



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA  
QUÍMICA



# Uma nova sistemática para análise de enxofre em diesel baseada em fluorescência

*Autor: Carine de Vasconcelos Alves*

*Orientador: Prof. Dr. Jorge O. Trierweiler*

*Coorientadores: Dra. Luciane Trierweiler*

*Prof. Dr. Luiz Antonio Rezende Muniz*

Porto Alegre, julho de 2012.

## Sumário

Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Óleo diesel	3
2.2 Técnicas analíticas para determinação de enxofre no diesel	5
2.2.1 Método ASTM D-4294	5
2.2.2 Método ASTM D-5453	5
2.2.3 Método ASTM D-7039	6
2.3 Espectrofluorescência	6
2.4 Quimiometria	11
3 Materiais e Métodos	14
3.1 Materiais	14
3.2 Métodos convencionais	15
3.3 Método proposto	16
3.3.1 Definição dos comprimentos de onda de Ex/Em	17
3.4 Tratamento Quimiométrico dos dados	19
4 Resultados e Discussões	20
4.1 Utilização do suporte nas análises de espectrofluorescência	20
4.2 Análises através dos métodos convencionais	20
4.3 Método proposto: Espectrofluorescência	21
4.3.1 Região 1	21
4.3.2 Região 2	25
4.4 Correlação entre HPA's e Enxofre	28
4.5 Validação do modelo para análise de HPA's	29
4.6 Validação do modelo para a análise de aromáticos totais	32
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	35
Referências	36
Apêndice 1: Espectros para as Regiões 1 e 2	38
Apêndice 2: Erros de predição para Enxofre - Região 1	39
Apêndice 3: Erros de predição para Enxofre - Região 2	41
Apêndice 4 : Erros de predição para Enxofre - HDT e S50	43

---

Apêndice 5: Correlação entre Enxofre e Aromáticos Totais	45
Apêndice 6: Modelos para análise de HPA's - Região 2	46
Apêndice 7: Erros de predição para HPA's – HDT e S50	47
Apêndice 8: Modelos para análise de Aromáticos Totais	49
Apêndice 9: Erros de predição para Aromáticos – HDT e S50	51
Anexo 1: Especificações para óleo diesel S50, S500 e S1800.	53

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado força de vontade, disciplina e determinação para chegar até aqui. Caminho este que não é fácil, quando é necessário trabalhar e estudar ao mesmo tempo.

Aos meus pais, que são os principais responsáveis por esta conquista, pois me ensinaram desde cedo a importância do estudo para o crescimento pessoal e profissional. A toda minha família e amigos, pelos momentos que estive ausente, porque estava estudando.

Ao meu marido, Daniel, por sua companhia, paciência e carinho, dando apoio e incentivo em todas as horas.

Agradeço também ao ensino superior de qualidade oferecido pela UFRGS, com seus professores excelentes e que fazem seu trabalho com muita dedicação e esforço. Especialmente ao meu professor orientador, Jorge, que me proporcionou o desafio de realizar este trabalho, aos coorientadores Luiz e principalmente a Luciane, por estar sempre disposta a me ensinar e orientar neste trabalho.

Enfim, agradeço a todos que de uma maneira ou outra, me ajudaram a alcançar mais este objetivo.

## Resumo

Com o apelo crescente pela melhoria da qualidade do ar, as legislações ambientais têm estabelecido metas que contemplam restrições mais rígidas para vários poluentes veiculares, tais como o enxofre. Tais restrições repercutem diretamente na evolução tecnológica, exigindo métodos de controle mais rápidos e eficazes, como os analisadores em linha. Neste trabalho é proposta uma nova sistemática para análise de enxofre em diesel baseada em fluorescência com utilização de fibra ótica, uma técnica que vem ganhando importância por sua simplicidade, rapidez e baixo custo. Amostras que compõem o óleo diesel de diferentes correntes do processo de uma empresa petroquímica foram utilizadas para ajuste de modelos quimiométricos e para a predição dos estados deste sistema, através da procura de pares restritos de comprimentos de onda de excitação/emissão. Pela análise dos espectros, foram percebidas duas regiões de fluorescência, denominadas Região 1, com comprimentos de onda de excitação variando de 270 a 510nm e de emissão variando de 310 a 600nm e a Região 2, com comprimentos de onda de excitação variando de 300 a 450nm e de emissão variando entre 600 a 850 nm. O par Ex474/Em594 para a Região 1, foi o que melhor se ajustou ao modelo, apresentando erros de predição de 0,7 a 15,3%. Como apenas os vinte primeiros pares de fluorescência que melhor representavam as variáveis de estado foram analisados, mais buscas podem ser realizadas para encontrar um par com menores erros. Também se verificou uma boa correlação entre os resultados de Enxofre e Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's), assim como para Aromáticos Totais. Para tanto, foi realizada a validação do modelo também para estas duas análises. Observou-se que a predição para HPA's apresentou erros mais elevados que para a análise de enxofre e não foi possível encontrar um par restrito de comprimento de onda. Para Aromáticos Totais, no entanto, os resultados foram muito satisfatórios, com 79% dos resultados das amostras da predição com erros inferiores a 10%. Assim sendo, os pares que poderiam ser utilizados para construção de um analisador em linha para a análise de Aromáticos Totais são: Ex484/Em596, Ex488/Em594, Ex492/Em600, Ex432/Em594, Ex478/Em592, Ex474/Em592 e Ex486/Em590. Diante da complexidade das amostras de óleo diesel é necessário avaliar mais amostras, de diferentes origens, a fim de encontrar melhores resultados para a análise de enxofre.

**Palavras-Chaves:** Aromáticos, enxofre, fluorescência, HPA's, óleo diesel.

## Lista de Figuras

Figura 2.1 – Esquema básico de produção de óleo diesel. Fonte: Gomes (2009). .....	3
Figura 2.2 - Vendas nacionais de derivados de petróleo pelas distribuidoras. Fonte: adaptado de: <a href="http://www.anp.gov.br/?pg57890">www.anp.gov.br/?pg57890</a> . .....	4
Figura 2.3 - Esquema do analisador MWDXRF. Fonte: ASTM D-7039. ....	6
Figura 2.4 – Diagrama de Jablonski. Fonte: Lakowicz (2006). .....	7
Figura 2.5 - Espectros de absorção e emissão de fluorescência de perileno e quinina. Fonte: Lakowicz (2006). .....	8
Figura 2.6 - Espectros de emissão molecular obtidos de forma sincronizada utilizando $\Delta\lambda$ de 40 nm. Fonte: Corgozinho (2009). .....	9
Figura 2.7 – Esquema de um espectrofluorômetro. Fonte: Skoog <i>et al.</i> (2002). .....	11
Figura 3.1 – (a) LABX-3000. (b) Preparo do filme. ....	15
Figura 3.2 – Equipamento Sindie/XOS. ....	15
Figura 3.3 – Equipamento HPLC. ....	16
Figura 3.4 – Espectrofluorômetro FluoroMax-4. ....	16
Figura 3.5 - (a) Suporte com tampa rosqueável. (b) Frasco de 10 mL com solução de rodamina B 40 ppm. ....	17
Figura 3.6 – Espectro de fluorescência 2D de um padrão de 0,5% S. ....	18
Figura 3.7 – Espectro para a Região 1. ....	18
Figura 3.8 – Espectro para a Região 2. ....	18
Figura 4.1 - Comparativo entre a medida com a cubeta de quartzo e o suporte com frasco de vidro utilizando a fibra ótica. ....	20
Figura 4.2 - Modelos com um par para a Região 1. ....	22
Figura 4.3 - Coeficientes de determinação para a Região 1 – um par. ....	22
Figura 4.4 - Modelos com dois pares para a Região 1. ....	23
Figura 4.5 - Comparação entre os modelos para a Região 1. ....	23
Figura 4.6 - Validação do modelo para a Região 1 com um par de Ex/Em. ....	24
Figura 4.7 - Validação do modelo para a Região 1 com dois pares de Ex/Em. ....	25
Figura 4.8 - Modelos com um par para a Região 2. ....	25
Figura 4.9 - Modelos com dois pares para a Região 2. ....	26
Figura 4.10 - Comparação entre os modelos para a Região 2. ....	26
Figura 4.11 - Validação do modelo para a Região 2 com um par de Ex/Em. ....	27
Figura 4.12 - Validação do modelo para a Região 2 com dois pares de Ex/Em. ....	27
Figura 4.13 - Correlação HPA X S para correntes provenientes da destilação. ....	28
Figura 4.14 - Correlação HPA X S para correntes provenientes da destilação atmosférica. ....	28
Figura 4.15 - Correlação HPA X S para correntes provenientes da destilação e HDT. ....	29

---

Figura 4.16 – HPA: Modelos com um par para a Região 1.....	30
Figura 4.17 - HPA: Modelos com dois pares para a Região 1.....	30
Figura 4.18 - Validação do modelo para HPA para Região 1 com um par de Ex/Em. ....	31
Figura 4.19 - Validação do modelo para HPA para Região 1 com dois pares de Ex/Em. ....	31
Figura 4.20 - Validação do modelo para HPA para Região 2 com um par de Ex/Em.....	31
Figura 4.21 - Validação do modelo para HPA para Região 2 com dois pares de Ex/Em. ....	32
Figura 4.22 - Validação do modelo para aromáticos para a Região 1 com um par de Ex/Em. .....	33
Figura 4.23 - Validação do modelo para aromáticos para a Região 1 com dois pares de Ex/Em.....	33
Figura 4.24 - Validação do modelo para aromáticos para a Região 2 com um par de Ex/Em. .....	33
Figura 4.25 - Validação do modelo para aromáticos para a Região 2 com dois pares de Ex/Em.....	34

**Lista de Tabelas**

Tabela 3.1 – Descrição das amostras utilizadas. ....	14
Tabela 4.1 – Resultados das análises pelos métodos convencionais.....	21

## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

- ANP – Agência Nacional do Petróleo
- API – American Petroleum Institute
- ASTM – American Society for Testing and Materials
- B2 – Óleo diesel com adição de 2% de biodiesel
- CP – Componentes Principais
- CO – Monóxido de carbono
- EPA US – Agência Nacional de Proteção Ambiental dos EUA
- Ex/Em – comprimento de onda de excitação e emissão
- FCC – Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado
- GIMSCOP – Grupo de Intensificação, Modelagem, Simulação, Controle e Otimização de Processos
- GLP – Gás Liquefeito de Petróleo
- GOL – Gasóleo Leve
- GOP – Gasóleo Pesado
- HCA – Análise Hierárquica de Agrupamentos
- HDT – Hidrotratamento
- HPA – Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
- HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
- HC – Hidrocarbonetos
- KNN – k-vizinhos mais próximos
- LCO – Óleo leve decantado
- LACIP – Laboratório de Controle e Integração de Processos
- LDA – Análise por Discriminante Linear
- MP – Material Particulado
- MWDXRF – Espectroscopia de fluorescência de raios-x dispersivo por comprimento de onda monocromático
- NPL – Programação Não Linear
- PARAFAC – Análise Paralela de Fatores

PCA – Análise de Componentes Principais

PCR – Regressão por Componentes Principais

PLS – Regressão por Mínimos Quadrados Parciais

ppm – partes por milhão

QAV – Querosene de Aviação

S10 – Óleo diesel com teor máximo de 10 ppm de enxofre

S50 – Óleo diesel com teor máximo de 50 ppm de enxofre

S500 – Óleo diesel com teor máximo de 500 ppm de enxofre

S1800 – Óleo diesel com teor máximo de 1800 ppm de enxofre

SO<sub>2</sub> – Dióxido de enxofre

SO<sub>3</sub> – Trióxido de Enxofre

SO<sub>x</sub> – Óxidos de Enxofre

UV – Ultravioleta

WDXRF – Espectroscopia de fluorescência de raios-x dispersivo por comprimento de onda policromático.

## 1 Introdução

Mediante a constatação de grave poluição ambiental nos grandes centros urbanos, decorrente, principalmente, de poluentes atmosféricos gerados a partir da queima de combustíveis em veículos automotores, programas para gradativa redução dos limites admissíveis de emissões de poluentes têm sido adotados.

Para os veículos do ciclo Diesel, a atenção prioritária recai sobre as emissões gasosas de óxidos de enxofre, denominados SO<sub>x</sub> (em função das formações de SO<sub>2</sub> e SO<sub>3</sub>) e de material particulado (MP). Nestas partículas está adsorvida uma ampla faixa de compostos orgânicos e inorgânicos. Tais compostos são constituídos basicamente de hidrocarbonetos pesados derivados do óleo diesel e do óleo lubrificante, sulfatos derivados do enxofre do combustível, fuligem (resíduo de carbono), água e metais. Dentre os hidrocarbonetos destacam-se os Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA's), compostos supostamente mutagênicos e carcinogênicos, cuja identificação tem sido necessária para fornecer informações sobre a magnitude do impacto ambiental dos particulados do óleo diesel. Também são legisladas as emissões de monóxido de carbono (CO), oriundo da combustão incompleta, e hidrocarbonetos (HC) não queimados.

Neste contexto, surgiu a exigência pelos órgãos governamentais, da utilização de diesel com 50 ppm de enxofre (S50). Para atender às novas legislações, serão necessários métodos de controle mais rápidos e eficazes para medição de enxofre no óleo diesel. Para isto, analisadores em linha serão uma boa ferramenta.

Muitas vezes, a rapidez possibilita a monitoração contínua da composição de produtos à medida que estão sendo produzidos. Esta informação torna possível alterar as condições para melhora da qualidade ou do rendimento. Além disso, analisadores bem projetados podem produzir resultados mais reprodutíveis do que podem obter vários operadores em um equipamento manual.

Em processos químicos e petroquímicos, certas propriedades são de difícil medição, seja pelos custos elevados de analisadores em linha ou pela inexistência de técnicas de determinação *on-line*. Desta forma, torna-se comum quantificar variáveis do processo através de análises laboratoriais acarretando um elevado atraso de tempo para a realimentação, podendo limitar consideravelmente o desempenho do processo.

Até o momento, a maioria dos métodos utilizados para determinação de enxofre são invasivos e destrutivos, com a necessidade de retirar alíquotas e realizar etapas de preparação da amostra. Este tipo de análise, em geral, ou não é rápido o suficiente, já que demanda bastante tempo para coletar, transportar, preparar e analisar as amostras, ou não é adequado para atender às necessidades, por ter alto custo, requer equipamentos caros e com necessidade constante de calibração e aferição.

A espectrofluorescência é uma técnica analítica que vem ganhando importância por sua simplicidade, rapidez, sensibilidade e seletividade. A utilização desta técnica na análise de fluidos naturalmente fluorescentes possui a vantagem adicional de dispensar a preparação da amostra com adição de aditivos fluorescentes. Entretanto, a análise de misturas complexas é bastante limitada quando as medidas são feitas em um único comprimento de onda de excitação/emissão, devido à sobreposição dos sinais. Para superar esta limitação a análise de misturas complexas, sem etapas prévias de separação dos seus constituintes, pode ser feita por associação da quimiometria com técnicas

multidimensionais, tais como, espectroscopia de fluorescência sincronizada, em que se varre simultaneamente a excitação e a emissão mantendo uma diferença de comprimento de onda fixa entre eles.

O objetivo principal deste trabalho é avaliar a viabilidade desta técnica no monitoramento *on-line* de enxofre em óleo diesel, ajustando modelos quimiométricos para a predição dos estados deste sistema, através da seleção de pares restritos de comprimentos de onda de excitação/emissão.

Do ponto de vista prático, a seleção de pares específicos de Ex/Em para o ajuste de modelos quimiométricos é essencial para viabilizar a construção de sensores. O intuito é que estes sensores em pequena escala possam ser projetados bastando que o processo a ser caracterizado tenha sido previamente monitorado por espectroscopia fluorescente 2D. Sensores em pequena escala tratam-se, basicamente, de versões reduzidas do espectro de fluorescência 2D, e para tanto, a utilização de poucos pares Ex/Em é necessária, para viabilizar sua construção.

## 2 Revisão Bibliográfica

### 2.1 Óleo diesel

O óleo diesel é um derivado de petróleo utilizado para gerar energia e movimentar máquinas e motores de grande porte, em motores de combustão interna e ignição por compressão, tais como, caminhões, tratores, automóveis, navios, entre outros. Ele é composto principalmente por hidrocarbonetos do tipo parafínico e naftênico, sendo indesejável a presença de olefínicos e aromáticos. A faixa de temperatura de ebulição do óleo diesel é de 100 a 390°C e o número de átomos de carbono varia de seis a dezoito (PEREIRA, 2009).

Conforme esquematizado na Figura 2.1, produzido a partir do refino do petróleo, o óleo diesel é uma mistura de diversas frações, podendo ser composto de nafta pesada, querosene, diesel leve e pesado, além de gasóleo leve e médio. As misturas são realizadas de maneira que atendam às especificações de qualidade exigidas pela ANP para o produto final.

As principais características que devem ser monitoradas no óleo diesel são: teor de enxofre, hidrocarbonetos poliaromáticos, destilação e índice de cetano. Estas propriedades estão relacionadas com a qualidade e a estocagem do combustível, com o funcionamento do motor e com as emissões da combustão. As normas técnicas indicadas para a realização dos ensaios e os limites recomendados pela ANP são apresentados no Anexo 1 – Especificação para óleo diesel S50, S500 e S1800.

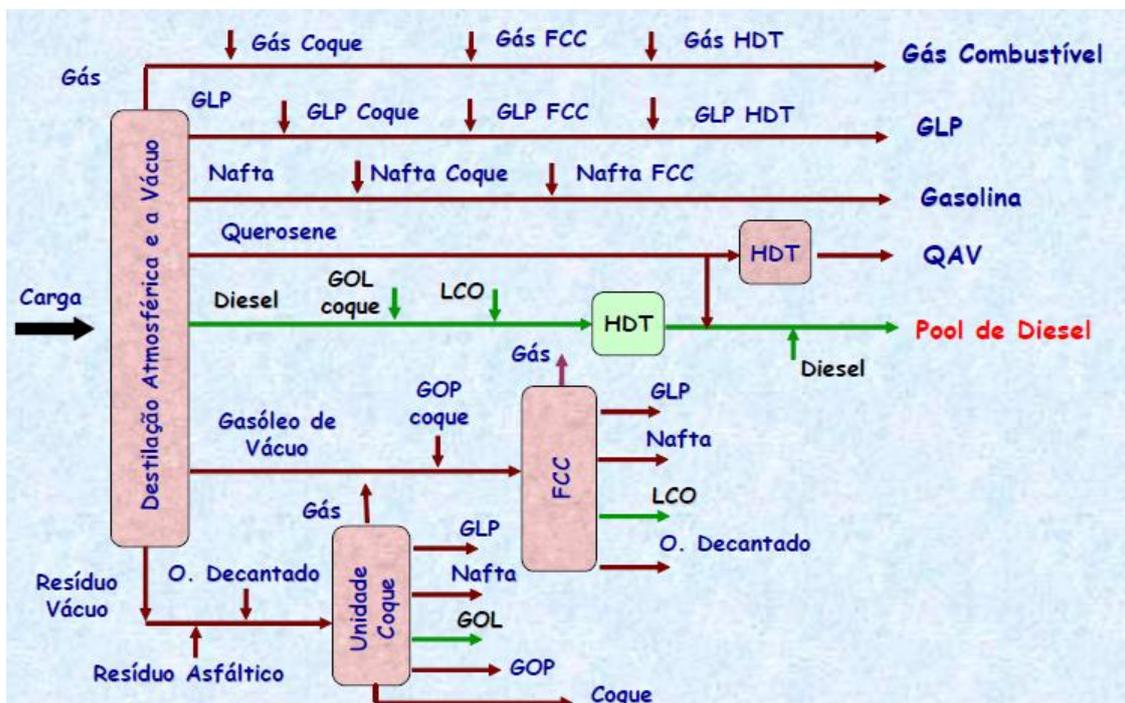


Figura 2.1 – Esquema básico de produção de óleo diesel. Fonte: Gomes (2009).

O hidrorrefino é o processo mais comum utilizado na produção do diesel, onde a partir do emprego do hidrogênio associado ao uso de catalisadores consegue-se remover parcial ou completamente alguns compostos indesejáveis, tais como olefinas, sulfurados e nitrogenados (GOMES, 2009).

Há uma tendência mundial de utilização do óleo diesel na indústria automotiva, devido principalmente a sua eficiência e flexibilidade. A máquina diesel é aquela a combustão interna que permite alcançar os maiores rendimentos, podendo alcançar cerca de 45%. Por isso, o óleo diesel ocupa uma posição de destaque a nível mundial.

No Brasil, conforme mostra a Figura 2.2, as vendas de óleo diesel crescem a cada ano, principalmente em decorrência da malha rodoviária representar o principal meio de transporte de carga do país. Este consumo, superior à média mundial, acontece também, em função da política nacional de combustíveis, criada na década de 70, onde se priorizou o consumo de petróleo para a produção de combustíveis utilizados em transporte coletivo ou de carga e a substituição da gasolina e do óleo combustível por álcool e eletricidade, respectivamente.

