}$ possui menos ruídos e mais facilidade para realizar a análise quimiométrica.

Com relação à etapa de ajustes e validação dos modelos empregando o PLS em todos sistemas estudados através de valores dos erros da calibração, erros da previsão, erros da validação cruzada, número de fatores além dos respectivos coeficientes de correlação de cada erro por temperatura foi possível observar a eficiência da técnica aplicada.

Para o sistema metano+água na saturação, os erros médios da calibração (fração molar da água) foram de 0.000022, 0.000020 e 0.000035 e R^2 maiores que 0.99, para 20, 30 e 45°C, respectivamente. Para calibração da densidade da mistura a 30 °C (saturação), o erro encontrado foi de 0,00328 e R^2 0.9997. Abaixo da saturação (fração molar da água) os valores dos erros da calibração foram de 0.000015 e 0.000035 (30 e 45°C, respectivamente) com R^2

superiores a 0.99. No sistema CO₂ e água na saturação, os erros da calibração para as temperaturas de 20, 30 e 45°C foram, respectivamente, de 0.000033, 0.000064 e 0.00012 apresentando R² maiores que 0.99. Já abaixo da saturação os valores também foram relativamente baixos, sendo 0.00015 para 30°C e 0.00023 a 45°C, tais erros apresentaram R² de 0.996 e 0.9989, respectivamente.

Calibrações para os sistemas metano+água e CO₂+água à saturação envolvendo todas as temperaturas foram desenvolvidas, assim como nos sistemas abaixo da saturação. A partir delas foi possível comprovar a eficiência da técnica, mesmo os valores de seus erros apresentaram-se pouco inferiores comparados às calibrações obtidas para cada temperatura de estudo. Uma vez que a calibração do sistema metano+água, na saturação e abaixo da saturação apresentaram valores de erros relativamente baixos com R² de aproximadamente 0.98 e 0.99, respectivamente. No sistema CO₂+água, também na saturação e abaixo dela, os valores dos erros foram baixos e os R² encontrados foram de 0.97 e 0.8, respectivamente. Tais valores indicam que o modelo apresenta uma boa representatividade, uma vez que os valores de R² se aproximaram de 1.

Portanto, pode-se concluir que a técnica de espectroscopia (NIR) apresenta-se como uma boa alternativa para identificar pequenas frações molares de água contida em correntes de gás natural, mesmo em condições abaixo da saturação e em pressões elevadas (até 200 bar). Além disso, a técnica desenvolvida mostrou-se eficiente também para o monitoramento da densidade das correntes gasosas (saturadas ou não com água). Sendo assim esse método apresenta potencial para ser utilizado no estudo de outras correntes gasosas contendo água, ou para aplicação na indústria visando, por exemplo, a otimização de processos de desidratação de gás natural.

5.1 Sugestões de trabalhos futuros

- Ampliar as condições de temperatura e pressão de estudo dos sistemas já desenvolvidos;
- Monitorar o teor de água no sistema ternário variando a composição de metano e CO₂ e a novas condições de temperatura;
- Identificar novas propriedades ou novos sistemas, como composição de H₂S, N₂, etc;
- Aplicar essa metodologia para acompanhamento de um processo de desidratação de gás natural através da adsorção a alta pressão utilizando peneiras moleculares.

Capítulo 6

6. REFERÊNCIAS

- ABBAS, O.; REBUFA, C.; DUPUY, N.; PERMANYER, A.; KISTER, J. PLS Regression on Spectroscopic Data for the Prediction of Crude Oil Quality: API Gravity and Aliphatic/aromatic Ratio. *Fuel*, 98, p. 5-14, 2012.
- AMBRÓSIO, A. A. P. G. O. **Análise De Desempenho De Desidratação De Gás Natural Por Adsorção Em Peneiras Moleculares**. Dissertação de Mestrado. Pós-graduação em tecnologia de processos químicos e bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2014.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Boletim mensal de produção de petróleo e gás natural. Brasília, DF: ANP, set. 2015.
- ARAÚJO, A. M. **Monitoramento de Processos em Tempo Real Via Espectrofotometria no infravermelho Próximo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, Brasil, 2007.
- BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A. CAPÍTULO V: Métodos de Remoção de Cromo de Águas Residuais-Métodos de Adsorção. Departamento de Engenharia Química Maringá, Maringá-PR, v.2, 2004.
- BENTHER, J. D.; ARAÚJO, F. Y.; SPHAIER, L. A. Análise transiente da desidratação de metano por adsorção física. *VI Congresso Nacional De Engenharia Mecânica*, Campina Grande, PB, 2010.
- BIDART, A.M. F.; MELO, D. C.; PASSARELLI, F. M.; NASCIMENTO, J. F.; SILVA, J. P.; ANDRADE, L. D. S.; PEREIRA, L. S.; TAPAJOS, L. R.; GRAVA, W. M. Challenges in Offshore Natural Gas Processing. Petrobras. *Offshore Technology Conference Brasil* held in Rio de Janeiro, Brasil, 2015.
- BORGES, G. R. **Desenvolvimento de metodologia para avaliação em tempo real de distribuição de tamanho de gota e teor de água de emulsões de petróleo sob pressão**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos), Universidade Tiradentes. Aracaju, SE, 2011.