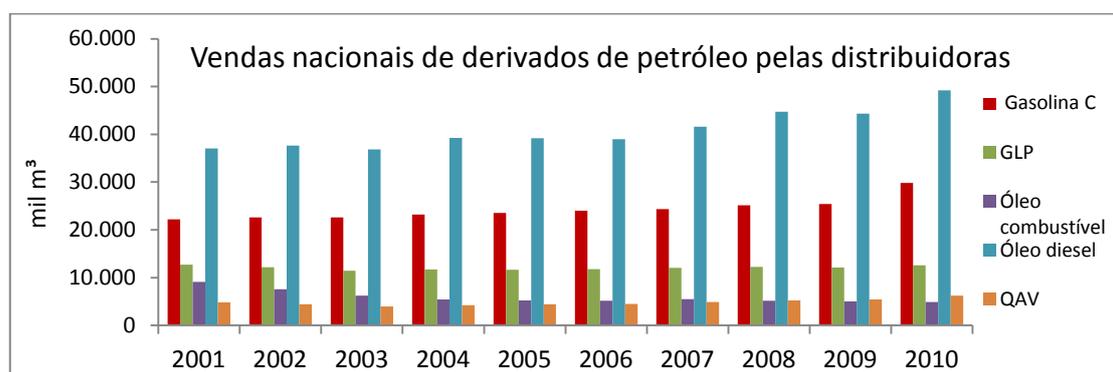


Figura 2.2 - Vendas nacionais de derivados de petróleo pelas distribuidoras. Fonte: adaptado de: [www.anp.gov.br/?pg57890](http://www.anp.gov.br/?pg57890).

Com todo este aumento no consumo de óleo diesel, os patamares de emissão de poluentes por veículos automotores estão cada vez mais críticos. Desta forma, a legislação ambiental tem estabelecido metas que contemplam restrições cada vez mais rígidas para os poluentes. Como exemplo, podemos citar os teores de enxofre ao diesel.

Segundo Gomes (2009), estão presentes no óleo diesel, compostos sulfurados tais como: tióis, dissulfetos, sulfetos, tiofenos, benzotiofenos e tiobenzotiofenos. Estes compostos são encontrados em todas as frações do petróleo, seja dissolvido ou gerado pelo craqueamento térmico. Como consequência, podendo gerar problemas também nas unidades de destilação atmosférica, durante o processo de destilação. Por conta disto, petróleos com baixo teor de enxofre têm sido cada vez mais requeridos também pela indústria petrolífera (GUIMARÃES, 2004).

Uma grande parte do enxofre é convertida em dióxido de enxofre ( $\text{SO}_2$ ) no motor, gerando um impacto ambiental negativo ao meio ambiente. Outra parte do enxofre se transforma em sulfato, o que contribui com o aumento do material particulado na atmosfera e em trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ) o qual reage com a água formando ácido sulfúrico, ocasionando a chuva ácida. Com o objetivo de diminuir estes efeitos adversos, o enxofre tem sido reduzido gradativamente do óleo diesel (GOMES, 2009).

Até 1994, no Brasil, o diesel possuía 13.000 ppm de enxofre. A partir de 1995, passaram a existir duas qualidades distintas de óleo diesel: o diesel rural, com 1800 ppm de enxofre (S1800), comercializado no interior do país, e o diesel metropolitano, com 500 ppm de enxofre (S500), comercializado nas regiões metropolitanas (DESPOLUIR, 2008).

A Agência Nacional do Petróleo (ANP), mediante Portaria nº42 de 16/12/2009 determinou novos limites para teor máximo de enxofre em diesel, estipulando cronograma para que as refinarias passem a produzir diesel com 50 ppm de enxofre (S50). Desde 2009, frotas de ônibus das principais metrópoles passaram a ser abastecidas com este óleo diesel e até 2014, o óleo diesel S1800 deixará de ser comercializado para fins rodoviários e será substituído integralmente pelo S500. Neste mesmo ano, as frotas de ônibus passarão a ser abastecidas pelo óleo diesel com 10 ppm de enxofre (S10).

Outra análise requerida na certificação é a quantidade de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's) presentes no óleo diesel. O teor de hidrocarbonetos aromáticos pode afetar as emissões veiculares e as características de combustão do óleo diesel, como o número de cetano. A Agência Nacional de Proteção Ambiental dos EUA (EPA US) regulamenta a quantidade de HPA presente no óleo diesel (ASTM D-6591). No Brasil, a ANP exige esta análise apenas para os óleos S50 e S10, sendo neste último permitido um teor máximo de 11%.

## **2.2 Técnicas analíticas para determinação de enxofre no diesel**

Atualmente já existem técnicas consagradas para determinação do teor de enxofre em petróleo e derivados como a fluorescência dos Raios-X (GUIMARÃES, 2004), além do método que utiliza fluorescência na região do ultravioleta.

### *2.2.1 Método ASTM D-4294*

Este método se baseia no princípio de fluorescência de raios-X, onde a amostra é colocada em um compartimento e feixes são emitidos. A excitação resultante é medida, e comparada com amostras de calibração previamente preparadas. É necessário no mínimo três grupos de calibração nos intervalos de 0 a 0,1%, 0,1 a 1% e 1 a 5%.

As condições do filme de policarbonato são primordiais para a correta execução deste ensaio. Não deve ser utilizada célula de amostra amassada ou muito opaca. Em alguns casos, usa-se hélio para reduzir interferência na determinação de baixas concentrações de enxofre (ASTM D-4294).

### *2.2.2 Método ASTM D-5453*

Esta técnica permite identificar os elementos químicos em uma substância através do fenômeno de quimiluminescência, quando a amostra é exposta a raios ultravioleta. A emissão de luz produzida através de uma reação química gera uma espécie excitada eletronicamente, a qual emite luz ao voltar a um estado de menor energia. A molécula excitada pode ser o produto da reação entre a substância analisável (analito) e um reativo apropriado (ozônio).

A barca com amostra de óleo diesel é inserida em um tubo com alta temperatura de combustão, onde o enxofre é oxidado a dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) em uma atmosfera de oxigênio. A água produzida durante a combustão é removida e os gases de combustão da amostra são expostos a raios-ultravioleta. O SO<sub>2</sub> absorve a energia da luz (UV) e é convertido em dióxido de enxofre excitado (SO<sub>2</sub>\*). A luz que é emitida decai e é detectada por um tubo fotomultiplicador. Amostras contendo de 1 a 8000 mg/kg de enxofre podem ser analisadas por este método (ASTM D-5453).

Esta técnica pode ser utilizada em linha, embora seu custo seja elevado em função do consumo de gases e desgastes de peças, tais como válvulas, tubo de combustão e demais acessórios.

### 2.2.3 Método ASTM D-7039

Neste método, conforme mostra a Figura 2.3, um feixe de raios-X com comprimento de onda apropriado para excitar os elétrons da camada K do enxofre é focado na amostra contida na célula analítica. A radiação  $K\lambda$  ( $\lambda = 0,5373$  nm) emitida pelo enxofre é captada por um monocromador fixo. A intensidade (contagens por segundo) dos raios-X proveniente do enxofre é medida usando um detector, sendo convertida em concentração de enxofre (mg/kg), utilizando-se uma equação de calibração. Excitação por raios-X monocromático reduz o "ruído de base", simplifica a correção de matriz e aumenta a relação sinal/ruído, quando comparada com a excitação policromática usada em técnicas convencionais de espectrometria de fluorescência de raios-x dispersivo por comprimento de onda (WDXRF). Este método cobre a determinação de enxofre de 2 a 500 mg/kg.

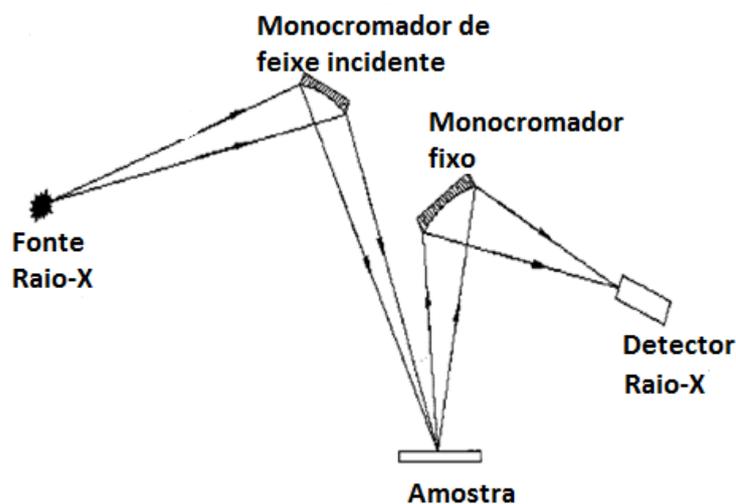


Figura 2.3 - Esquema do analisador MWDXRF. Fonte: adaptado de ASTM D-7039.

## 2.3 Espectrofluorescência

Segundo Lakowicz (2006), a luminescência é dividida em duas categorias: fosforescência e fluorescência. As duas categorias são similares, já que a excitação é realizada pela absorção de fótons. Elas diferem pelo fato das transições eletrônicas da fluorescência não envolverem uma mudança de spin eletrônico.

Esta técnica permite a determinação quantitativa de uma variedade de compostos orgânicos e inorgânicos importantes a níveis de traço. Um dos aspectos mais interessantes dos métodos de luminescência é sua sensibilidade intrínseca, com limites de detecção típicos na faixa de partes por bilhão (SKOOG *et al.*, 2002).

A fluorescência é a propriedade de uma substância, denominada fluoróforo, emitir luz quando é exposta a radiações (ultravioleta, raios-catódicos ou raios-X). As moléculas são excitadas por absorção de uma radiação eletromagnética e os elétrons passam de um orbital menos energético para um orbital mais energético. Estes elétrons permanecem neste orbital energético por um período de tempo geralmente reduzido, sendo que

depois voltam ao estado fundamental passando por orbitais intermediários. Dependendo da localização energética destes orbitais, a volta dos elétrons ao estado fundamental leva à emissão de luz, que sempre possui uma energia menor do que a luz que levou este elétron ao seu estado excitado (SKOOG *et al.*, 2002).

O Diagrama de Jablonski, Figura 2.4, demonstra graficamente o fenômeno, que explica o processo entre absorção e emissão de luz. A linha horizontal na parte inferior do diagrama, representa a energia do estado fundamental da molécula, que é normalmente um estado singleto, e é denominada  $S_0$ . À temperatura ambiente, este estado representa as energias da maioria das moléculas em solução.

As linhas na parte superior são os níveis de energia para os estados fundamentais vibracionais de três estados eletrônicos excitados. As linhas à esquerda representam o primeiro ( $S_1$ ) e o segundo ( $S_2$ ) estados eletrônicos singleto. A linha à direita ( $T_1$ ) representa a energia do primeiro estado eletrônico tripleto. Como normalmente ocorre, a energia do primeiro estado excitado tripleto é mais baixa que a energia do correspondente estado singleto.

Diversos níveis de energia vibracional estão associados a cada um dos quatro estados eletrônicos. As transições de absorção podem ocorrer do estado eletrônico fundamental singleto ( $S_0$ ) para vários níveis vibracionais dos estados eletrônicos excitados singleto ( $S_1$  e  $S_2$ ). Vale salientar que a excitação direta do estado fundamental singleto para o estado excitado tripleto não é mostrada, uma vez que esta transição envolve uma mudança na multiplicidade, há uma probabilidade muito pequena da sua ocorrência (SKOOG *et al.*, 2002).

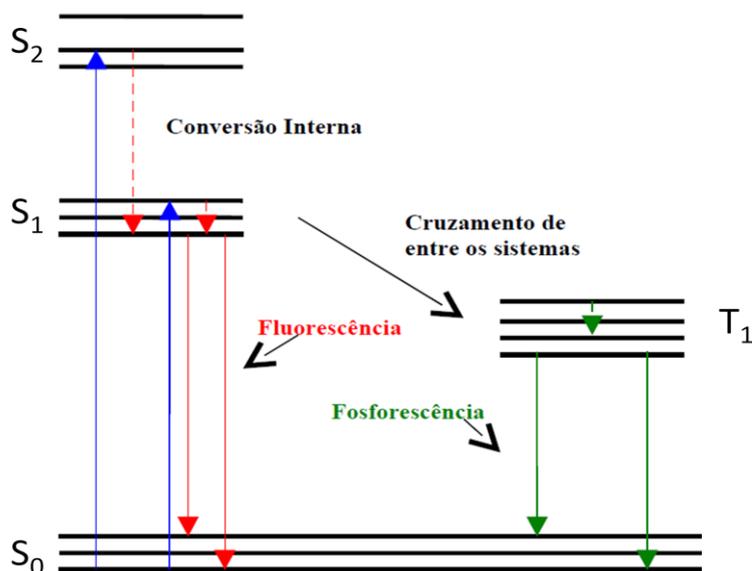


Figura 2.4 – Diagrama de Jablonski. Fonte: Lakowicz (2006).

A fluorescência ocorre tipicamente em moléculas aromáticas e poliaromáticas, como o antraceno e o perileno (LAKOWICZ, 2006).

A Espectrofluorescência ou Espectrometria de absorção molecular é uma técnica analítica que consiste na obtenção de um espectro de emissão molecular a partir da excitação da amostra em comprimentos de onda específicos, podendo ser dividida em espectrofluorescência convencional ou sincronizada (CORGOZINHO, 2009).

Conforme se verifica na Figura 2.5, o espectro de absorção, ou excitação, é obtido pela medida da intensidade de luminescência em um comprimento de onda fixo, enquanto o comprimento de onda de excitação varia. Como a primeira etapa para gerar fluorescência é a absorção de energia radiante para a geração de estados excitados, um espectro de absorção é essencialmente idêntico a um espectro de excitação, obtido para as mesmas condições. Os espectros de fluorescência e fosforescência, por sua vez, envolvem a excitação em um comprimento de onda fixo enquanto é feito o registro da intensidade de emissão em função do comprimento de onda (MULCHANDANI e BASSI, 1995).

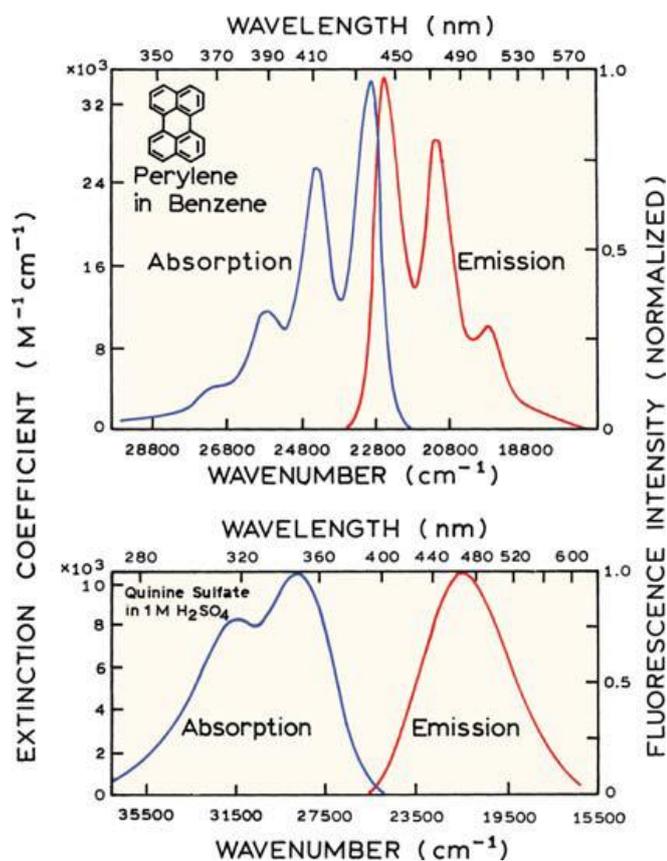


Figura 2.5 - Espectros de absorção e emissão de fluorescência de perileno e quinina.  
Fonte: Lakowicz (2006).

Na espectrofluorescência convencional, um espectro de emissão é obtido fazendo-se a varredura do monocromador de emissão enquanto a amostra é excitada a um comprimento de onda fixo. Apesar de ser uma alternativa interessante, esta técnica apresenta limitação quando se trabalha com amostras complexas. As várias espécies presentes na amostra podem causar interferências como autoabsorção e sobreposição de sinais, tornando a técnica pouco hábil para caracterizar tais amostras (PATRA e MISHRA, 2002).

Uma alternativa para a análise destas amostras é utilizar a espectrofluorescência sincronizada. Esta técnica consiste em se efetuar uma varredura simultânea nos monocromadores de emissão e excitação, mantendo-se uma diferença de comprimento de onda fixa entre eles (PATRA e MISHRA, 2002).

A espectroscopia de fluorescência está sendo muito utilizada na indústria do petróleo para as análises e classificação de diferentes amostras. Os parâmetros de fluorescência

como comprimento de onda de emissão, intensidade e tempo de vida, têm sido relacionados com as características físicas do petróleo, como por exemplo, densidade ( $^{\circ}$ API), identificação da composição química e viscosidade (PANTOJA, 2010).

Patra e Mishra (2001) definiram os  $\Delta\lambda$  ótimos para amostras de gasolina, óleo diesel e querosene utilizando esta técnica. O óleo diesel apresentou características espectrais em região de maior comprimento de onda, com intensidades máximas de fluorescência sincronizada a 430 nm e 520 nm, para deltas iguais a 40 nm e 50 nm, respectivamente. Tal fluorescência é característica de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPA's) contendo dois ou mais anéis.

Produtos oriundos do petróleo contêm uma ampla gama de compostos aromáticos que exibem máxima fluorescência em vários comprimentos de onda de excitação/emissão. Hidrocarbonetos aromáticos com dois anéis, tais como naftaleno, exibem fluorescência máxima em baixo comprimento de onda de emissão e de excitação, enquanto compostos contendo cinco anéis, como o perileno, têm valores elevados de comprimentos de onda (PATRA e MISHRA, 2001).

Espectros das amostras de óleo diesel e de óleo diesel com 2% de biodiesel (B2) obtidos no modo sincronizado utilizando-se o  $\Delta\lambda$  de 40 nm apresentaram bandas na região de 400 a 550 nm, como pode ser visto na Figura 2.6 (CORGOZINHO, 2009).

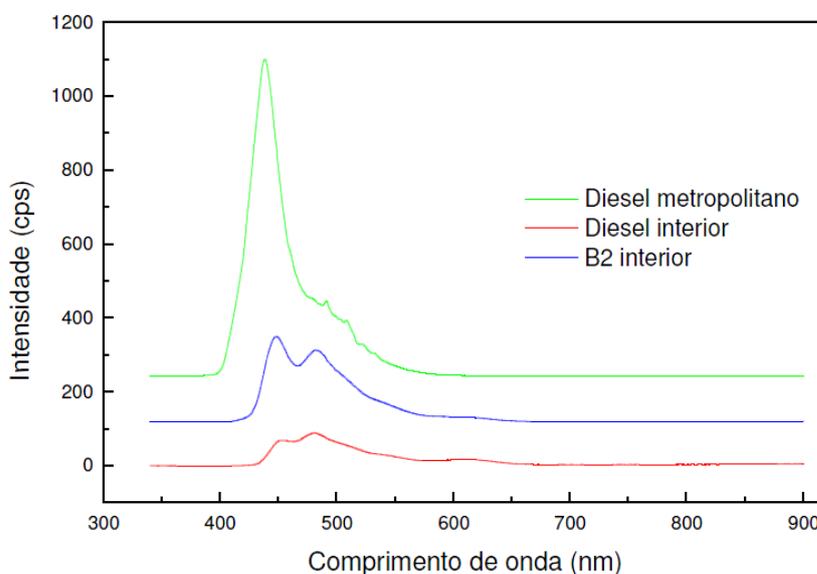


Figura 2.6 - Espectros de emissão molecular obtidos de forma sincronizada utilizando  $\Delta\lambda$  de 40 nm. Fonte: Corgozinho (2009).

Existem algumas variáveis que afetam a fluorescência, tais como a estrutura molecular e o ambiente químico. Os fluoróforos têm diferentes tempos de vida e máximos de emissão no espectro de fluorescência dependendo do solvente. O “quenching” é o processo de desativação (decréscimo da intensidade) do fluoróforo em estado excitado que pode ocorrer por diferentes mecanismos de colisão. No processo de “quenching” não há alteração química das moléculas. A consequência do “quenching” é uma diminuição da intensidade de emissão e do tempo de vida (SKOOG *et al.*, 2002).

Segundo Setiawan *et al.* (2010), um dos fluoróforos mais largamente utilizados é a rodamina B, devido ao seu alto rendimento quântico de fluorescência. Este rendimento é

definido como a razão do número de fótons emitidos pelo número de fótons absorvido (LAKOWICZ, 2006). Em altas concentrações o rendimento quântico pode decrescer consideravelmente, devido à formação de dímeros, que em presença de água fazem uma fraca contribuição à fluorescência.

Os espectrofluorômetros convencionais são equipados com os seguintes componentes: fonte de radiação, monocromador, componentes ópticos, detector, dispositivo de controle eletrônico e dispositivo de saída. Na Figura 2.7 tem-se um esquema do funcionamento. A maioria dos instrumentos de fluorescência usa óptica de feixe duplo para compensar flutuações na potência da fonte. Um monocromador seleciona o comprimento de onda da fonte de excitação, a qual incidirá sobre a amostra, e a radiação emitida pela espécie fluorescente passa por um segundo monocromador que irá incidir no detector. O detector é posicionado a um ângulo de 90° em relação ao feixe de radiação incidente na amostra. O sinal gerado pelo detector é coletado pelo dispositivo de controle seguido pelo processamento do sinal (GUERREIRO, 2010).