- BORGES, G. R. **Desenvolvimento de metodologia para estudo do comportamento de fases em altas pressões de sistemas contendo petróleo e CO₂**. Tese de Doutorado, Pós-Graduação em Engenharia de Processos/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2014.
- BORGES, G. R.; FARIAS, G. B.; BRAZ, T. M.; SANTOS, L. M.; AMARAL, M. J.; FORTUNY, M.; FRANCESCHI, E.; DARIVA, C.; SANTOS, A. F. Use of near infrared for evaluation of droplet size distribution and water content in water-in-crude oil emulsions in pressurized pipeline. *Fuel*, 147, p. 43-52, 2015.
- BORIN, A. **Aplicação de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no Controle de Qualidade de Lubrificantes**. Dissertação de Mestrado, UNICAMP, São Paulo, SP, Brasil, 2003.
- BRASIL, N. I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. **Processamento de petróleo e gás**, 2^a ed., Rio de Janeiro, RJ, Brasil, Editora LTC, 2014.
- BRUSAMARELLO, C. Z.; SANTOS, L. M.; AMARAL, M.; BARRA, G. M. O.; FORTUNY, M.; SANTOS, A. F.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Monitoring pyrrol polymerization using on-line conductivity measurements and neural networks. *Macromolecular Symposia*, 333, p. 113 – 121, 2013.
- CAI, C. B. ; YANG, H. W. ; WANG, B.; TAO, Y. Y.; WEN, M. Q.; XU, L. Using near-infrared process analysis to study gas–solid adsorption process as well as its data treatment based on artificial neural network and partial least squares. *Vibrational Spectroscopy*, v. 56, p. 202–209, 2011.
- CAI, C.; XUC, L.; ZHONG, W.; TAO, Y.; WANG, B.; YANG, H.; WEN, M. Studying a gas–solid multi-component adsorption process with near-infrared process analytical technique: Experimental setup, chemometrics, adsorption kinetics and mechanism. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, v. 144, p. 80–86, 2015.
- CHAPOY, A.; BURGASS, R.; TERRIGEOL, A.; COQUELET, C. Water Content of CO₂ rich Mixtures: Measurements and Modeling using the Cubic-Plus-Association Equation of State. *Journal of Natural Gas Engineering*, v. 13, p. 85-97, 2016.
- CHAPOY, A.; COQUELET, C.; RICHON, D. Solubility measurement and modeling of water in the gas phase of the methane/water binary system at temperatures from 283.08 to 318.12K and pressures up to 34.5MPa. *Fluid Phase Equilibria*, v. 214, p. 101–117, 2003.

- CHARIN, R. M.; NELE, M.; TAVARES, F. W. Transitional Phase Inversion of Emulsions Monitored by in Situ Near-Infrared Spectroscopy. *Journal of Surfaces and Colloids*, v. 29, p. 5995–6003, 2013.
- CHICOMA, D.L.; SAYER, C.; GIUDICI, R. In-Line Monitoring of Particle Size during Emulsion Polymerization under Different Operational Conditions using NIR Spectroscopy. *Macromol. React. Eng.*, 5, 150–162, 2011.
- COAN, C. R.; KING, A. D. Solubility of Water in Compressed Carbon Dioxide, Nitrous Oxide, and Ethane. Evidence for Hydration of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide in the Gas Phase. *Journal of the American Chemical Society*, p. 1857-1862, 1971.
- COELHO, A. M. **Simulação e Otimização dos processos de adoçamento e desidratação de gás natural e de refinaria.** Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química/UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 2007.
- COLMÁN, M. M. E.; CHICOMA, D. L.; GIUDICI, R.; ARAÚJO, P. H. H.; SAYER, C. Acrylamide inverse miniemulsion polymerization: in situ, real-time monitoring using NIR spectroscopy. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 31, p. 925–933, 2014.
- DANTAS, H. V.; BARBOSA, M. F.; NASCIMENTO, E. C. L.; MOREIRA, P. N. T.; GALVÃO, R. K. H.; ARAÚJO, M. C.U. Screening analysis of natural gas with respect to methane content by near-infrared spectrometry. *Microchemical Journal*, v. 114, p. 210–215, 2014.
- FERREIRA, M. M.C; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S. VOLPE, P. L. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. *Química Nova*, v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.
- FERREIRA, R. S. **Desenvolvimento de materiais poliméricos uretânicos para purificação de gás natural: remoção de mercúrio e compostos à base de enxofre.** Dissertação de mestrado. Programa de Pós-graduação em Química, UFPR, Curitiba, PR, 2006.
- FIGLIORINI, M.; HEDLUND, K. F. S.; GRAEPIN, C.; SILVA, T. C. N.; AZEVEDO, F. C. G.; KEMERICH, P. D. C. Gás natural: potencialidades de utilização no Brasil. *Electronic Journal Of Management, Education And Environmental Technology (Reget)*, v. 10, n. 10, p. 2251-2265, 2013.
- FOLAS, G. K.; FROYNA, E. W.; LOVLAND, J.; KONTOGEOGRIS, G. M.; SOLBRAA, E. Data and prediction of water content of high pressure nitrogen, methane and natural gas. *Fluid Phase Equilibria*, v. 252, p. 162–174, 2007.

- FOLTRAN, S.; VOSPER, M. E.; SULEIMAN, N. B.; WRIGLESWORTH, A.; KE, J.; DRAGE, T. C.; POLIAKOFF, M.; GEORGE, M. W. Understanding the solubility of water in carbon capture and storage mixtures: An FTIR spectroscopic study of H₂O + CO₂ + N₂ ternary mixtures. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, v. 35, p. 131-137, 2015.
- FUHRMANN, G. L. **Análise dos novos condicionantes da oferta nacional de gás natural e a demanda termelétrica no próximo decênio.** Dissertação de mestrado, Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, RJ, 2016.
- GANDHIDASAN, P.; AL-FARAYEDHI, A. A.; MUBARAK, A. A. Dehydration of natural gas using solid desiccants. *Energy*, v. 26, p. 855–868, 2001.
- GAO, X.; H. FAN, TENG HUANG, XIA WANG, JIAN BAO, XIAOYUN LI, WEI HUANG, WEIJUN ZHANG. Natural gas pipeline leak detector based on NIR diode laser absorption spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part*, v. 65, p. 133–138, 2006.
- GHIASI, M. M.; BAHADORI, A.; ZENDEHBOUDI, S.; CHATZIS, I. Rigorous models to optimise stripping gas rate in natural gas dehydration units. *Fuel*, v. 140, p. 421–428, 2015.
- GRACIAS, A. C.; LOURENÇO, S. R. Aplicação de um modelo matemático na simulação da produção e importação de gás natural no Brasil até 2017. *Revista Produção Online*, v.10, n.3, p. 698-717, 2010.
- INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). Key World Energy Statistics. 2009
- JACKSON, K.; BOWMAN, L. E.; FULTON, J. L. Water solubility measurements in supercritical fluids and high-pressure liquids using near-infrared spectroscopy. *Analytical Chemistry*, v. 67, p. 2368–2372, 1995.
- LI, X.; LIANG, J.; LIN, S.; ZIMIN, Y.; ZHANG, Y.; UEDA, T. NIR Spectrum Analysis of Natural Gas Based on Hollow-Core Photonic Bandgap Fiber. *Ieee Sensors Journal*, v. 12, p. 2362 – 2367, 2012.
- LIN, H.; THOMPSON, S. M.; MARTIN, A. S.; WIJMANS, J. G.; AMO, K. D.; LOKHANDWALA, K. A.; MERKEL, T. C. Dehydration of natural gas using membranes. Part I: Composite membranes. *Journal of Membrane Science*, v. 413-414, p. 70-81, 2012.