Para espectrofluorômetros que requerem uma fonte de radiação contínua, uma lâmpada de arco de xenônio de alta pressão de 75 a 450 W é normalmente utilizada, pois elas emitem com intensidade praticamente uniforme entre 300 e 800 nm (SKOOG *et al.*, 2002).

Monocromadores e filtros ópticos têm como função selecionar o comprimento de onda de excitação e emissão, além de isolar radiações indesejáveis (GUERREIRO, 2010). A radiação do primeiro monocromador é dividida, uma parte vai para a fotomultiplicadora de referência e outra para a amostra. A radiação fluorescente resultante, após dispersão pelo segundo monocromador é detectada na segunda fotomultiplicadora.

Os fotomultiplicadores são os transdutores mais comuns em fluorescência. Frequentemente são operados no modo de contagem de fótons, para dar melhores relações sinal-ruído (SKOOG *et al.*, 2002).

No caso de aplicações *on-line* ou quando a amostra a ser analisada está distante do aparelho, fibras óticas podem ser utilizadas. Neste caso, tanto a radiação de excitação quanto a fluorescência emitida pelo meio são conduzidas pela fibra ótica do/para o equipamento (SKOOG *et al.*, 2002).

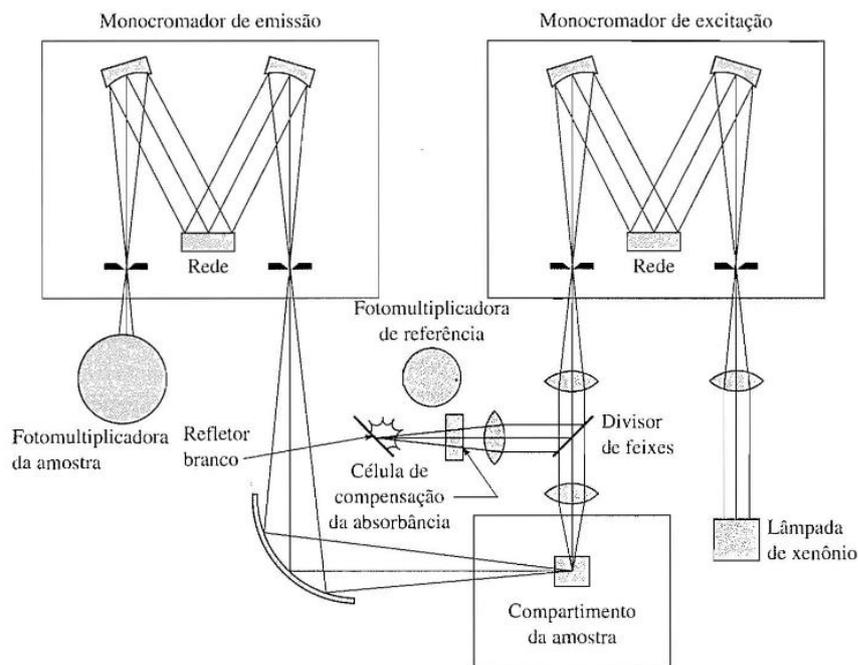


Figura 2.7 – Esquema de um espectrofluorômetro. Fonte: Skoog *et al.* (2002).

## 2.4 Quimiometria

A análise multivariada ou quimiometria consiste na realização de tratamentos matemáticos em dados resultantes de análises químicas com objetivo de calibração e classificação dos dados, bem como planejamento e otimização de um experimento. Podem ser citadas como exemplos de técnicas quimiométricas a Análise de Componentes Principais (PCA, *Principal Component Analysis*), Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS, *Partial Least Squares Regression*), Regressão dos Componentes Principais (PCR, *Principal Component Regression*), k-vizinhos mais próximos (kNN, *k-nearest neighbours*), Análise por Discriminante Linear (LDA, *Linear Discriminant Analysis*), Análise Paralela de Fatores (PARAFAC, *Parallel Factor Analysis*) e Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA, *Hierarchical Cluster Analysis*) (MEIRA, 2011).

Segundo Corgozinho (2009), os objetivos da utilização de análise multivariada incluem:

1 - Redução de dados ou simplificação estrutural: o sistema estudado é representado tão simplificadamente quanto possível, sem sacrificar as informações das variáveis.

2 - Classificação e agrupamento: grupos de objetos ou variáveis similares são criados, baseados em características medidas.

3 - Investigação da dependência entre variáveis: a natureza das relações entre as variáveis é de interesse. Verificar se todas as variáveis são mutuamente independentes ou se umas dependem das outras.

4 - Predição: relações entre variáveis devem ser determinadas com o objetivo de prever os valores de uma ou mais variáveis tendo como base as observações de outras grandezas.

5 - Construção de hipóteses e testes: hipóteses estatísticas, formuladas em termos de parâmetros de populações multivariadas são testadas. Isso pode ser feito para validar considerações.

A Análise de Componentes Principais, geralmente chamada de PCA, consiste na construção de combinações lineares de variáveis originais, visando a redução dos dados e interpretação das informações dos mesmos. Estas combinações lineares são não correlacionadas e são chamadas componentes principais (CORGOZINHO, 2009). Os dados originais são decompostos em um novo conjunto de vetores ortogonais, que são combinações lineares dos vetores de dados originais. Para a aplicação da técnica de PCA, é necessário promover um pré-tratamento da matriz de dados. Este tratamento consiste em normalizar os dados obtendo dados centrados e normalizados. Para isto, é retirada a média e o desvio padrão de cada componente da matriz de dados (RANZAN, 2011).

A Análise da Regressão é a metodologia estatística para prever valores de uma ou mais variáveis respostas (dependentes) a partir de uma coleção de valores de variáveis preditoras (independentes) e é bastante utilizada na análise de dados em ciência e tecnologia (CORGOZINHO, 2009). Um dos objetivos desta análise é o desenvolvimento de uma equação que deve permitir ao investigador prever a resposta para os valores das variáveis preditoras. Para isso, é necessário ajustar um modelo aos dados. Um método bastante utilizado é a Regressão por Mínimos Quadrados Parciais.

Na Regressão Múltipla com o objetivo de explorar relações entre variáveis, o modelo é utilizado mesmo para variáveis dependentes permitindo preditores quadráticos e análise de interações de variáveis. Exemplos de modelos:

Modelo de segunda ordem sem interação:

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_1^2 + a_4X_2^2 \quad (\text{Equação 2.1})$$

Modelo de primeira ordem com interação:

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_1X_2 \quad (\text{Equação 2.2})$$

Modelo completo de segunda ordem:

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_1^2 + a_4X_2^2 + a_5X_1X_2 \quad (\text{Equação 2.3})$$

Uma observação importante realizada por Edgar e Himmelblau (1989), é que o número de dados deve ser igual ou maior que o número de coeficientes do modelo para que este seja adequadamente ajustado. O modelo mais simples, com o menor número de coeficientes, deve ser usado.

O ajuste de modelos quimiométricos consiste de duas etapas: a proposta de estruturas de modelo e o ajuste de parâmetros frente a dados experimentais. A proposta de estruturas é feita mediante o teste de diferentes combinações de estruturas de modelos sendo que os respectivos parâmetros são ajustados visando à minimização do erro quadrático (RANZAN, 2011).

A implementação do algoritmo de otimização é concebida de forma a possibilitar que estruturas distintas, tais como: lineares, polinomiais, periódicas, sejam resolvidas automaticamente, independentemente da complexidade estrutural do modelo proposto. Nestes casos, a resolução de um problema do tipo NLP, utilizando o método SIMPLEX para obtenção dos parâmetros de modelo pode ser utilizada. Este método é considerado

simples de ser implementado e robusto, fornecendo bons resultados com um baixo tempo computacional. Todas as implementações e rotinas de cálculo podem ser realizadas no software MATLAB. A função objetivo visa à minimização do erro quadrático entre os estados preditos e medidos, entretanto o número de parâmetros estimados é função da estrutura de modelo escolhida (RANZAN, 2011).

Segundo Ranzan (2011), a vantagem em obter pares de Ex/Em que apresentem comportamento relacionado com os Componentes Principais (CP's) do processo é que torna possível a obtenção direta dos CP's, através da medida dos pares específicos, sem a necessidade da coleta da matriz completa de fluorescência e posterior aplicação da técnica de PCA. Desta forma, são determinados quais os pares que carregam consigo as maiores informações do processo, já que esta é a principal característica associada aos componentes principais. Esses pares, portanto, são os mais indicados a serem utilizados na proposta de modelos quimiométricos para a caracterização dos processos.

A busca pelos pares Ex/Em que apresentam maior correlação com os componentes principais é realizada através do ajuste de funções lineares a cada par, aplicando o método dos mínimos quadrados para o ajuste de funções, tendo como padrão de comparação, os próprios componentes principais. Esta metodologia permite a avaliação individual de cada par, de forma linear, com os componentes principais, sendo os pares que apresentam maiores índices de correlação quadráticos, aqueles que apresentam comportamento similar aos componentes principais.

É necessário avaliar o número de pares ideais para cada aplicação. Por exemplo, partindo de uma matriz de fluorescência composta por 150 pares Ex/Em, a avaliação exaustiva de todas as possíveis combinações de modelos quimiométricos pode ser demorada, principalmente se os modelos não forem lineares nos parâmetros. Partindo desta configuração de matriz de fluorescência, 11175 combinações de pares dois a dois podem ser avaliadas, já três a três, este número passa para 551300 possibilidades.

A maioria das técnicas quimiométricas segue as etapas de calibração, na qual são utilizados os espectros de absorção e emissão das amostras do conjunto de calibração para a construção de um modelo matemático que melhor ajuste os dados espectrais aos valores de referência do parâmetro desejado; a validação interna, que avalia o erro de previsão de amostras que pertencem ao conjunto de calibração; e validação externa na qual se avalia o poder de previsão do modelo construído utilizando amostras externas ao conjunto ou que não participaram da etapa de calibração (SCAFI, 2005).

A etapa de validação é extremamente importante, pois os resultados dessa etapa indicarão se o modelo construído é adequado ou não para efetuar a determinação do parâmetro desejado. Para avaliar a qualidade do modelo matemático construído, são calculados erros de previsão das amostras do conjunto de calibração e de validação. Utilizando-se esses valores é calculado o erro médio quadrático de validação.

Valores baixos de erro médio quadrático podem indicar que o modelo construído é adequado para efetuar a previsão do parâmetro desejado de amostras desconhecidas, enquanto que altos valores sugerem que o modelo é de baixa qualidade.

### 3 Materiais e Métodos

#### 3.1 Materiais

Inicialmente foram utilizadas soluções aquosas de 1000 e 40 ppm de rodamina B, conhecido fluoróforo, para testes comparativos entre a fibra ótica e a cubeta, utilizadas na análise de espectrofluorescência. Após os testes iniciais com o fluoróforo, padrões certificados da marca Leco e Analytical Services, com quantidades conhecidas de enxofre em matriz de óleo diesel foram analisados no espectrofluorômetro. As concentrações testadas foram de 0 a 3%.

Amostras de óleo diesel de diferentes correntes do processo de uma empresa do ramo petroquímico foram utilizadas para ajuste do modelo e validação da técnica. A Tabela 3.1 apresenta a descrição destas amostras.

Tabela 3.1 – Descrição das amostras utilizadas.

Amostra	Descrição
001	Diesel leve da unidade de destilação atmosférica 1
002	Mistura de querosene e nafta petroquímica da unidade de destilação atmosférica 2
MIS1	Mistura de 50% da amostra 001 e 50% da amostra 002
MIS2	Mistura de 30% da amostra 001 e 70% da amostra 002
MIS3	Mistura de 70% da amostra 001 e 30% da amostra 002
MIS4	Mistura de 10% da amostra 001 e 90% da amostra 002
MIS5	Mistura de 20% da amostra 001 e 80% da amostra 002
MIS6	Mistura de 90% da amostra 001 e 10% da amostra 002
003	Diesel leve da unidade de destilação atmosférica 1
004	Mistura de querosene e nafta petroquímica da unidade de destilação atmosférica 2
005	Mistura de querosene e nafta petroquímica da unidade de destilação a vácuo
006	Carga da unidade de hidrotreatamento
007	Produto final da unidade de hidrotreatamento
008; 009; 010	Mistura de querosene e nafta petroquímica da unidade de destilação a vácuo
011; 012	Diesel leve da unidade de destilação atmosférica 1
013; 014	Mistura de querosene e nafta petroquímica da unidade de destilação atmosférica 2
015	Produto final óleo diesel S50

Foram realizadas seis misturas das amostras 001 e 002 com o objetivo de se obter pontos intermediários para se construir um modelo de calibração adequado. As amostras 001, 002, MIS1, MIS3, 003, 004, 005, 008 e 013 foram utilizadas para o ajuste do modelo. Posteriormente, para a etapa de validação externa foram testadas as amostras MIS2, MIS4, MIS5, MIS6, 009 e 011, correntes similares as do modelo, porém de diferentes datas, para que uma carga de petróleo diferente fosse analisada.

Com o objetivo de comparar a quantidade de enxofre e hidrocarbonetos poliaromáticos presentes nas amostras da unidade de hidrotreatamento, foram analisadas correntes oriundas desta seção: a carga da unidade (006), com altos teores de enxofre, e o produto final da unidade (007), após remoção de grande parte do enxofre. Também foi analisada uma amostra de diesel S50 (015), a fim de avaliar o limite de detecção do

equipamento. Já as amostras 010, 012 e 014 foram utilizadas apenas para a correlação entre a análise de enxofre e HPA's e enxofre e aromáticos totais.

### 3.2 Métodos convencionais

Paralelamente à coleta de dados por espectroscopia fluorescente, as amostras foram caracterizadas conforme a ASTM D-4294 para determinação de enxofre e ASTM D-6591 para determinação de HPAs e Aromáticos Totais.

Para a determinação de enxofre segundo a ASTM D-4294 utilizou-se o equipamento LABX-3000 da marca Oxford, disponível no laboratório da empresa petroquímica. Para esta análise foi necessário o preparo de um filme plástico para posterior leitura das amostras, conforme pode ser observado na Figura 3.1. Este equipamento quantifica enxofre para concentrações maiores do que 100 ppm.

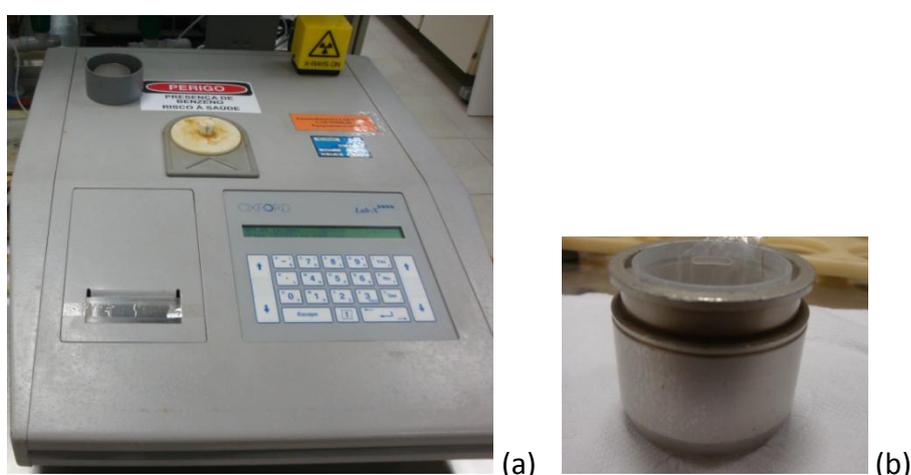


Figura 3.1 – (a) LABX-3000. (b) Preparo do filme.

Para a amostra 015 foi necessário utilizar o equipamento Sindie/XOS, visualizado na Figura 3.2, devido à baixa concentração de enxofre desta amostra, atendendo a ASTM D-7039.



Figura 3.2 – Equipamento Sindie/XOS.

Na determinação dos HPA's e Aromáticos Totais, conforme ASTM D-6591, a amostra é diluída em heptano, filtrada e então analisada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), utilizando uma coluna polar e detector de índice de refração. Esta coluna possui pouca afinidade pelos não aromáticos que eluem rapidamente. O equipamento,

conforme Figura 3.3, é da marca Varian, modelo 356 - LC. O resultado é expresso em % massa de poliaromáticos, fazendo-se a soma dos di e triaromáticos. Aromáticos Totais também são determinados através do somatório dos mono, di e triaromáticos.



Figura 3.3 – Equipamento HPLC.

### 3.3 Método proposto

A nova metodologia proposta baseia-se na técnica de fluorescência mediante a utilização de sensores de fibra ótica.

As medidas foram realizadas em um Espectrofluorômetro marca Horiba modelo FluoroMax-4 (Figura 3.4), equipado com uma lâmpada de xenônio de 150 W, utilizando-se fibra ótica e em alguns testes, cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm. O software utilizado para aquisição dos dados é o FluorEssence®. Este equipamento consiste basicamente de uma fonte de excitação, dois monocromadores, um de emissão e outro de excitação, módulo de amostragem com detector de referência a um detector de emissão. Na Figura 3.4 é mostrado o equipamento proposto.

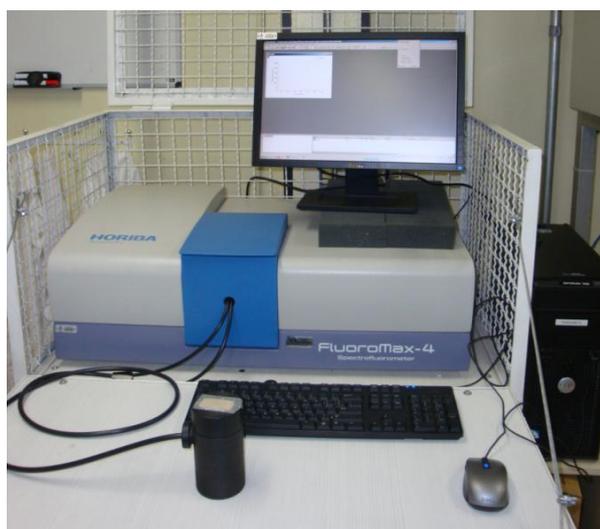


Figura 3.4 – Espectrofluorômetro FluoroMax-4.

Inicialmente foi necessário confeccionar um suporte apropriado para realizar as análises em óleo diesel através da utilização da fibra ótica, já que normalmente as

análises são realizadas com o uso de cubetas de quartzo. Este suporte foi confeccionado de tal forma que fosse possível a colocação de um recipiente de vidro (vial) com capacidade para 10 mL de amostra de óleo diesel. Teve-se ainda cuidado para que nenhuma entrada de luz fosse admitida pelo suporte.

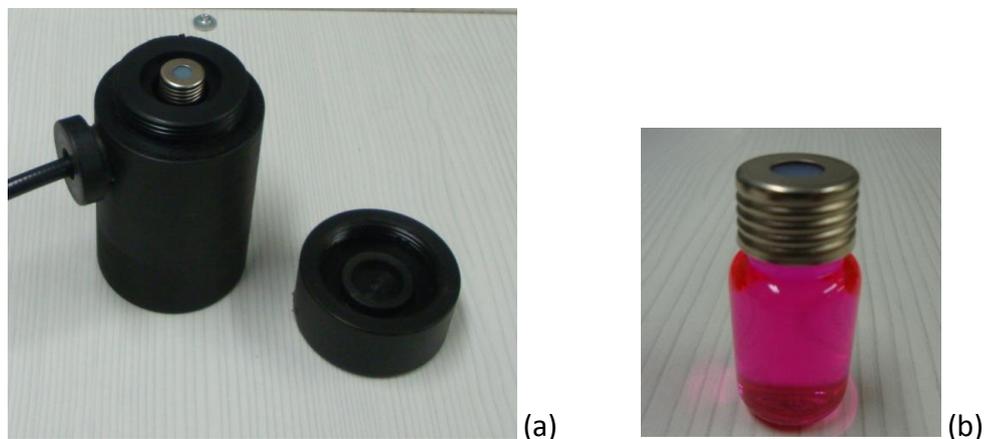


Figura 3.5 - (a) Suporte com tampa rosqueável. (b) Frasco de 10 mL com solução de rodamina B 40 ppm.

### 3.3.1 Definição dos comprimentos de onda de Ex/Em

A definição do melhor comprimento de onda a ser utilizado para a excitação das amostras foi realizada através de análises de matrizes de excitação-emissão. Estas matrizes foram utilizadas para a construção de gráficos 3D em que os eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$  são correspondentes aos comprimentos de onda de excitação ( $\lambda_{EX}$ ), de emissão ( $\lambda_{EM}$ ) e à intensidade de emissão, respectivamente.

Várias varreduras, em diferentes comprimentos de onda, foram realizadas inicialmente com padrões de referência contendo quantidades conhecidas de enxofre. A cada análise, as amostras eram submetidas à temperatura ambiente e o vial era limpo externamente com álcool etílico e seco, para que não ficasse resíduo de gordura no vidro. Temperatura e gordura são interferentes para este método.

Na Figura 3.6 é mostrado o espectro de um padrão de 0,5% de enxofre em uma matriz de óleo diesel. A amostra foi submetida ao  $\lambda_{EX}$  variando de 220 até 600 com incrementos de 5 nm, enquanto o  $\lambda_{EM}$  foi de 290 a 850 nm, com iguais incrementos. Com base nestes padrões, foi verificada a maior fluorescência das amostras quando estas eram excitadas em comprimentos de onda de 300 a 500 nm, gerando uma emissão entre 300 a 450 nm. Outra região foi percebida, com fluorescência menos intensa, em comprimento de onda de emissão em torno de 800 nm.

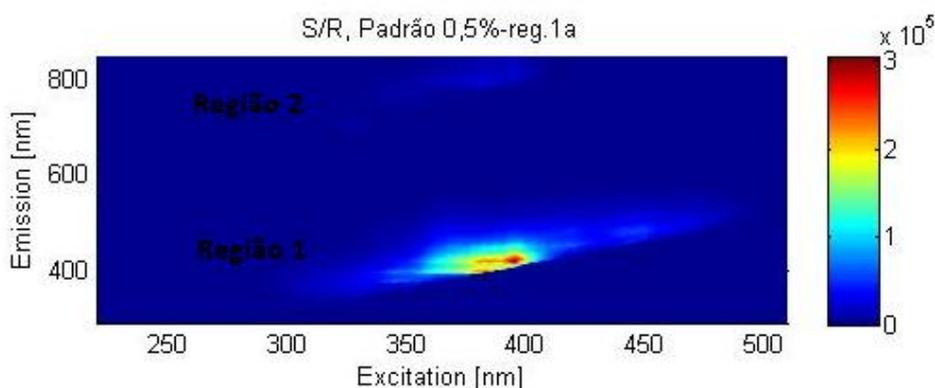


Figura 3.6 – Espectro de fluorescência 2D de um padrão de 0,5% S.

Após esta etapa, mais algumas análises com amostras do processo foram realizadas, e com base nisso, duas regiões de varredura foram definidas. Na Região 1, os espectros de emissão fluorescente foram obtidos no modo sincronizado mantendo-se uma diferença de comprimento de onda ( $\Delta\lambda$ ) fixa de 40 nm entre os monocromadores de emissão e de excitação. O  $\lambda_{EX}$  inicial foi de 270 nm e variou até 510 nm, com incrementos de 2 nm e a varredura no  $\lambda_{EM}$  foi realizada de 310 a 600 nm. As aberturas das janelas de emissão e de excitação foram iguais a 1 nm e um tempo de integração de 0,1 foi aplicado. Na Região 2, também no modo sincronizado, o  $\lambda_{EX}$  inicial foi igual a 300 nm e variou até 450 nm, com incrementos de 2 nm e a varredura no comprimento de onda de emissão ( $\lambda_{EM}$ ) foi realizada de 600 a 850 nm. As demais condições permaneceram iguais. A escolha destas regiões tornou o tempo de análise mais rápido do que o inicialmente realizado e os espectros mais definidos. Nas Figuras 3.7 e 3.8 é possível visualizar os espectros da Região 1 e 2, respectivamente, para a amostra MIS01.

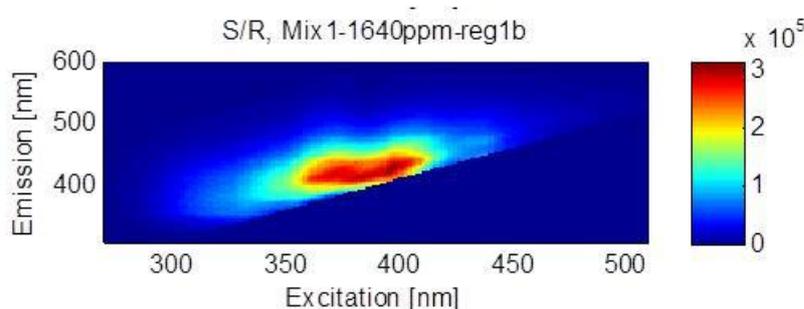


Figura 3.7 – Espectro para a Região 1.

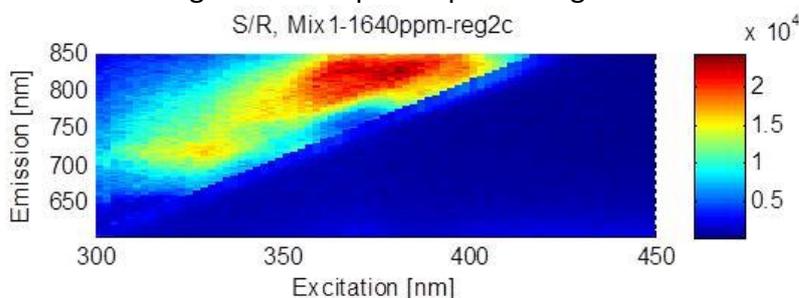


Figura 3.8 – Espectro para a Região 2.

Para as análises com a solução de rodamina B foram utilizadas as seguintes condições: o comprimento de onda de excitação ( $\lambda_{EX}$ ) foi mantido fixo em 510 nm e variou-se o comprimento de onda de emissão de 520 até 800 nm, com incrementos de 0,5 nm. As

aberturas das janelas de emissão e de excitação foram iguais a 0,5 nm e um tempo de integração de 2 segundos foi utilizado (OMLC, 2012).

O equipamento utilizado faz parte da infraestrutura do LACIP/GIMSCOP do Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

### **3.4 Tratamento Quimiométrico dos dados**

O software Matlab versão 5.3.0 foi escolhido para o tratamento dos dados. Estes foram dispostos em matrizes, sendo as linhas correspondentes às amostras e as colunas aos comprimentos de onda.

A função objetivo visa à minimização do erro quadrático entre os estados preditos e medidos, entretanto o número de parâmetros estimados é função da estrutura de modelo avaliada.

A escolha por esta metodologia foi feita devido a esta análise fornecer resultados rápidos e que indicam o quanto a fluorescência de cada par Ex/Em é influenciada pela concentração de enxofre. A partir desta primeira análise, modelos de um e dois pares são propostos e ajustados.

## 4 Resultados e Discussões

### 4.1 Utilização do suporte nas análises de espectrofluorescência

Com o objetivo de realizar o monitoramento *on-line* de enxofre em óleo diesel, mediante a utilização de sensores de fibra ótica, é necessário verificar a diferença entre o uso da cubeta de quartzo, a qual é comumente utilizada na análise de espectrofluorescência, e o suporte para fibra ótica com frasco de vidro (conforme Figura 3.5). Para este teste a rodamina B, conhecido fluoróforo, foi utilizada como padrão. Inicialmente foi preparada uma solução aquosa de 1000 ppm de rodamina B, a amostra foi colocada na cubeta e submetida às condições experimentais relatadas na subseção 3.3.1. Nesta concentração, não houve evidência de fluorescência.

Conforme Setiawan *et al.* (2010), para altas concentrações de fluoróforos, pode ocorrer o efeito de “quenching” que caracteriza uma redução da intensidade de fluorescência. Desta forma, a amostra de 1000 ppm foi diluída, realizando-se novamente as medidas para uma concentração de 40 ppm. Nesta concentração foi possível observar a fluorescência tanto na cubeta quanto no suporte, conforme é demonstrado na Figura 4.1.

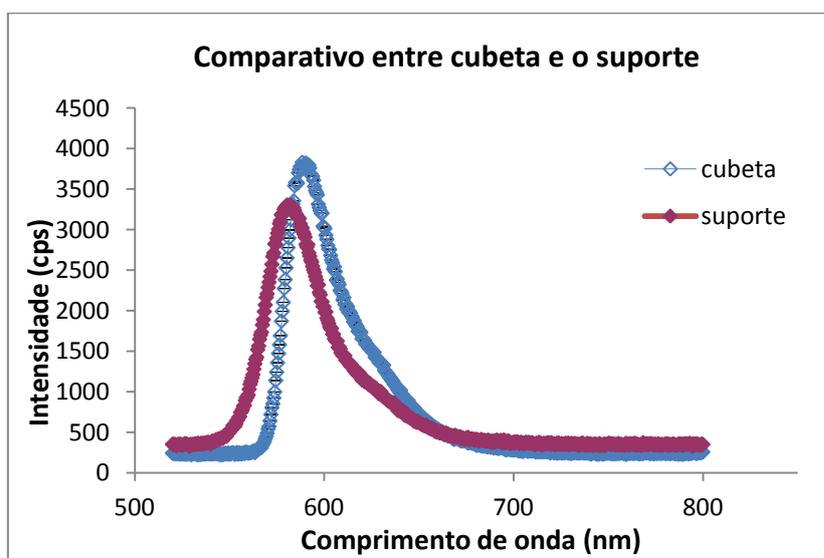


Figura 4.1 - Comparativo entre a medida com a cubeta de quartzo e o suporte com frasco de vidro utilizando a fibra ótica.

As análises foram realizadas em triplicata e apresentaram um desvio padrão médio de 32,3 cps quando utilizada a cubeta e um desvio padrão médio de 30,8 cps quando utilizado o suporte. A Figura 4.1 representa a média das intensidades das três análises realizadas para cada acessório. É possível verificar que a cubeta possui uma maior intensidade de fluorescência e seu máximo é verificado em um comprimento de onda maior do que com o uso do suporte, respectivamente em 588,5 e 582,5 nm. Uma justificativa para esta diferença seria a utilização do vidro para condicionamento da amostra utilizando o suporte, ao invés do quartzo.

### 4.2 Análises através dos métodos convencionais

As análises de enxofre nas amostras de óleo diesel foram realizadas conforme ASTM D-4294 e ASTM D-7039 para a análise de óleo diesel S50. Já para as análises de HPA's, mono e aromáticos totais, a metodologia usada foi a ASTM D-6591.

Tabela 4.1 – Resultados das análises pelos métodos convencionais.

AMOSTRA	S (ppm)	HPA (% massa)	Monoaromáticos (%Massa)	Aromáticos Totais (%Massa)
001	421	0,8	14,7	15,5
002	2911	10,0	17,4	27,4
MIS1	1640	5,2	16,0	21,1
MIS2	1121	3,3	14,9	18,2
MIS3	2224	6,9	16,5	23,5
MIS4	539	1,6	14,9	16,5
MIS5	854	2,6	15,2	17,8
MIS6	2701	8,6	16,8	25,5
003	2810	9,0	14,4	23,4
004	620	2,3	12,8	15,1
005	840	3,5	15,7	19,1
006	4224	24,3	15,4	39,7
007	92,3	6,7	37,2	43,9
008	889	3,3	14,3	17,7
009	788	3,0	14,4	17,4
010	787	2,6	14,6	17,2
011	2850	9,1	15,5	24,6
012	2830	9,6	15,5	25,1
013	263	0,7	12,9	13,6
014	267	0,7	13,0	13,7
015	6,6	1,2	20,6	21,8

Apesar de serem os métodos mais utilizados para determinar enxofre em diesel, estes equipamentos possuem seu uso restrito em laboratório, sendo necessário preparo de um filme plástico e manipulação da amostra pelo técnico químico. É necessário que a amostra seja analisada na curva apropriada à sua concentração, sendo desta forma inadequada para monitoramento on-line. Ainda, alguns equipamentos têm seu uso restrito em função do limite de detecção do equipamento e neste caso, outra metodologia deve ser empregada. Da mesma forma, a análise de aromáticos por HPLC atualmente só é realizada em laboratório, não possuindo analisadores em linha.

### 4.3 Método proposto: Espectrofluorescência

Conforme descrito na subseção 3.3.1, foram realizadas varreduras em duas regiões distintas, denominadas Região 1 e 2. Os resultados para estas regiões são descritos a seguir.

#### 4.3.1 Região 1

Inicialmente as nove amostras descritas na subseção 3.1 foram utilizadas para ajustar um modelo de terceira ordem considerando apenas a intensidade de um par de Ex/Em. Os espectros de uma das amostras utilizadas no modelo é mostrado no Apêndice 1.

Na Figura 4.2, são visualizados os pares, ou regiões no espectro, que apresentaram maiores valores de coeficientes de determinação, sendo desta forma os pares mais indicados para a obtenção de modelos quimiométricos.

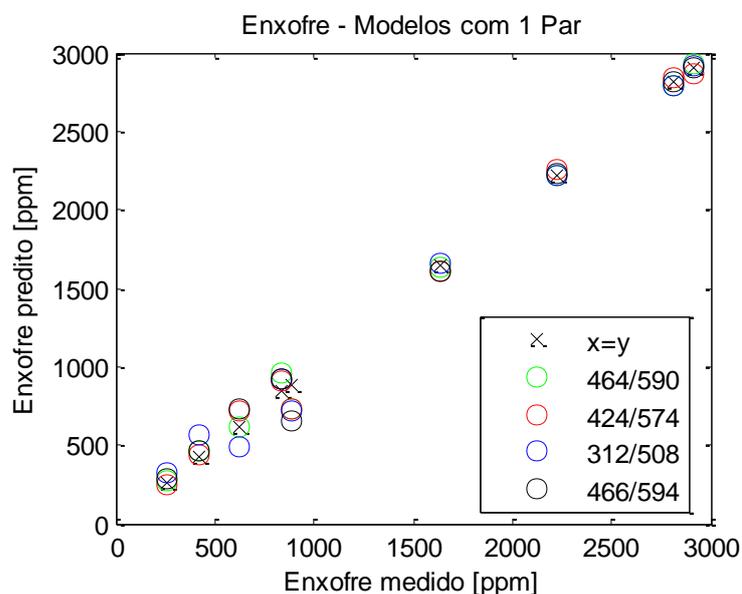


Figura 4.2 - Modelos com um par para a Região 1.

Os primeiros vinte pares foram avaliados e apresentaram um coeficiente de determinação variando de 0,9950 a 0,9879, conforme se pode observar na Figura 4.3.

	1	2
1	17038	0.9950
2	16050	0.9949
3	12001	0.9912
4	17281	0.9910
5	16535	0.9906
6	9937	0.9901
7	16918	0.9897
8	16310	0.9894
9	16552	0.9894
10	16432	0.9892
11	16778	0.9890
12	10068	0.9887
13	16898	0.9885
14	15326	0.9882
15	10667	0.9881
16	15716	0.9881
17	16161	0.9880
18	17285	0.9880
19	16185	0.9880
20	14975	0.9879

Figura 4.3 - Coeficientes de determinação para a Região 1 – um par.

O mesmo foi realizado para o modelo de segunda ordem utilizando dois pares de Ex/Em, conforme mostra a Figura 4.4. Como os espectros de emissão obtidos não são necessariamente comparáveis com os de outros equipamentos, já que a saída depende

não apenas da intensidade do sinal, mas também das características da lâmpada, do transdutor e dos monocromadores, ambos os modelos foram calculados considerando os dados do espectro original e do corrigido, que é o espectro de fluorescência verdadeiro, livre de efeitos instrumentais. Não houve diferença significativa entre os resultados, apresentando uma diferença média de 0,3%.

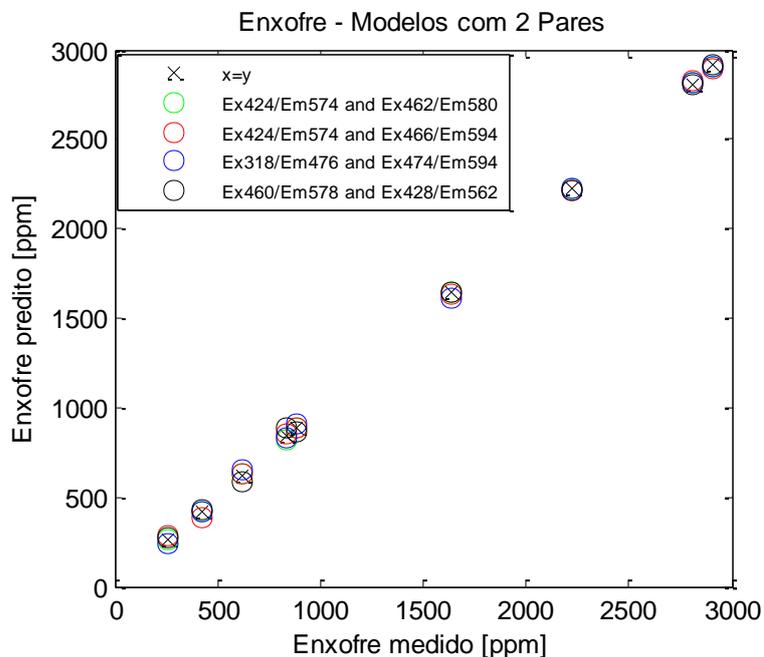


Figura 4.4 - Modelos com dois pares para a Região 1.

Neste modelo, os resultados dos coeficientes de determinação foram ainda melhores, variando de 0,9999 a 0,9974. Comparando os dois modelos para a Região 1, conforme mostra a Figura 4.5, percebe-se que o modelo que considera dois pares de Ex/Em apresenta melhores resultados.

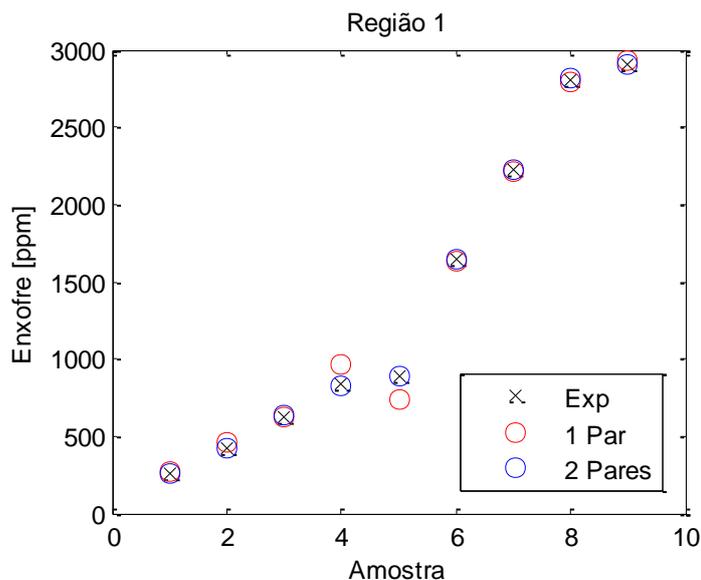


Figura 4.5 - Comparação entre os modelos para a Região 1.

Os altos índices de determinação obtidos na etapa de validação dos modelos quimiométricos ajustados, indicam a correlação existente entre os pares selecionados e

os estados mensurados, de forma a permitir a sua utilização para inferir as composições desejadas.

De posse dos modelos ajustados, é necessário fazer a validação destes, e por consequência, da metodologia empregada para sua obtenção. O procedimento de validação foi realizado através da utilização de outras seis amostras, onde os dados de espectroscopia fluorescente 2D são alimentados nos modelos quimiométricos e é feita a avaliação da capacidade de inferência destes modelos para este novo conjunto de dados. O processo de validação foi realizado para os modelos quimiométricos compostos por um e dois pares de Ex/Em, já que estes modelos conseguiram representar de forma adequada o ensaio realizado.

As amostras utilizadas são representativas da mistura em linha de óleo diesel, provenientes das unidades de destilação atmosférica e a vácuo, além de algumas misturas destas correntes. Os erros de predição estão relacionados nas Figuras 4.6 e 4.7, considerando um e dois pares de Ex/Em, respectivamente. Para uma melhor visualização, a escala do eixo vertical foi fixada em 100%. A relação completa dos pontos consta na tabela contida no Apêndice 2.

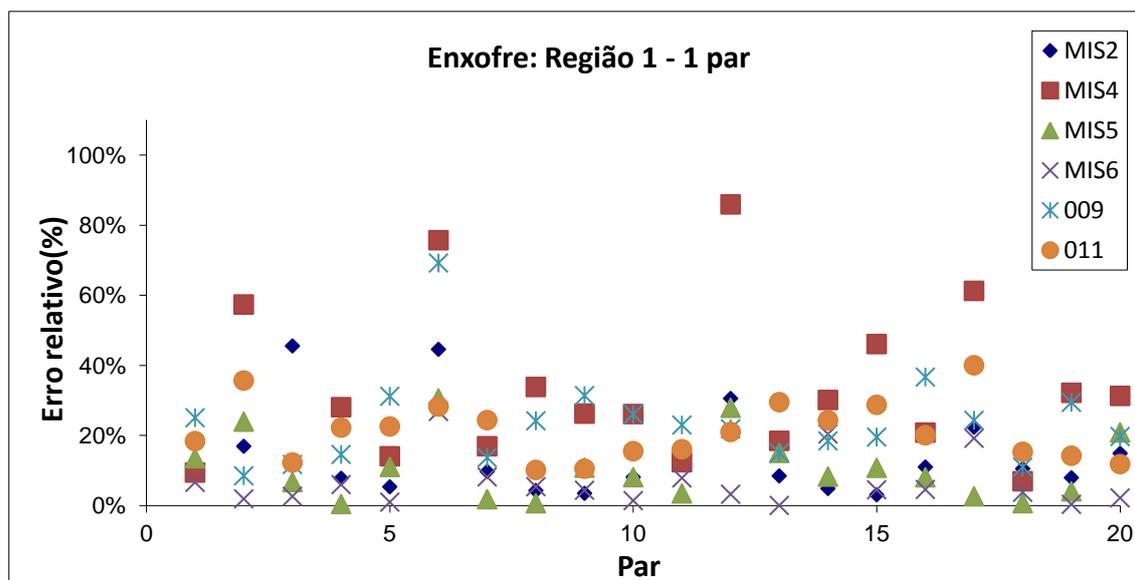


Figura 4.6 - Validação do modelo para a Região 1 com um par de Ex/Em.