- LIU, Y.; CAI, W.; SHAO, X. Linear model correction: A method for transferring a near-infrared multivariate calibration model without standard samples. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 169, p. 197-201, 2016.
- LORENTZ, L. A.; GODWAY, M.; RODRIGUEZ, V.G. O Mercado de Gás Natural e a Geopolítica Russa. *NOVAS FRONTEIRAS: Revista Acadêmica de Relações Internacionais da ESPM-Sul*, v.3, n.1, 2016.
- LORING, J. S.; BACON, D. H.; SPRINGER, R. D.; ANDERKO, A.; GOPINATH, S.; YONKOFSKI, C. M.; THOMPSON, C. J.; MCGRAIL, B. P.; ROSSO, K. M.; SCHAEF, H. T. Water Solubility at Saturation for CO₂-CH₄ Mixtures at 323.2 K and 9.000 Mpa. *Journal Chemical Engineering Data*, v. 62, p. 1608-1614, 2017.
- LU, W.; MA, C.; LI, Z.; ZHANG, J.; HUANG, Y.; HUANG, Q.; CHEN, T. A water-soluble near-infrared (NIR) fluorescence activation probe for efficient detection of dissolved carbon dioxide. *Sensors and Actuators B*, v. 246, p. 631-637, 2017.
- MME. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis. Departamento de Gás Natural. Boletim Mensal de Acompanhamento da Indústria de Gás Natural. Edição nº 120. Fevereiro de 2017.
- MOHAKTAB, S.; POE, W. A.; MAK, J. Y. Handbook of Natural Gas Transmission and Processing. *Principles and Practices*, 3^a ed., p. 223-263, 2015.
- MOHAMMADI, A. H.; CHAPOY, A.; RICHON, D.; TOHIDI, B. Experimental Measurement and Thermodynamic Modeling of Water Content in Methane and Ethane Systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 43, p. 7148-7162, 2004.
- MOREIRA, M. A.; RIBEIRO, A. M.; FERREIRA, A. F. P.; RODRIGUES, A. E. Cryogenic pressure temperature swing adsorption process for natural gas upgrade. *Separation and Purification Technology*, v. 173, p. 339-356, 2017.
- MOROS, J.; GARRIGUES, S.; GUARDIA, M. Vibrational spectroscopy provides a green tool for multi-component analysis. *Trends in Analytical Chemistry*, v.29, n. 7, p. 578-59, 2010.
- NIST - National Institute of Standards and Technology. **Propriedades termofísicas de sistemas fluidos**. Disponível em: < <https://webbook.nist.gov/chemistry/fluid/> > Acesso em 5 de dezembro de 2017.

- NÓBREGA, G. A. S. **Determinação do teor de umidade do gás natural usando um dispositivo com adsorção.** Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, 2001.
- ONO, L. K. Reprodução da experiência: interferômetro de michelson. Instituto de Física da USP - Introdução à Óptica, 2004.
- PLSplus IQ, Thermo electron corporation, 2004.
- PRAÇA, E. R. **Distribuição de gás natural no Brasil: um enfoque crítico e de minimização de custos.** Dissertação de Mestrado, Pós-graduação em Ciências, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2003.
- QAZVINI, O. T.; FATEMI, S. Modeling and simulation pressure-temperature swing adsorption process to remove mercaptan from humid natural gas; a commercial case study, *Separation and Purification Technology*, v. 139, p. 88-103, 2015.
- RIGBY, M.; PRAUSNITZ, J. M. Solubility of Water in Compressed Nitrogen, Argon, and Methane. *The Journal of Physical Chemistry*, v. 72, p. 330-334, 1967.
- RIGOLIN, P. H. C. **Avaliação global dos modos energéticos de transporte do gás natural inclusive como energia secundária.** Programa Interunidades de Pós Graduação em Energia, USP, São Paulo, SP, Brasil, 2007.
- ROHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI, A. C.; FORTES, P. R.; RAIMUNDO, I. M.; JR; WILKB, A.; MIZAIKOFFB, B. iHWG-mNIR: a miniaturised near-infrared gas sensor based on substrate-integrated hollow waveguides coupled to a micro-NIRspectrophotometer. *Royal Society of Chemistry*, v. 139, p. 3572–3576, 2014.
- ROHWEDDER, J. J. R.; PASQUINI, C.; FORTES, P. R.; RAIMUNDO, I. M.; WILK, A.; MIZAIKOFF, B. iHWG-mNIR: a miniaturised near-infrared gas sensor based on substrate-integrated hollow waveguides coupled to a micro-NIR-spectrophotometer. *The Royal Society of Chemistry*, v. 139, p. 3572–3576, 2014.
- ROSA, L. C. **Estudo de viabilidade econômica das formas de aproveitamento do gás natural.** Dissertação de Mestrado, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.
- SANTOS, G. W. A. et al. Financiamento do ciclo operacional no setor de distribuição de gás natural canalizado do nordeste brasileiro. *Exacta – EP*, São Paulo, v. 14, n. 3, p. 367-383, 2016.