Para o modelo com um par da Região 1, 35% dos resultados apresentaram erros relativos abaixo de 10%, enquanto que para o modelo com dois pares foram 32% das amostras. Não foi possível identificar entre os vinte primeiros pares, um par de Ex/Em que tivesse erros menores do que 10% para todas as amostras. Os melhores pares seriam o décimo oitavo, o qual corresponde aos comprimentos de onda de Ex474/Em594, que apresentou erros de 0,7 a 15,3% para o modelo com um par e o décimo sexto conjunto de pares para o modelo com dois pares, referente aos comprimentos de onda Ex462/Em590 e Ex452/Em576, os quais apresentaram erros de 0,3 a 24,6%. Considerando apenas estes pares, as amostras 009 e 011 foram as que apresentaram os maiores erros devendo ser investigadas posteriormente.

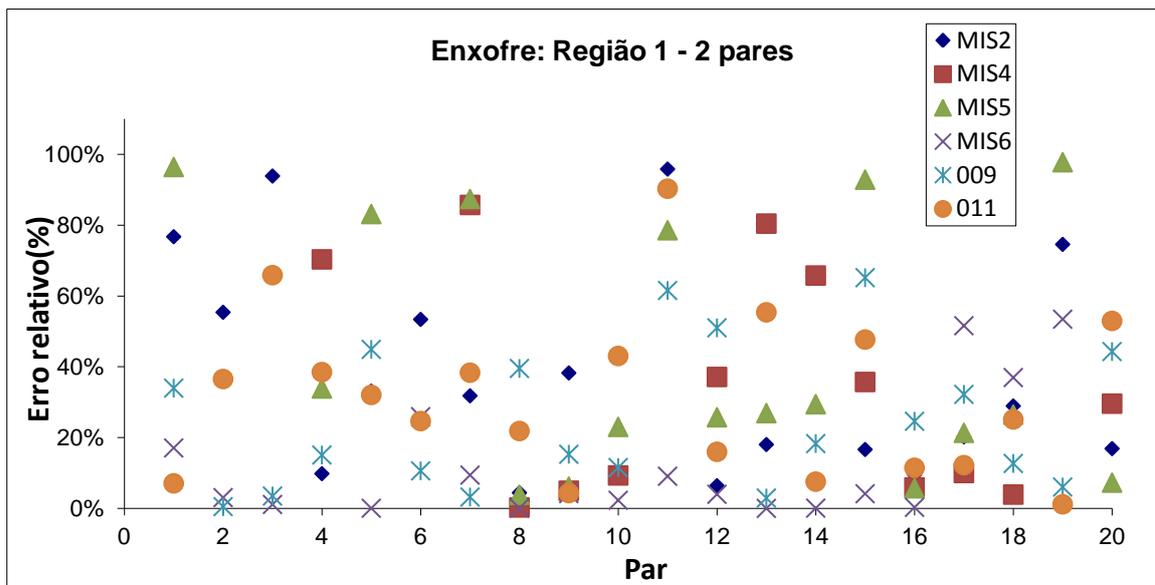


Figura 4.7 - Validação do modelo para a Região 1 com dois pares de Ex/Em.

### 4.3.2 Região 2

As mesmas etapas realizadas para a Região 1 foram aplicadas para a Região 2. As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam, respectivamente, o ajuste destes modelos considerando um e dois pares de Ex/Em, bem como o ajuste obtido com os quatro melhores pares, para a obtenção de modelos. O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) apresentado pelos respectivos modelos quimiométricos ajustados variaram de 0,9907 a 0,9772 para um par e 0,9995 a 0,9958, quando avaliado para dois pares.

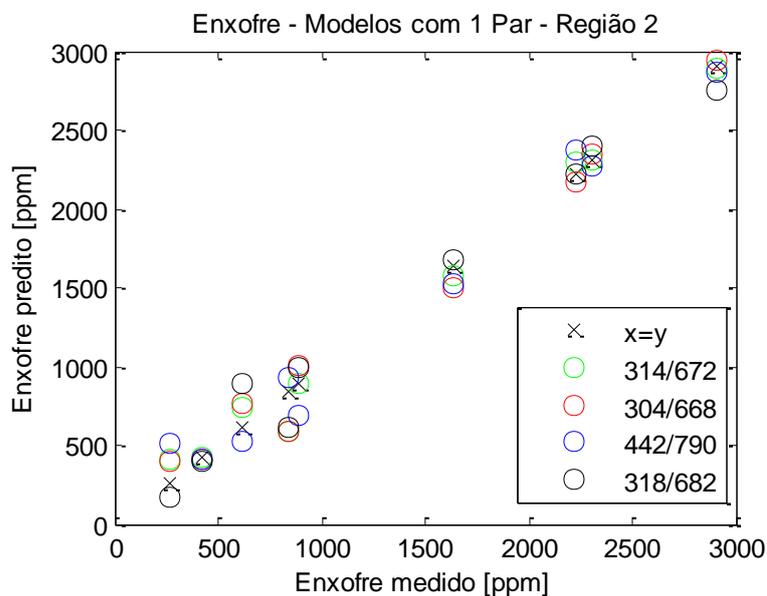


Figura 4.8 - Modelos com um par para a Região 2.

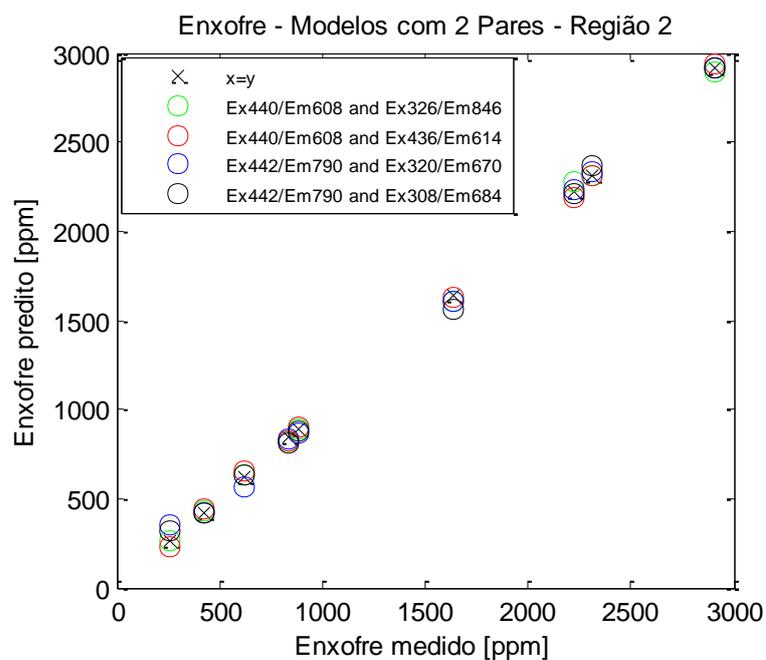


Figura 4.9 - Modelos com dois pares para a Região 2.

Na comparação entre os modelos para a Região 2, também se observa um melhor enquadramento dos valores para o modelo com dois pares de Ex/Em, conforme Figura 4.10.

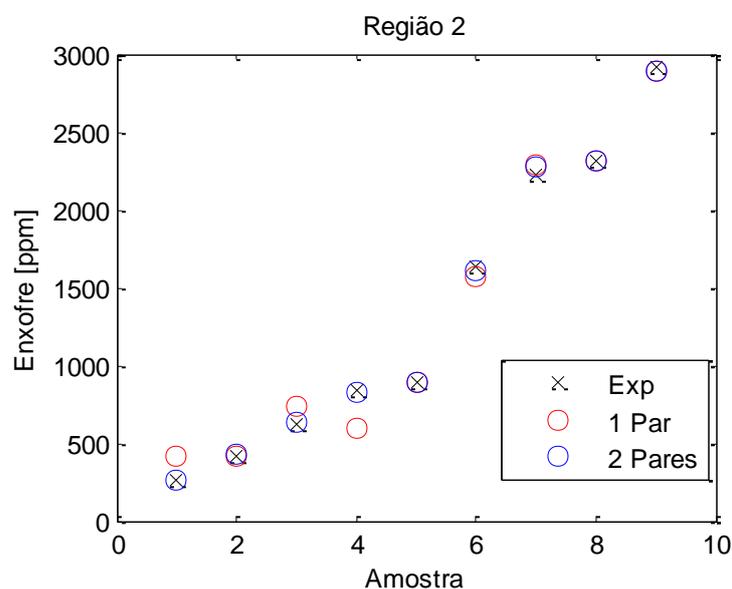


Figura 4.10 - Comparação entre os modelos para a Região 2.

As amostras utilizadas para validação do modelo foram as mesmas da Região 1 e os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 4.11 e 4.12. No Apêndice 3 é possível visualizar todos os dados em formato de tabela.

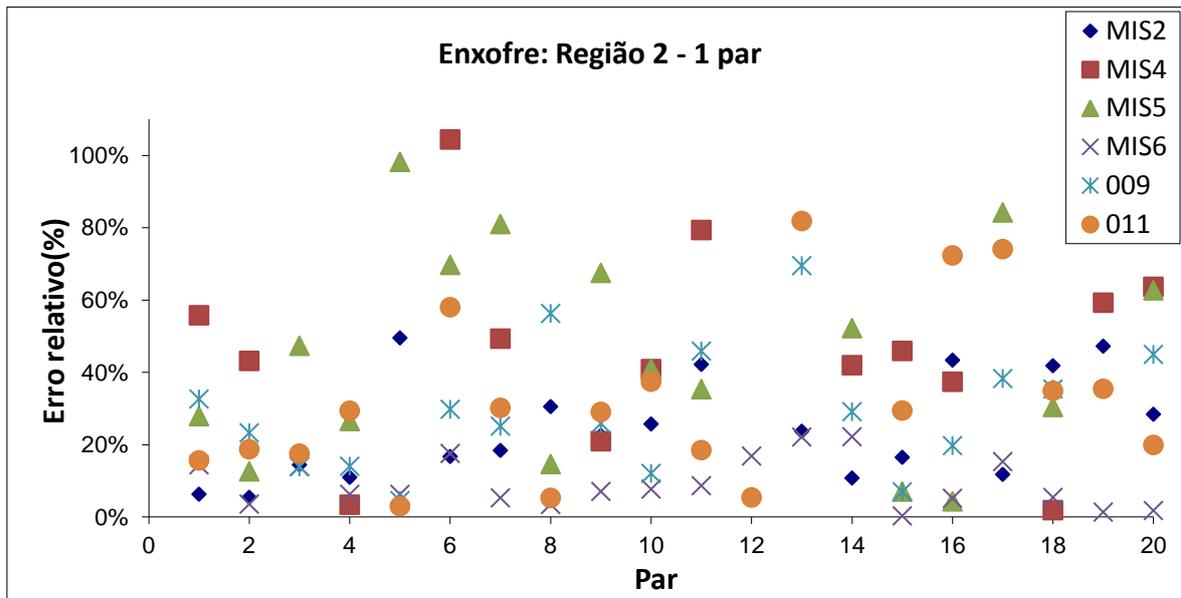


Figura 4.11 - Validação do modelo para a Região 2 com um par de Ex/Em.

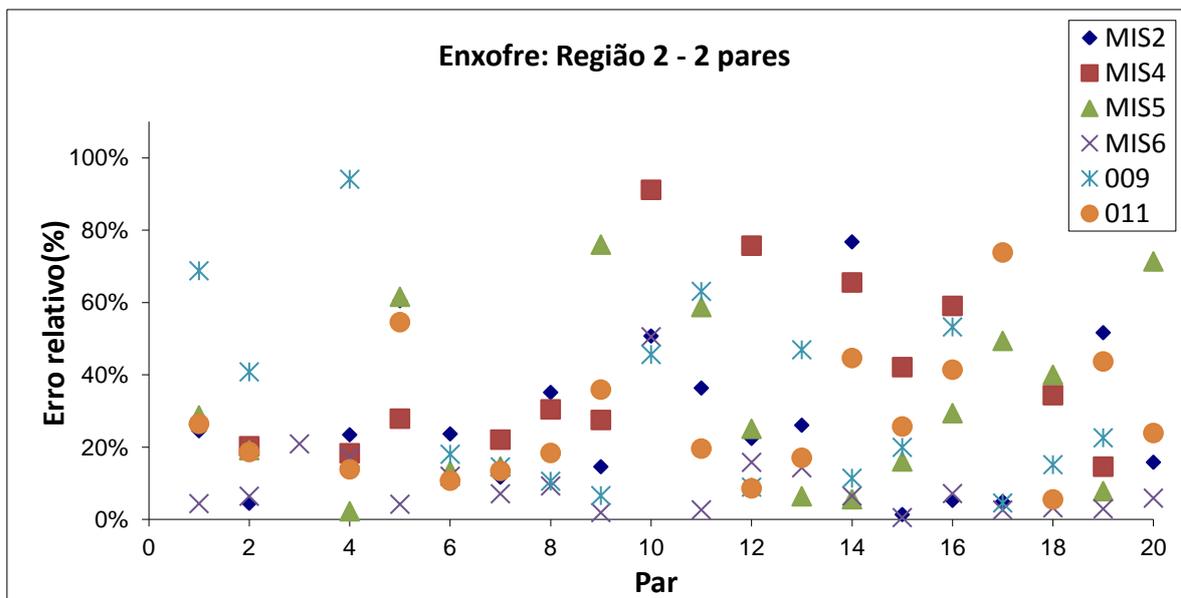


Figura 4.12 - Validação do modelo para a Região 2 com dois pares de Ex/Em.

Para os modelos com um e dois pares da Região 2, respectivamente 21 e 23% dos resultados apresentaram erros relativos abaixo de 10%. Entretanto, não foi possível identificar entre os vinte primeiros pares, um par de Ex/Em que tivesse erros menores do que 10% para todas as amostras.

As amostras do hidrotreatamento (006 e 007) e do produto final S50 (015), não foram utilizadas na validação, já que suas concentrações estavam fora do range do modelo construído, mas foram analisadas apenas para verificar como se comportavam diante dos modelos propostos. Os erros ficaram muito elevados, conforme pode ser visualizado no Apêndice 4. Uma alternativa seria realizar uma modelagem considerando apenas correntes provenientes desta seção.

Outros testes, com diferentes amostras e cargas diferentes de petróleo devem ser realizados na tentativa de encontrar os pares mais adequados. Também pode ser realizada uma busca entre os 100 primeiros pares de Ex/Em, já que o  $R^2$  do centésimo par é ainda de 0,9821.

#### 4.4 Correlação entre HPA's e Enxofre

Uma vez que Patra e Mishra (2001) justificaram a presença de fluorescência nas amostras de óleo diesel em virtude da presença de HPA's, foi realizada uma correlação entre os resultados de enxofre, conforme ASTM D-4294, e os resultados de HPA's, conforme ASTM D-6591, nas mesmas amostras utilizadas nas medições de fluorescência. Na Figura 4.13, se encontram as amostras provenientes da unidade de destilação atmosférica 01, 02 e destilação a vácuo. Os resultados apresentaram uma boa correlação, com  $R^2 = 0,9879$ . Já na Figura 4.14, percebe-se que quando se trabalha com amostras provenientes de correntes similares, neste caso somente as provenientes da destilação atmosférica, os resultados são ainda melhores, com  $R^2$  de 0,9941.

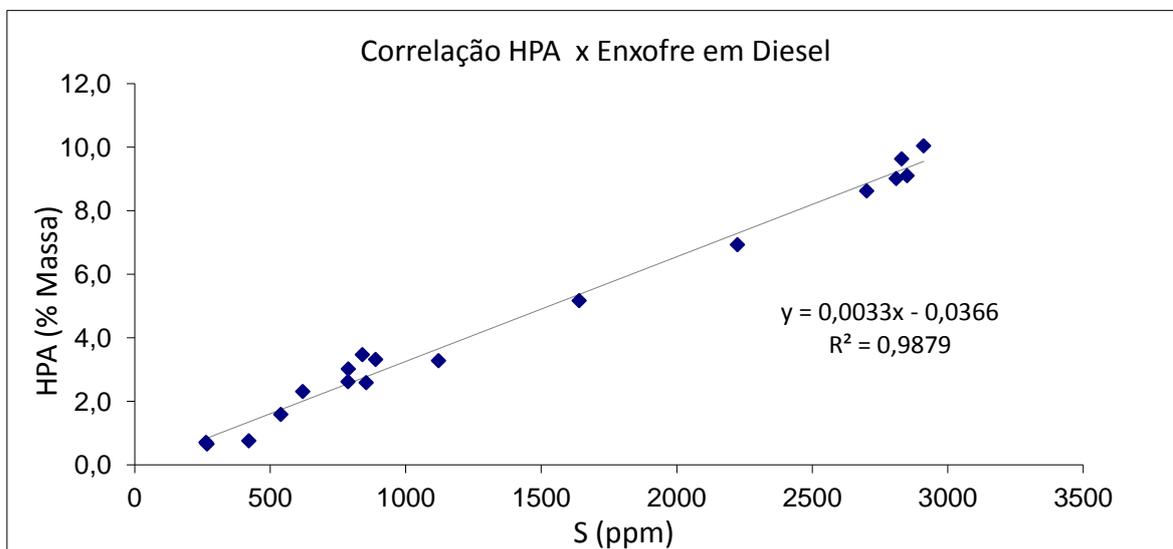


Figura 4.13 - Correlação HPA X S para correntes provenientes da destilação.

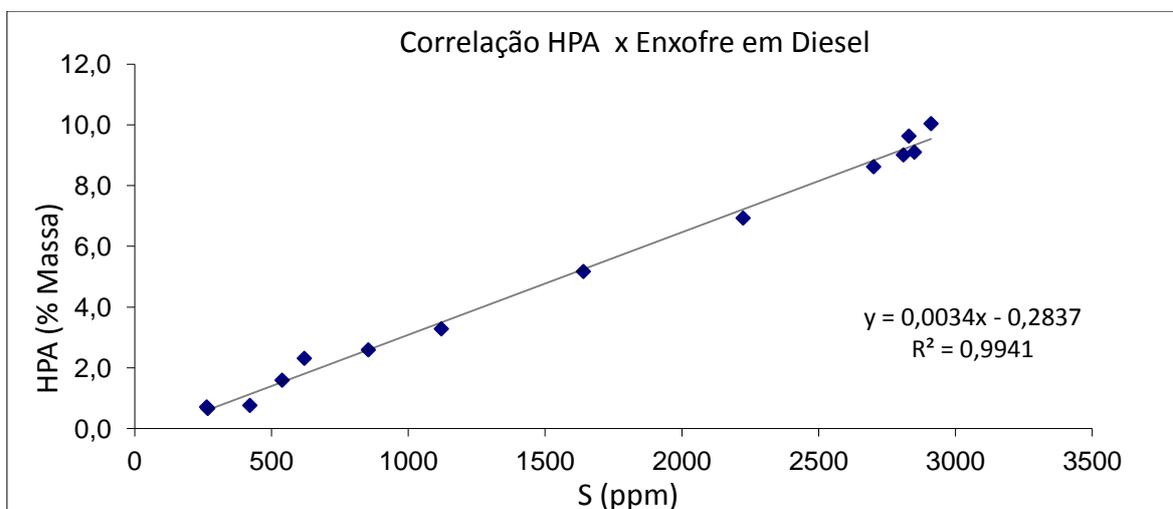


Figura 4.14 - Correlação HPA X S para correntes provenientes da destilação atmosférica.

Com o objetivo de verificar se esta correlação se mantinha com amostras de diferentes unidades, como as provenientes do setor de hidrotreatamento, foram realizadas análises de enxofre e HPA's da carga da unidade, com alto teor de enxofre, e do produto de saída desta unidade, o qual contém baixos teores de enxofre. Neste estudo verificou-se que os HPA's também são removidos do processo de hidrotreatamento, no entanto, o valor de aromáticos totais permanece semelhante. Na Figura 4.15, são incluídas as amostras do HDT, destilação e também do produto final S50 (015). O valor do  $R^2$  neste caso foi de 0,785. Com isso, verifica-se que a correlação é viável apenas quando são consideradas correntes similares. Cada caso deve ser criteriosamente analisado e amostras representativas devem ser escolhidas para validação. Observando os pontos em vermelho na Figura 4.15, referentes às amostras do HDT, é possível sugerir que a correlação apenas com amostras do hidrotreatamento também daria bons resultados.

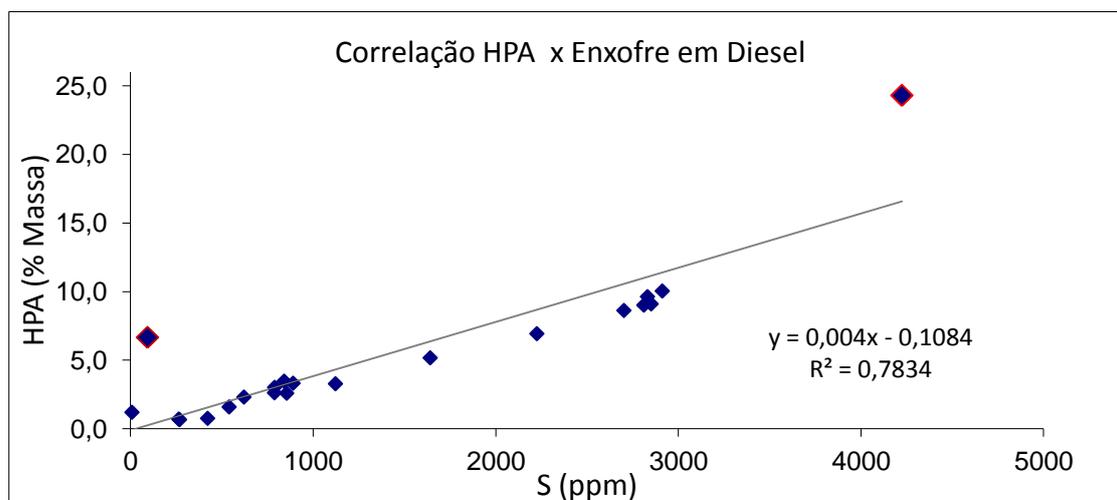


Figura 4.15 - Correlação HPA X S para correntes provenientes da destilação e HDT.

Verificou-se ainda, que utilizando amostras de correntes similares, também existe correlação entre os resultados de enxofre e aromáticos totais, apresentando  $R^2$  de 0,9587, conforme mostra o Apêndice 5.

A determinação de aromáticos e HPA's por intermédio de analisadores em linha seria de suma importância, a fim de melhorar a qualidade do óleo diesel, com rapidez na resposta e principalmente por evitar exposição humana a componentes perigosos à saúde, tais como o benzeno, tolueno e demais aromáticos carcinogênicos, já que a técnica atualmente aceita demanda envolvimento de mão de obra técnica.

#### 4.5 Validação do modelo para análise de HPA's

Com base nos resultados obtidos na correlação entre as análises de enxofre e HPA's, tentou-se validar a técnica também para a análise de poliaromáticos. Foram utilizados os mesmos dados obtidos com as análises de fluorescência para o enxofre. Nas Figuras 4.16 e 4.17 são visualizados os resultados do modelo para um e dois pares de Ex/Em da Região 1.

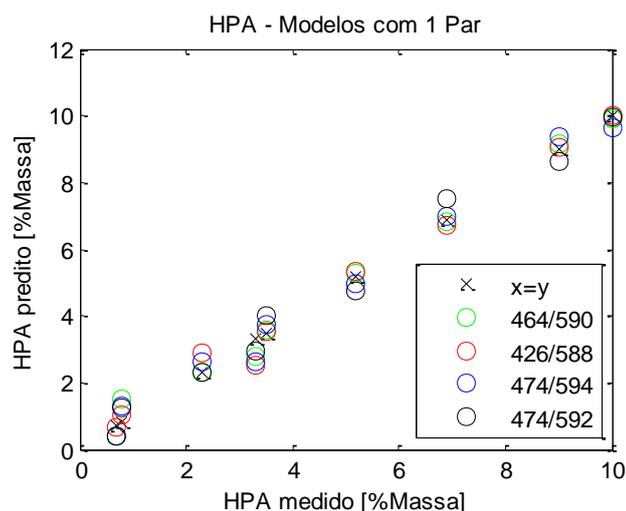


Figura 4.16 – HPA: Modelos com um par para a Região 1.

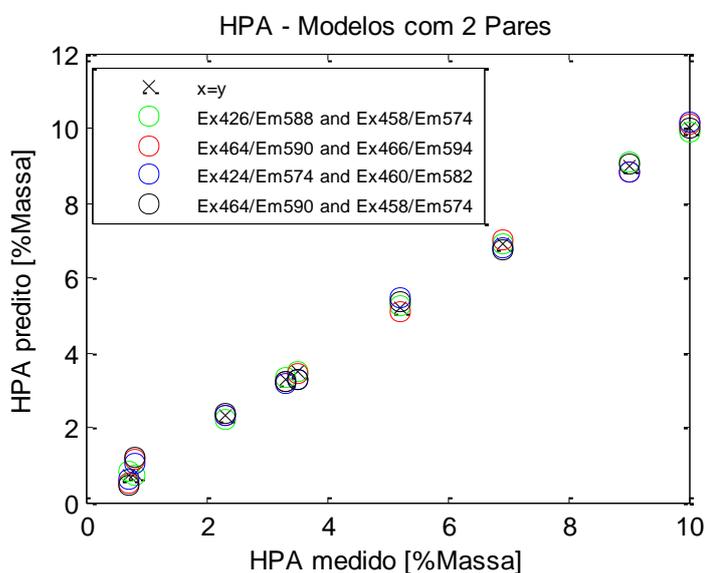


Figura 4.17 - HPA: Modelos com dois pares para a Região 1.

Os primeiros vinte pares avaliados apresentaram um coeficiente de determinação variando de 0,9899 a 0,9802 para o modelo com um par e 0,9995 a 0,9929 para o modelo com dois pares. Já para a Região 2, o  $R^2$  variou de 0,9752 a 0,9596 para o modelo com um par e de 0,9979 a 0,9913 para o modelo com dois pares. As Figuras referentes aos modelos desta Região podem ser visualizadas no Apêndice 6.

As mesmas amostras descritas na subseção 3.1 foram utilizadas para validação do modelo. Os resultados da predição para os vinte primeiros pares são apresentados nas Figuras 4.18 e 4.19, para a Região 1, considerando um e dois pares de Ex/Em, respectivamente. Nas Figuras 4.20 e 4.21 é possível visualizar os erros relativos à Região 2.

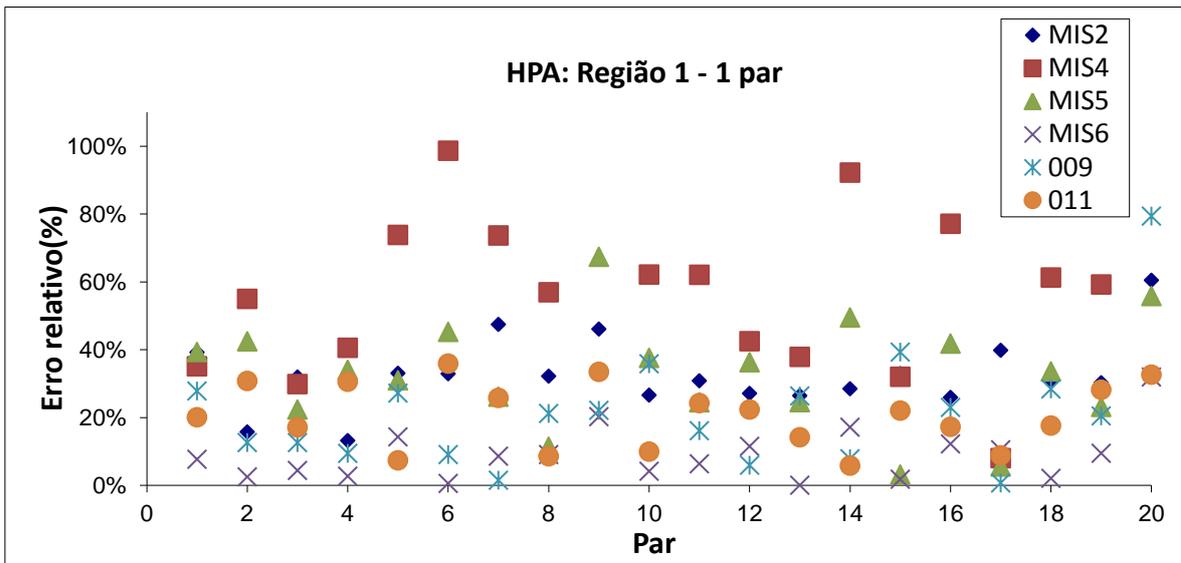


Figura 4.18 - Validação do modelo para HPA para Região 1 com um par de Ex/Em.

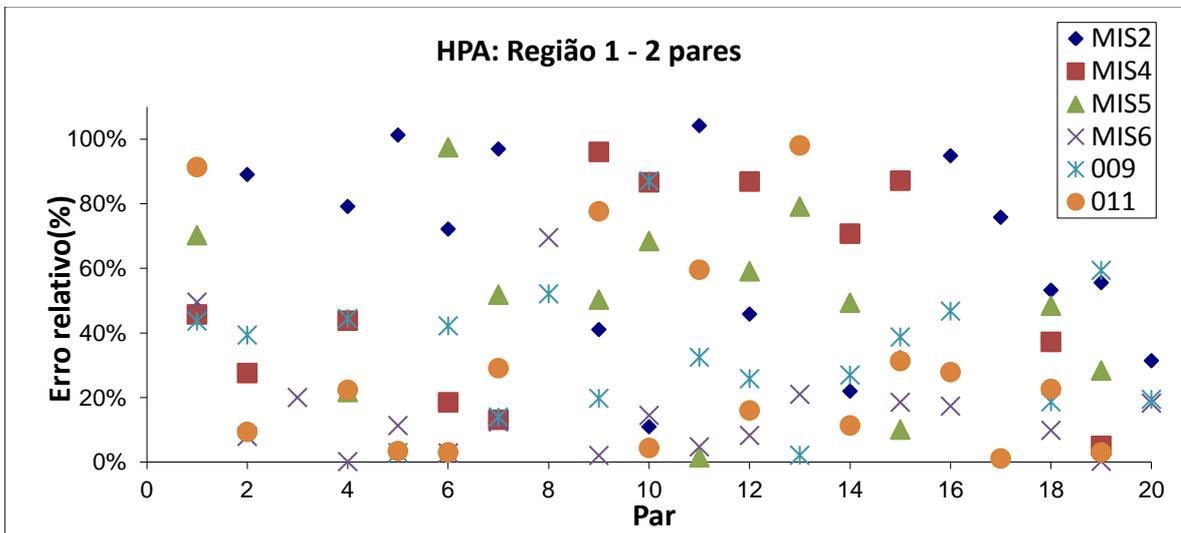


Figura 4.19 - Validação do modelo para HPA para Região 1 com dois pares de Ex/Em.

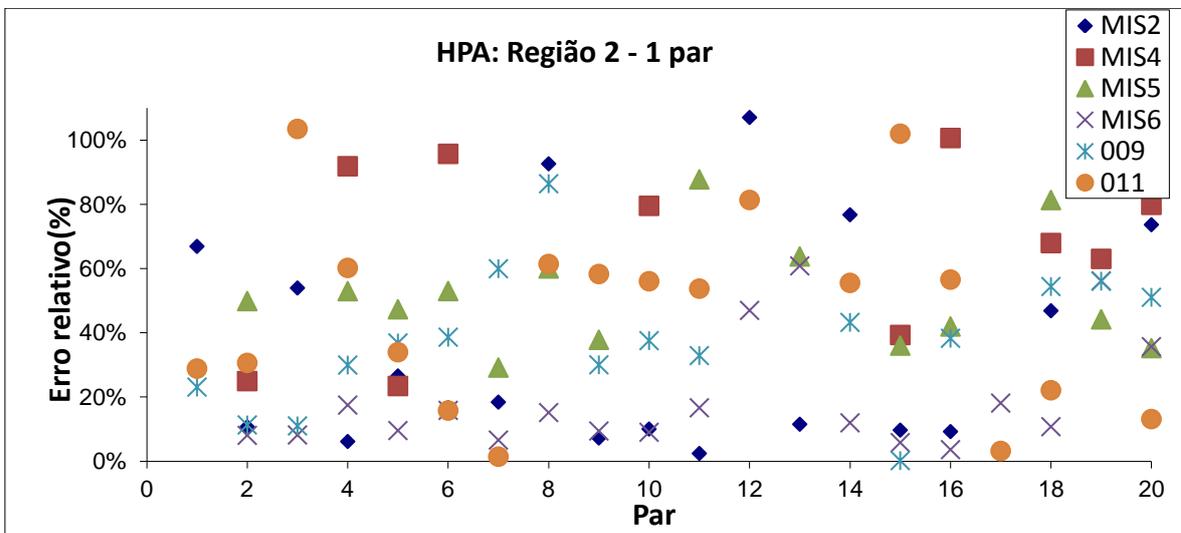


Figura 4.20 - Validação do modelo para HPA para Região 2 com um par de Ex/Em.

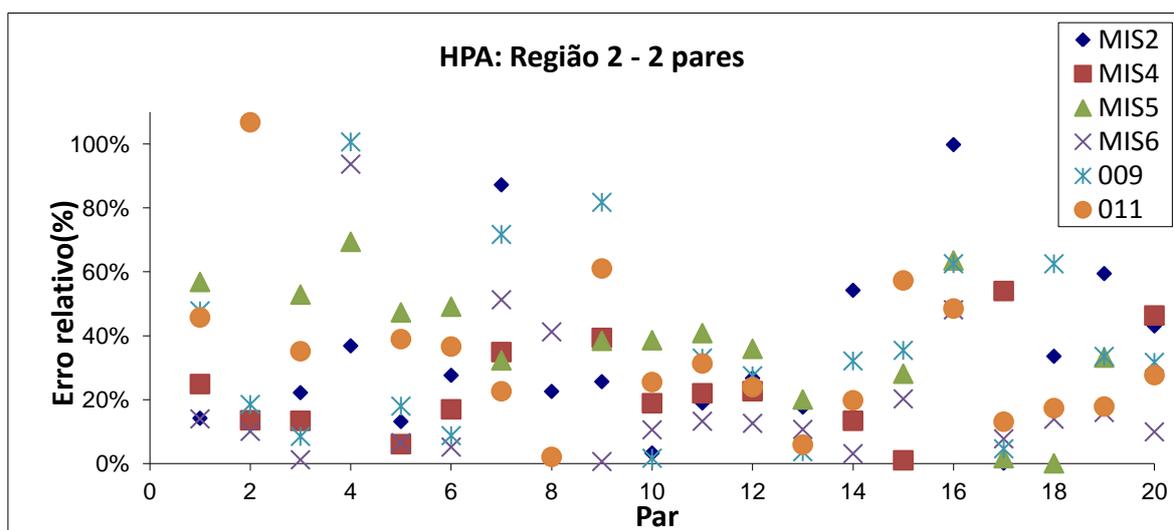


Figura 4.21 - Validação do modelo para HPA para Região 2 com dois pares de Ex/Em.

Era esperado que os resultados da validação para os HPA's fossem melhores que para o enxofre, já que a literatura justifica a fluorescência devido à presença de HPA's no óleo diesel. Apesar do modelo ter apresentado bons coeficientes de determinação no ajuste, os erros médios para o conjunto de validação ficaram superiores aos resultados obtidos para o enxofre. Os resultados foram relativamente melhores para a Região 1 considerando um par de Ex/Em, com 22% dos pares apresentando erros abaixo de 10% do valor medido. A amostra MIS2 não obteve nenhum resultado abaixo de 10% de erro e deve ser melhor investigada. Desconsiderando tal amostra, foi possível evidenciar coincidência para o décimo sétimo par, referente ao comprimento de onda de Ex430/Em592 com erros variando de 0,7 a 10,5% entre as amostras. Mais pares podem ser avaliados, já que o coeficiente de determinação se apresenta com valor de 0,9713 para o centésimo par.

Assim como para as previsões para o enxofre, as amostras do hidrotreatamento e a amostra 015 de S50 apresentaram erros muito elevados quando avaliadas para HPA's. Estes erros podem ser visualizados no Apêndice 7.

Diante destes fatos, dúvidas referentes à origem de fluorescência apresentada pelas amostras foram levantadas, já que apesar dos resultados satisfatórios para o modelo, este não conseguiu representar adequadamente as amostras da validação.

#### 4.6 Validação do modelo para a análise de aromáticos totais

Uma nova tentativa foi realizada com o objetivo de determinar os possíveis causadores da ocorrência de fluorescência. Nesta etapa do trabalho, a fluorescência foi associada diretamente às concentrações de aromáticos nas amostras.

Mais uma vez os modelos ficaram adequados, com valores de coeficientes de determinação para os primeiros vinte pares da Região 1 de 0,9851 a 0,9613 para o modelo com um par e de 0,9996 a 0,9940 para o modelos com dois pares de Ex/Em. As Figuras contendo os modelos podem ser visualizadas no Apêndice 8. As Figuras 4.22, 4.23, 4.24 e 4.25, apresentam os erros associados aos primeiros vinte pares de Ex/Em considerando um e dois pares, para as Regiões 1 e 2, respectivamente.

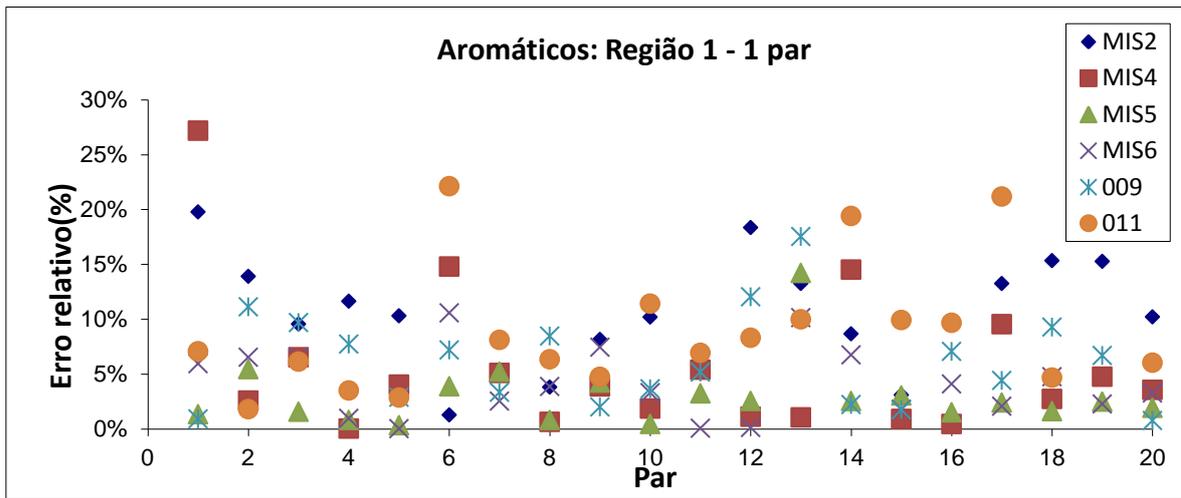


Figura 4.22 - Validação do modelo para aromáticos para a Região 1 com um par de Ex/Em.

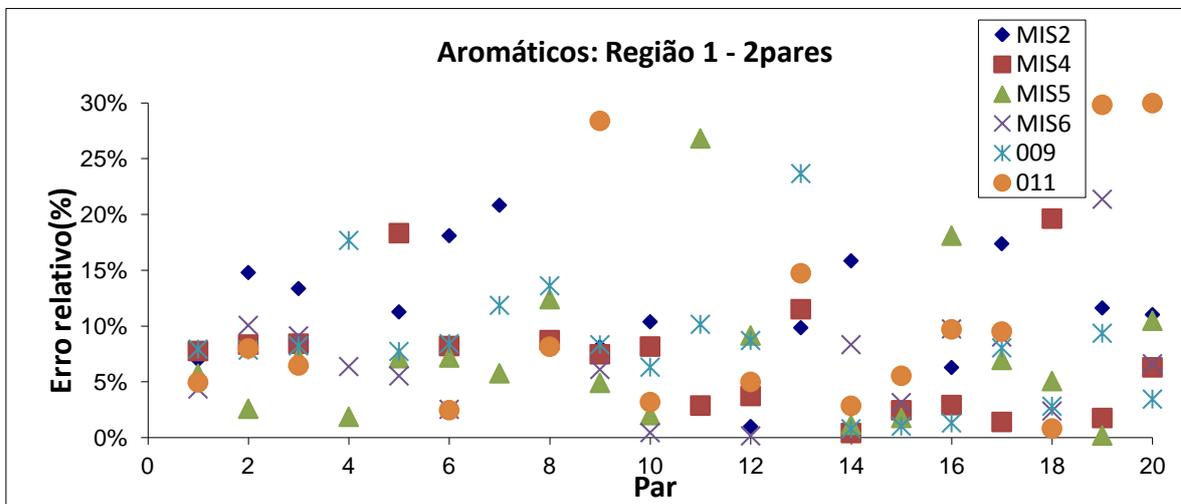


Figura 4.23 - Validação do modelo para aromáticos para a Região 1 com dois pares de Ex/Em.

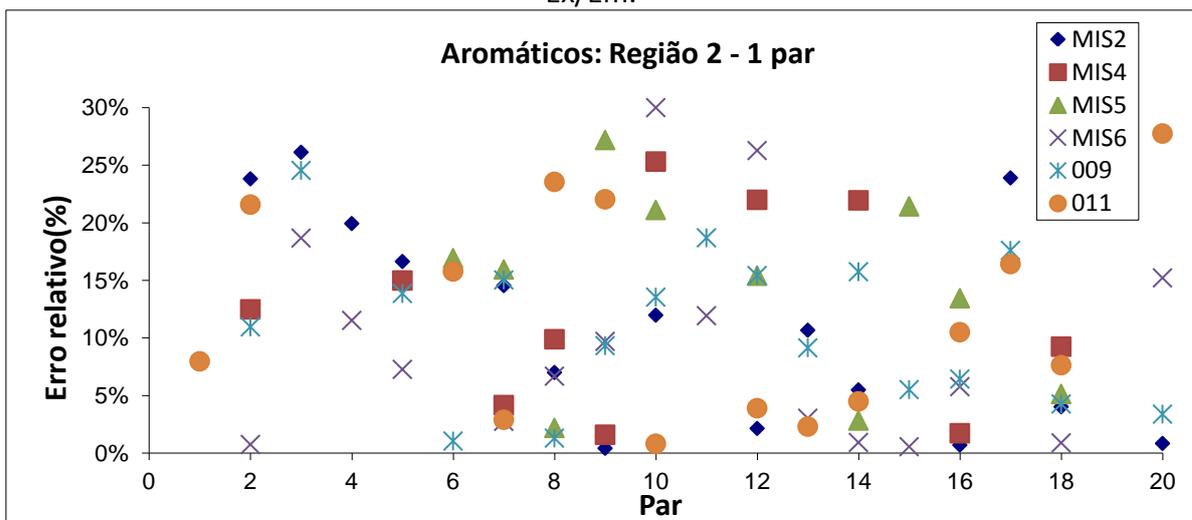


Figura 4.24 - Validação do modelo para aromáticos para a Região 2 com um par de Ex/Em.