- SANTOS, M. G. R. S.; CORREIA, L. M. S.; MEDEIROS, J. L.; ARAÚJO, O. Q. F. Natural gas dehydration by molecular sieve in offshore plants: Impact of increasing carbon dioxide content. *Energy Conversion and Management*, In Press, Corrected Proof, 2017.
- SCAFI, S. H. F.; PASQUINI, C. Real Time Monitoring of the Distillation by Near Infrared Spectroscopy. *Anal. Chem.*, v. 5, p. 2270-2275, 2003.
- SEADER, J. D.; HENLEY, E. J. **Separation Process Principles**. John Wiley & Sons, Inc. 2ª edição. United States of America, 2006.
- SHAO, W.; LI, Y.; DIAO, S.; JIANG, J.; DONG, R. Rapid classification of Chinese quince (*Chaenomeles speciosa* Nakai) fruit provenance by near-infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 409, p. 115–120, 2016.
- SHIRAZIAN, S.; ASHRAFIZADEH, N. S. LTA and Ion-Exchanged LTA Zeolite Membranes for Dehydration of Natural Gas. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 22, p. 132–137, 2015.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de análise instrumental**. 5ª ed, Bookman, 2002.
- SOBRINHO, J. C.; DECHECHI, E. C.; MACHADO, D. B.; OLIVEIRA, T. M. S. Use of the natural gas as power plant in the heating of air aiming at the thermal comfort in aviary. *Revista Acadêmica: ciências agrárias e ambientais*, Curitiba, v.1, n.3, p. 25-32, 2003.
- STANDEKER, S.; NOVAK, Z.; KNEZ, Z. Removal of BTEX vapours from waste gas streams using silica aerogels of different hydrophobicity. *Journal of hazardous materials*, v. 165, n. 1, p. 1114-1118, 2009.
- THOMAS, J.E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2004.
- TOMREN, A. L.; BARTH, T. Comparison of Partial Least Squares Calibration Models of Viscosity, Acid Number and Asphaltene Content in Petroleum, Based on GC and IR Data. *Fuel*, 120, p. 8-21, 2014.
- TRIOLO, J. M.; WARD, A. L. J.; PEDERSEN, L.; LØKKE, M. M.; QU, H.; SOMMER, S. G. Near Infrared Reflectance Spectroscopy (NIRS) for rapid determination of biochemical methane potential of plant biomass. *Applied Energy*, v. 116, p. 52-57, 2014.

- VIEIRA, P. L., GARCIA, C. B., GUIMARÃES H., B., TORRES, E. A., PEREIRA, O. L. S. Gás natural: benefícios ambientais no Estado da Bahia. *Salvador: Solisluna Design e Editora*, 132 p., 2005.
- WANG, C.; ZHAO, N.; FANG, L.; ZHANG, T.; FENG, Y. Void fraction measurement using NIR technology for horizontal wet-gas annular flow. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 76, p. 98–108, 2016.
- WICHERT, G.C., WICHERT, E. New charts provide accurate estimations for water content of sour natural gas. *Oil Gas Journal*, v. 101, p. 64–66, 2003.
- YARRISON, M.; COX, K. R.; CHAPMAN, W. G. Measurement and Modeling of the Solubility of Water in Supercritical Methane and Ethane from 310 to 477 K and Pressures from 3.4 to 110 MPa. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 45, p. 6770-6777, 2006.