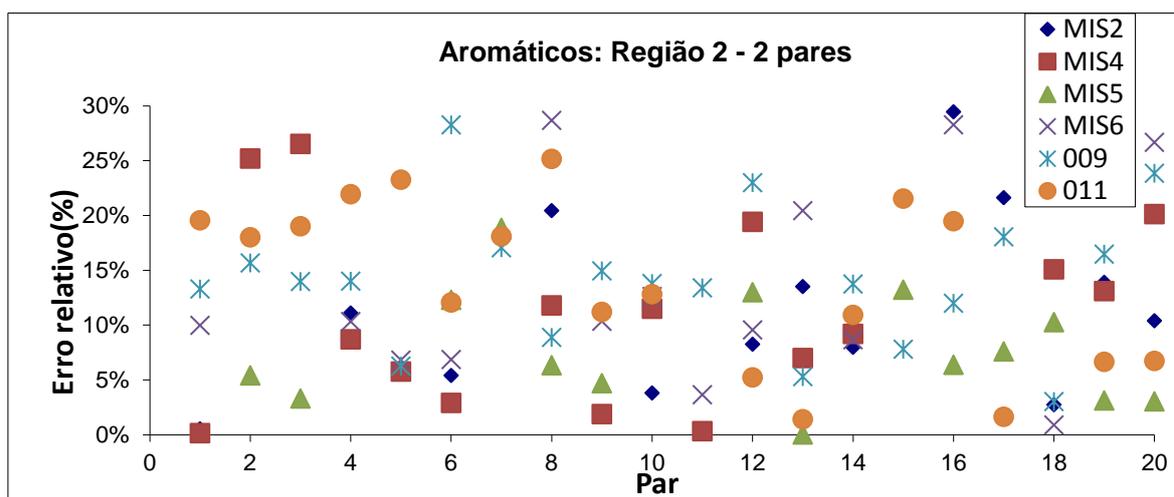


Figura 4.25 - Validação do modelo para aromáticos para a Região 2 com dois pares de Ex/Em.

A validação do modelo para a Região 1 considerando um par Ex/Em, apresentou 79% dos resultados abaixo de 10% de erro. Dos vinte primeiros pares analisados, sete poderiam ser utilizados para a construção do analisador, já que apresentaram erros abaixo de 10% em todas as amostras. Foram eles: par 3 (Ex484/Em596), par 7 (Ex488/Em594), par 8 (Ex492/Em600), par 9 (Ex432/Em594), par 11 (Ex478/Em592), par 15 (Ex474/Em592) e par 16 (Ex486/Em590). Já para o modelo com dois pares, 64% dos resultados ficaram abaixo de 10% de erro, com três conjuntos de pares coincidentes: par 1 (Ex288/Em456 e Ex486/Em590), par 12 (Ex500/Em594 e Ex456/Em596) e par 15 (Ex456/Em596 e Ex494/Em598).

Para a Região 2, tanto o modelo de um quanto o de dois pares, apresentaram 33% dos resultados abaixo de 10% de erro em relação ao valor medido. Para o modelo com um par, o décimo oitavo par (Ex450/Em618) apresentou todos os erros inferiores a 10% para as amostras selecionadas. Para o modelo com dois pares, não foi possível evidenciar um par, entre os vinte analisados, que tivesse erros abaixo de 10% para todas as amostras.

A validação para a análise de aromáticos totais apresentou excelentes resultados. Estes foram melhores para a Região 1, quando considerado o modelo com um par de Ex/Em. Apesar do modelo ter ficado adequado para a Região 2, a fluorescência de menos intensidade nesta região não conseguiu resultados satisfatórios na validação.

As amostras do hidrotreatamento tiveram seus erros reduzidos quando comparado com os resultados de enxofre e HPA's, conforme pode ser visto no Apêndice 9. Isto nos sugere que se trabalhássemos apenas com estas correntes a predição seria satisfatória, já que no modelo inicial não consta nenhuma corrente desta natureza. Também foi avaliada a predição do modelo para a amostra de diesel S50 (015), a qual apresentou 80% dos pares com erros menores que 10% para a Região 1, para o modelo com um par, os resultados são mostrados no Apêndice 9.

Os dados mostram claramente que os modelos quimiométricos foram capazes de inferir com exatidão os resultados de aromáticos totais, mostrando assim a viabilidade na utilização desta técnica analítica na caracterização de processos desta natureza, além da metodologia empregada na escolha dos conjuntos de pares Ex/Em.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Diante da complexidade das frações que compõem o óleo diesel, se torna necessário um estudo mais aprofundado das diferentes correntes que o originam. O modelo quimiométrico proposto para a análise de enxofre, apesar de ter apresentado altos coeficientes de determinação, não foi suficientemente adequado para encontrar o par ideal de Ex/Em, conforme proposto inicialmente.

A utilização de quatro parâmetros para o modelo de terceira ordem com um par de Ex/Em e seis para o modelo de segunda ordem com dois pares de Ex/Em, juntamente com as nove amostras para ajuste do modelo, fez com que o modelo com dois pares ficasse adequado para o ajuste, porém muitas vezes ruim para a validação.

Uma proposta de fácil execução seria aumentar a busca pelos pares coincidentes, já que o modelo apresenta bons resultados até um elevado número de pares. Outra alternativa, seria ajustar um modelo com mais dados amostrais, com diferentes cargas de petróleo, obtendo assim um conjunto mais significativo das amostras, ou até mesmo, separá-los por semelhança de correntes. Com a inclusão de mais amostras, é possível avaliar um modelo de maior ordem associado, já que apenas modelos de segunda e terceira ordem foram propostos.

A análise mais detalhada dos espectros poderia nos remeter a uma região de diferenciação, em que fosse possível isolar a área de fluorescência relativa ao enxofre e aos aromáticos. Neste caso, também deve ser avaliado se existe alguma interferência nos resultados quando compostos sulfurados estão ligados a cadeias aromáticas, o que pode acontecer em produtos oriundos do petróleo.

Para viabilizar a técnica para a medição de enxofre, também poderiam ser investigados outros parâmetros analíticos, tais como capacitância, impedância ou viscosidade, que pudessem ser correlacionados e por meio de uma calibração multivariada obter os resultados esperados.

Esta técnica mostrou-se bastante útil para análise de aromáticos, que também é um parâmetro importante para a qualidade do óleo diesel, estando relacionada com a queima incompleta e por isso com a poluição, embora não seja um parâmetro analítico exigido pela ANP. Uma importante aplicação seria na análise de aromáticos em hexano, a qual é atualmente realizada por cromatografia gasosa, em laboratório, gerando um atraso de resposta ao processo, além da exposição dos técnicos durante a coleta das amostras e execução dos ensaios.

O estudo também mostrou-se importante para a análise de HPA's já que, ao contrário do que a literatura referia, não foi evidenciado que a fluorescência se dava somente em virtude dos HPA's, mas sim o modelo era ainda melhor representado quando consideramos todos os aromáticos presentes na amostra.

Assim sendo, muitas pesquisas ainda podem ser realizadas com o objetivo de adequar os resultados obtidos, encontrando o par ideal de Ex/Em e com isso, projetar um analisador em linha que seja adequado para análises de enxofre.

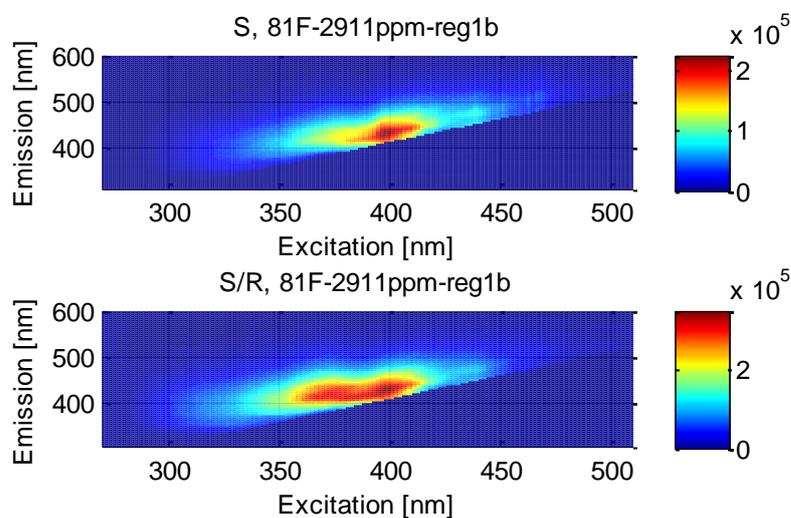
## Referências

- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. *Anuário Estatístico Brasileiro de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2011*. Disponível em: <[www.anp.gov.br/?pg57890](http://www.anp.gov.br/?pg57890)>, acesso em 15/04/2012.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. *Resolução ANP N°42, de 16/12/2009 - DOU 17/12/2009*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>, acesso em 10/05/2012.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D-4294 (2010): Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D-5453 (2009): Standard Test Method for Determination of Total Sulfur in Light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence*.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D-6591 (2011): Standard Test Method for Determination of Aromatic Hydrocarbon in Middle Distillates – High Performance Liquid Chromatography*.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *ASTM D-7039 (2007): Standard Test Method for Sulfur in Gasoline and Diesel Fuel by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*.
- CORGOZINHO, C. N. C. (2009). *Utilização de técnicas espectrofluorimétricas e quimiométricas na análise de biodiesel e de suas misturas com óleo diesel*. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.
- DESPOLUIR (2008). *A Qualidade do Diesel no Brasil*. Disponível em: <[www.cntdespoluir.org.br](http://www.cntdespoluir.org.br)>, acesso em 20/03/2012.
- EDGAR, T., & HIMMELBLAU, D. (1989). *Optimization of Chemical Processes*. Texas, McGraw-Hill Book Company.
- GOMES, H. O. (2009). *Curso Básico de Hidrorrefino*. Petrobras, Rio de Janeiro.
- GUERREIRO, T. B. (2010). *Desenvolvimento de um fluorímetro microcontrolado para determinação de clorofila a em águas superficiais*. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- GUIMARÃES, R. C. L. (2004). *Caracterização de Petróleo e interpretação de resultados*. Petrobras, Rio de Janeiro.
- LAKOWICZ, J. R. (2006). *Principles of fluorescence spectroscopy*. New York, Springer.
- MEIRA, MARILENA et al. (2011). *Identificação de adulteração de biocombustível por adição de óleo residual ao diesel por espectrofluorimetria total 3D e análise das componentes principais*. Química Nova, volume 34, nº 4.
- MULCHANDANI, A. e A. S. BASSI (1995). *Principles and applications of biosensors for bioprocess monitoring and control*. Crit. Rev. Biotechnol 1: 105-124.

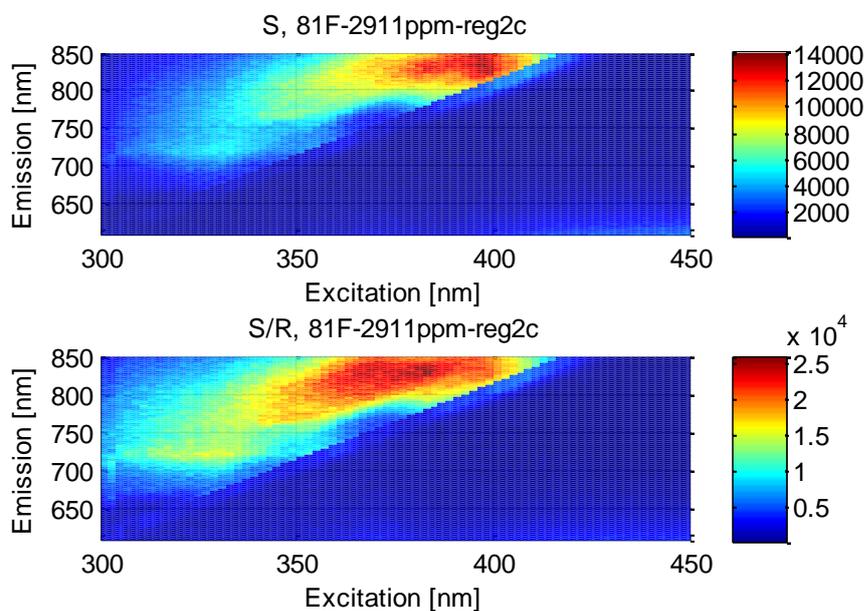
- PANTOJA, P. A. (2010). *Caracterização do petróleo por técnicas espectroscópicas e sua utilização na aplicação e desenvolvimento de métodos de inferência em processo de refino*. Universidade de São Paulo, São Paulo.
- PATRA, D., & MISHRA, A. (2001). Concentration dependent red shift: qualitative and quantitative investigation of motor oils by synchronous fluorescence scan. *Talanta*, vol. 53, p. 783-790.
- PATRA, D., & MISHRA, A. (2002). Recent Developments in multi-component synchronous fluorescence scan analysis. *Analytical Chemistry*, vol. 21, nº 12, p. 787-798.
- PEREIRA, J. J. (2009). *Ensaio de Qualificação e certificação de petróleo e derivados*. Petrobras, Rio de Janeiro.
- RANZAN, C. (2011). *Aplicação da Técnica de Espectroscopia Fluorescente na Caracterização de Bioprocessos*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- SCAFI, S. H. F. (2005). *Sistema de Monitoramento em Tempo Real de Destilações de Petróleo e Derivados Empregando a Espectroscopia no Infravermelho Próximo*. Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- SETIAWAN, D., KAZARYAN, A., MARTOPRAWIRO, M. A., & FILATOV, M. (2010). A first principles study of fluorescence quenching in rhodamine B dimers: how can quenching occur in dimeric species? *Physical Chemistry Chemical Physics*, p. 11238-11244.
- SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., & NIEMAN, T. A. (2002). *Princípios de Análise Instrumental* (5ª ed.). (I. Caracelli et al., Trad.) Porto Alegre, Bookman.
- OREGON MEDICAL LASER CENTER (OMLC). *Rhodamine B*. Disponível em: <<http://omlc.orgi.edu/spectra/PhotochemCAD/html/009.html>>, acesso em 15/04/12.

## Apêndice 1: Espectros para as Regiões 1 e 2

Região 1: Amostra 002



Região 2: Amostra 002



## Apêndice 2: Erros de predição para Enxofre - Região 1

Predição com um par Ex/Em:

Valor medido (ppm)	MIS2		MIS4		MIS5		MIS6		009		011	
	1121		539		854		2701		788		2850	
Par	Valor predito	Erro (%)										
1	1329	18,6%	590	9,4%	969	13,5%	2522	6,6%	590	25,1%	2326	18,4%
2	1311	16,9%	848	57,4%	1059	24,0%	2649	1,9%	721	8,5%	1833	35,7%
3	1632	45,6%	1341	148,9%	797	6,7%	2772	2,6%	696	11,7%	2500	12,3%
4	1208	7,8%	690	28,1%	850	0,5%	2540	6,0%	673	14,6%	2216	22,2%
5	1061	5,4%	615	14,1%	948	11,0%	2674	1,0%	542	31,2%	2207	22,6%
6	1621	44,6%	947	75,7%	1115	30,6%	1975	26,9%	242	69,2%	2045	28,3%
7	1230	9,7%	630	16,9%	870	1,8%	2922	8,2%	680	13,7%	2155	24,4%
8	1169	4,3%	721	33,8%	848	0,7%	2847	5,4%	597	24,2%	2560	10,2%
9	1160	3,5%	680	26,2%	946	10,8%	2583	4,4%	541	31,4%	2550	10,5%
10	1212	8,1%	680	26,1%	923	8,1%	2663	1,4%	583	26,1%	2408	15,5%
11	1269	13,2%	606	12,4%	824	3,5%	2488	7,9%	607	23,0%	2392	16,1%
12	1464	30,6%	1002	86,0%	1092	27,9%	2613	3,2%	615	21,9%	2251	21,0%
13	1026	8,5%	639	18,5%	982	15,0%	2702	0,0%	670	15,0%	2009	29,5%
14	1176	4,9%	701	30,1%	925	8,3%	2150	20,4%	643	18,4%	2156	24,4%
15	1155	3,1%	787	46,1%	762	10,8%	2579	4,5%	634	19,5%	2031	28,7%
16	1244	11,0%	651	20,8%	923	8,1%	2825	4,6%	499	36,7%	2278	20,1%
17	1372	22,4%	869	61,3%	832	2,6%	2182	19,2%	596	24,3%	1709	40,0%
18	1239	10,5%	576	6,9%	848	0,7%	2599	3,8%	701	11,0%	2413	15,3%
19	1210	8,0%	712	32,2%	889	4,1%	2692	0,3%	556	29,4%	2445	14,2%
20	1288	14,9%	708	31,3%	1032	20,9%	2642	2,2%	633	19,7%	2513	11,8%

Predição com dois pares de Ex/Em:

Valor medido (ppm)	MIS2		MIS4		MIS5		MIS6		009		011	
	1121		539		854		2701		788		2850	
Par	Valor predito	Erro (%)										
1	1981	76,7%	1416	162,7%	1677	96,4%	2239	17,1%	1056	34,0%	2648	7,1%
2	1742	55,4%	1335	147,7%	1900	122,4%	2618	3,1%	792	0,5%	1808	36,6%
3	69	93,9%	-6163	1243,5%	1101	228,9%	2731	1,1%	816	3,5%	972	65,9%
4	1011	9,8%	918	70,3%	565	33,9%	-1532	156,7%	669	15,1%	1753	38,5%
5	1492	33,1%	1166	116,3%	1564	83,1%	2703	0,1%	1142	44,9%	3764	32,1%
6	1719	53,4%	1748	224,2%	1946	127,9%	3401	25,9%	704	10,6%	2147	24,7%
7	1478	31,8%	1001	85,7%	108	87,4%	2446	9,4%	762	3,2%	1757	38,3%
8	1071	4,4%	537	0,3%	821	3,9%	2704	0,1%	476	39,5%	2227	21,9%
9	1550	38,3%	566	5,0%	907	6,2%	2588	4,2%	667	15,3%	2974	4,3%
10	1227	9,5%	589	9,3%	1051	23,0%	2639	2,3%	879	11,5%	1623	43,1%
11	2195	95,8%	1443	167,7%	1525	78,6%	2455	9,1%	1273	61,6%	5423	90,3%
12	1049	6,4%	339	37,1%	634	25,8%	2593	4,0%	1190	51,0%	2394	16,0%
13	1323	18,0%	973	80,4%	1084	26,9%	2702	0,0%	811	3,0%	1271	55,4%
14	1199	6,9%	184	65,8%	1106	29,4%	2698	0,1%	644	18,3%	2634	7,6%
15	934	16,7%	732	35,7%	61	92,9%	2813	4,2%	274	65,2%	1491	47,7%
16	1228	9,5%	571	6,0%	903	5,7%	2693	0,3%	594	24,6%	2523	11,5%
17	1348	20,2%	485	10,0%	1036	21,4%	4095	51,6%	534	32,2%	2501	12,2%
18	1445	28,9%	518	3,9%	1080	26,5%	3699	37,0%	688	12,7%	2134	25,1%
19	1957	74,6%	1510	180,1%	1689	97,8%	4145	53,4%	836	6,1%	2816	1,2%
20	931	16,9%	699	29,6%	916	7,3%	-519	119,2%	439	44,3%	1341	53,0%

### Apêndice 3: Erros de predição para Enxofre - Região 2

Predição com um par de Ex/Em:

Valor medido (ppm)	MIS2		MIS4		MIS5		MIS6		009		011	
	1121		539		854		2701		788		2850	
Par	Valor predito	Erro (%)										
1	1050	6,3%	840	55,8%	1092	27,9%	2312	14,4%	531	32,6%	2404	15,6%
2	1182	5,4%	772	43,2%	962	12,6%	2798	3,6%	605	23,3%	2316	18,7%
3	959	14,4%	1288	138,9%	1258	47,3%	3078	14,0%	897	13,9%	2351	17,5%
4	998	11,0%	557	3,4%	1081	26,5%	2532	6,3%	899	14,0%	2012	29,4%
5	566	49,5%	1323	145,5%	1693	98,2%	2870	6,3%	824	4,5%	2766	3,0%
6	933	16,7%	1102	104,4%	1449	69,7%	2227	17,6%	553	29,8%	1197	58,0%
7	915	18,4%	805	49,3%	1546	81,0%	2844	5,3%	590	25,1%	1990	30,2%
8	779	30,5%	1325	145,8%	979	14,6%	2795	3,5%	344	56,3%	2700	5,3%
9	868	22,5%	652	21,0%	1431	67,5%	2510	7,1%	584	25,9%	2022	29,1%
10	833	25,7%	759	40,9%	1205	41,1%	2909	7,7%	693	12,1%	1783	37,4%
11	648	42,2%	967	79,4%	1156	35,3%	2935	8,7%	426	45,9%	2323	18,5%
12	6002	435,4%	2350	336,0%	5565	551,7%	3156	16,9%	2354	198,7%	2696	5,4%
13	855	23,7%	3373	525,7%	3426	301,2%	3298	22,1%	1336	69,5%	517	81,8%
14	1000	10,8%	765	42,0%	408	52,2%	3300	22,2%	1017	29,1%	6589	131,2%
15	936	16,5%	787	45,9%	914	7,0%	2710	0,3%	733	7,0%	2011	29,4%
16	635	43,4%	741	37,4%	891	4,3%	2561	5,2%	632	19,7%	788	72,3%
17	1253	11,8%	1242	130,4%	1573	84,2%	3115	15,3%	486	38,3%	738	74,1%
18	652	41,8%	529	1,9%	1114	30,4%	2847	5,4%	509	35,4%	1855	34,9%
19	591	47,2%	858	59,3%	1887	121,0%	2664	1,4%	129	83,6%	1840	35,4%
20	802	28,4%	882	63,6%	1389	62,7%	2749	1,8%	434	45,0%	2282	19,9%

Predição com dois pares de Ex/Em:

Valor medido (ppm)	MIS2		MIS4		MIS5		MIS6		009		011	
	1121		539		854		2701		788		2850	
Par	Valor predito	Erro (%)										
1	846	24,5%	1312	143,4%	1100	28,8%	2819	4,4%	246	68,8%	2096	26,5%
2	1171	4,5%	430	20,2%	1018	19,2%	2527	6,4%	1110	40,8%	2318	18,7%
3	-6777	704,5%	-4751	981,5%	7573	986,8%	2136	20,9%	-578	173,4%	-4373	253,4%
4	858	23,4%	638	18,3%	873	2,3%	3164	17,2%	47	94,1%	2455	13,9%
5	443	60,5%	689	27,9%	1380	61,6%	2587	4,2%	-87	111,0%	1295	54,6%
6	856	23,7%	2303	327,2%	968	13,4%	2378	12,0%	930	18,1%	2544	10,7%
7	990	11,7%	420	22,1%	979	14,7%	2893	7,1%	903	14,5%	2467	13,4%
8	727	35,2%	703	30,5%	-281	132,9%	2952	9,3%	705	10,6%	2325	18,4%
9	957	14,6%	687	27,5%	1503	76,0%	2752	1,9%	736	6,6%	1826	35,9%
10	1690	50,7%	1030	91,2%	2564	200,2%	4066	50,5%	428	45,6%	9019	216,5%
11	713	36,4%	1486	175,6%	1356	58,8%	2629	2,7%	291	63,1%	2291	19,6%
12	869	22,4%	947	75,7%	1068	25,1%	2274	15,8%	717	9,0%	2604	8,6%
13	829	26,1%	1306	142,3%	909	6,4%	2315	14,3%	418	46,9%	2364	17,1%
14	260	76,8%	892	65,6%	806	5,6%	2877	6,5%	878	11,4%	1577	44,7%
15	1106	1,4%	766	42,1%	991	16,1%	2715	0,5%	945	20,0%	2117	25,7%
16	1062	5,3%	857	59,1%	1105	29,4%	2507	7,2%	368	53,2%	1669	41,4%
17	1066	4,9%	1278	137,1%	1276	49,4%	2772	2,6%	824	4,6%	745	73,8%
18	1051	6,2%	724	34,4%	1196	40,0%	2788	3,2%	669	15,2%	2692	5,6%
19	542	51,7%	618	14,6%	921	7,8%	2621	2,9%	610	22,6%	1605	43,7%
20	943	15,8%	-219	140,6%	1464	71,4%	2861	5,9%	-1317	267,1%	2168	23,9%

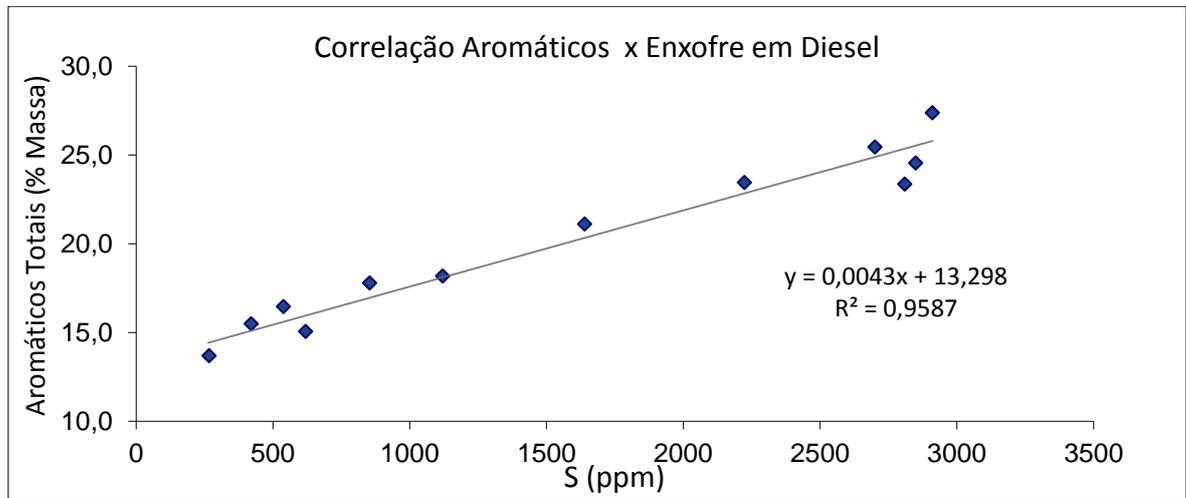
**Apêndice 4 : Erros de predição para Enxofre - HDT e S50**

Região 1:

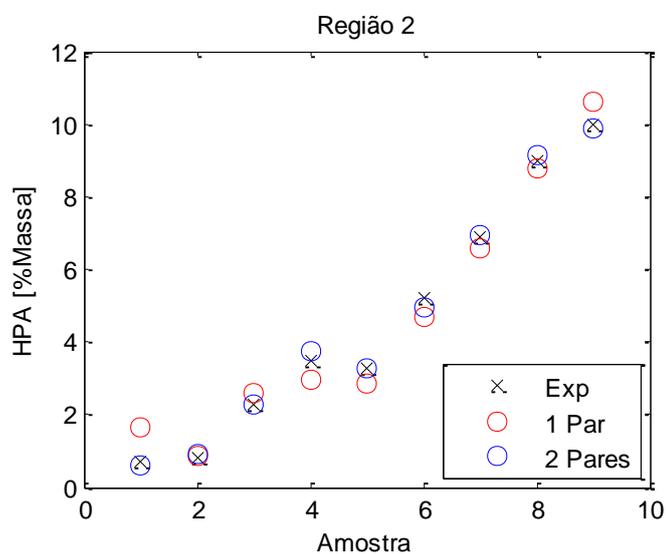
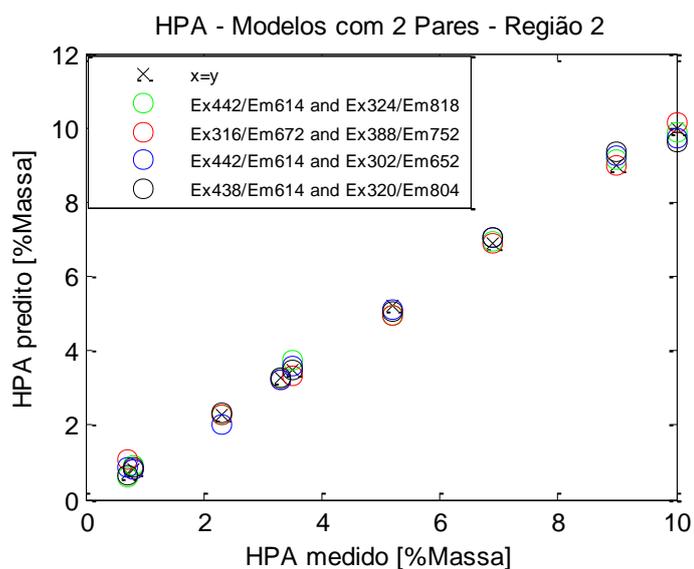
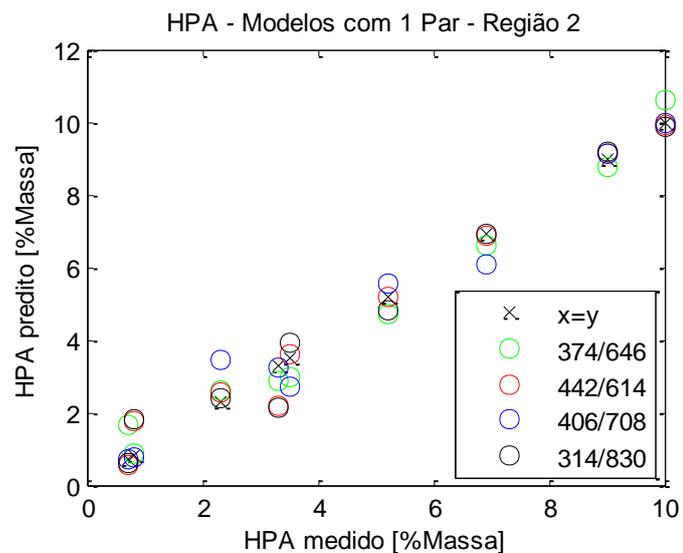
Valor medido (ppm)	Modelo com um par de Ex/Em						Modelo com dois pares de Ex/Em					
	Amostra 006		Amostra 007		Amostra 015		Amostra 006		Amostra 007		Amostra 015	
	4224		92,3		6,6		4224		92,3		6,6	
Par	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)
1	7713	83%	3554	3750%	1352	20388%	10611	151%	4693	4985%	1397	21071%
2	10759	155%	7167	7665%	1159	17457%	22640	436%	7756	8303%	836	12565%
3	-35510	941%	-7025	7711%	1611	24314%	-21189	602%	-248590	269428%	-814	12440%
4	16656	294%	3683	3891%	1489	22462%	-15037	456%	3812	4030%	1588	23955%
5	2756	35%	3284	3457%	978	14719%	10802	156%	6198	6615%	4001	60518%
6	90500	2043%	26161	28243%	1333	20104%	30073	612%	6026	6428%	1229	18522%
7	8918	111%	4020	4256%	1394	21017%	-87452	2170%	-68539	74357%	1610	24290%
8	4852	15%	3979	4210%	1750	26414%	6000	42%	5896	6288%	2535	38312%
9	7949	88%	4450	4721%	1688	25478%	8297	96%	6705	7165%	3182	48117%
10	1839	56%	3220	3389%	1585	23908%	10430	147%	7305	7815%	573	8586%
11	9492	125%	4774	5072%	919	13826%	12431	194%	4979	5294%	3574	54047%
12	1147	73%	3306	3482%	1649	24884%	11260	167%	15379	16561%	3160	47775%
13	7471	77%	4244	4498%	1038	15626%	7908	87%	6626	7079%	-667	10210%
14	6853	62%	6258	6680%	1385	20878%	3308	22%	389	321%	1485	22402%
15	-29504	798%	10655	11644%	1233	18579%	-54982	1402%	-49139	53338%	-17792	269675%
16	-1452	134%	589	538%	2701	40823%	8363	98%	12143	13056%	3932	59475%
17	18598	340%	11309	12153%	1160	17478%	8707	106%	4663	4952%	1378	20781%
18	6049	43%	3110	3270%	1354	20413%	40701	864%	5776	6158%	3595	54362%
19	12216	189%	7171	7669%	1772	26751%	9745	131%	5230	5566%	1839	27766%
20	2897	31%	2953	3100%	2108	31845%	-21592	611%	4822	5125%	-4292	65127%

## Região 2:

Valor medido (ppm)	Modelo com um par de Ex/Em						Modelo com dois pares de Ex/Em					
	Amostra 006		Amostra 007		Amostra 015		Amostra 006		Amostra 007		Amostra 015	
	4224		92,3		6,6		4224		92,3		6,6	
Par	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)
1	10233	142%	2507	2617%	-2050	31156%	31678	650%	-130	241%	1208	18204%
2	7200	70%	2500	2608%	-7128	108093%	7668	82%	3620	3822%	1220	18386%
3	8354	98%	584	533%	1964	29661%	4490	6%	2520	2630%	1957	29553%
4	14084	233%	3824	4043%	706	10598%	6429	52%	2334	2429%	3623	54794%
5	11510	172%	5374	5722%	837	12574%	4052	4%	2063	2135%	-257	3991%
6	5104	21%	2718	2845%	811	12184%	5892	39%	2520	2631%	11253	170402%
7	1879	56%	2622	2741%	1690	25504%	8181	94%	1033	1019%	88	1239%
8	9883	134%	2476	2582%	722	10835%	26802	735%	1466	1488%	957	14398%
9	-19693	566%	2303	2395%	633	9484%	13566	421%	4116	4360%	-8736	132458%
10	-20092	576%	875	847%	1045	15732%	6495	54%	4201	4452%	755	11337%
11	8184	94%	2365	2462%	-352	5431%	6157	46%	2308	2401%	7155	108304%
12	-10518	349%	1944	2007%	1330	20047%	868	79%	2027	2096%	12	75%
13	2791	34%	-1972	2236%	1187	17878%	4752	13%	1905	1964%	-687	10514%
14	4034	4%	2137	2215%	375	5576%	5466	29%	2190	2272%	4914	74355%
15	-1259	130%	2374	2472%	693	10405%	3680	13%	2530	2641%	1430	21568%
16	12157	188%	3987	4220%	981	14759%	4971	18%	2321	2415%	-974	14865%
17	6616	57%	2490	2598%	1357	20459%	2436	42%	1529	1557%	1376	20748%
18	2683	36%	236	156%	1317	19858%	-2056	149%	1305	1314%	1255	18918%
19	4783	13%	2725	2852%	739	11097%	3237	23%	1957	2021%	-187	2933%
20	-22844	641%	1815	1866%	1349	20341%	4004	5%	2220	2305%	3746	56655%

**Apêndice 5: Correlação entre Enxofre e Aromáticos Totais**

## Apêndice 6: Modelos para análise de HPA's - Região 2



**Apêndice 7: Erros de predição para HPA's – HDT e S50**

Região 1:

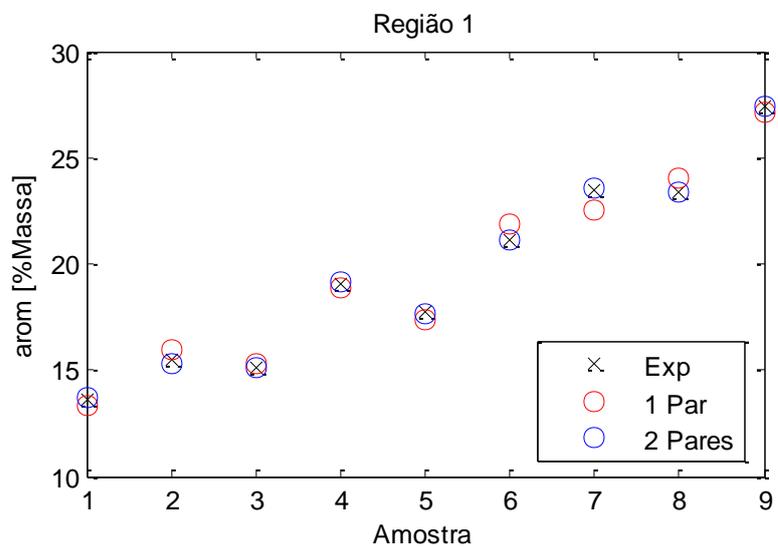
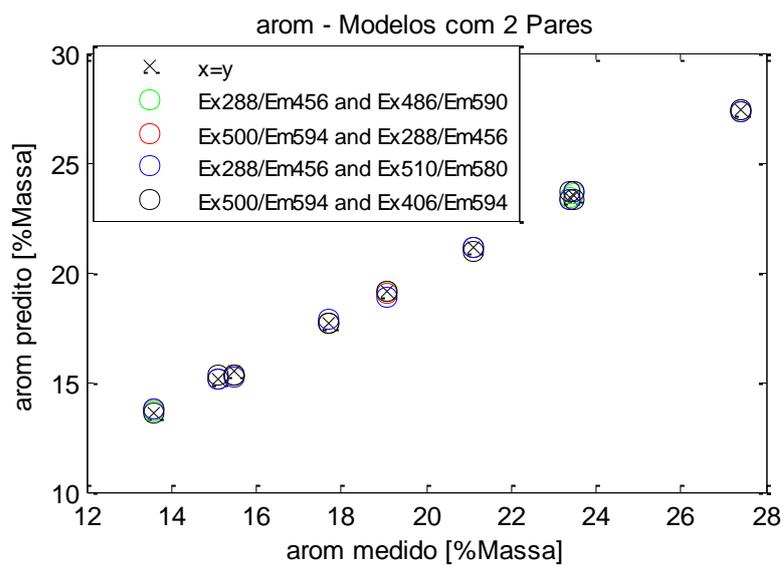
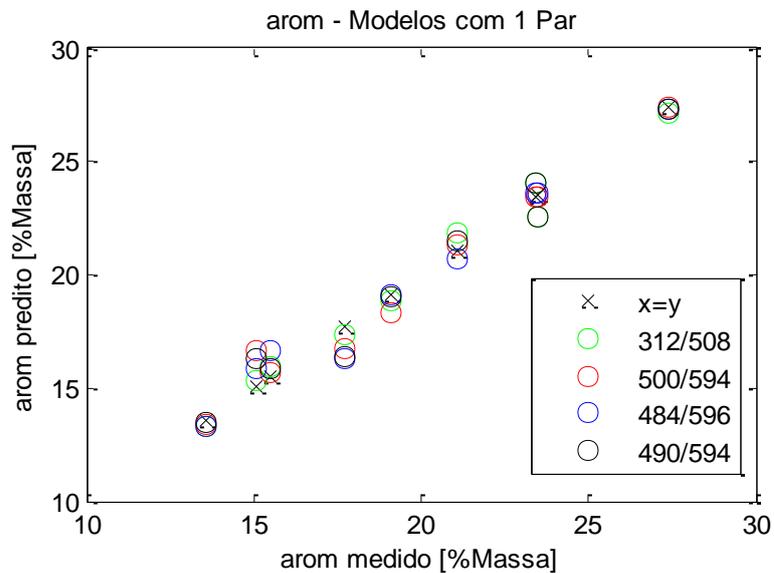
Valor medido (ppm)	Modelo com um par de Ex/Em						Modelo com dois pares de Ex/Em					
	Amostra 006		Amostra 007		Amostra 015		Amostra 006		Amostra 007		Amostra 015	
	24,3		6,7		1,2		24,3		6,7		1,2	
Par	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)
1	80,6	232%	14,2	113%	4,6	287%	50,3	107%	40,0	497%	39,4	3181%
2	46,6	92%	17,8	166%	3,9	221%	38,6	59%	12,9	93%	6,2	415%
3	97,7	302%	11,2	67%	4,6	287%	62,4	157%	11,2	67%	26,9	2143%
4	200,1	723%	14,6	117%	4,5	277%	58,5	141%	13,3	99%	8,3	594%
5	145,3	498%	24,9	272%	4,8	303%	147,5	507%	20,4	204%	5,3	342%
6	53,9	122%	32,0	378%	4,0	235%	9,2	62%	11,6	74%	7,4	513%
7	35,4	46%	12,9	92%	3,9	225%	19,5	20%	8,9	32%	8,7	622%
8	40,9	68%	11,4	70%	5,0	316%	42,0	73%	8,3	24%	14,4	1101%
9	35,1	44%	22,5	235%	7,8	553%	25,3	4%	9,3	39%	-28,3	2458%
10	64,1	164%	20,8	211%	5,4	351%	-318,7	1412%	140,5	2197%	5,6	366%
11	141,9	484%	14,4	114%	4,9	312%	73,4	202%	43,5	550%	32,3	2588%
12	127,7	425%	27,0	303%	4,8	299%	17,1	30%	9,7	44%	4,9	306%
13	40,6	67%	25,0	274%	5,9	388%	26,0	7%	8,7	30%	13,6	1034%
14	73,8	204%	45,2	574%	4,5	271%	207,8	755%	5,6	17%	147,0	12152%
15	58,3	140%	15,1	125%	4,2	250%	144,2	493%	83,5	1147%	4,8	299%
16	71,4	194%	28,0	317%	5,1	324%	124,0	410%	31,8	375%	23,1	1829%
17	56,3	132%	16,9	153%	3,8	215%	-335,4	1480%	207,7	3200%	-3,5	389%
18	39,3	62%	14,3	113%	5,2	336%	21,4	12%	30,2	350%	6,4	433%
19	141,9	484%	15,7	134%	4,2	250%	63,5	162%	27,1	305%	11,9	893%
20	527,7	2072%	146,1	2080%	4,7	293%	45,7	88%	12,8	91%	5,2	331%

## Região 2:

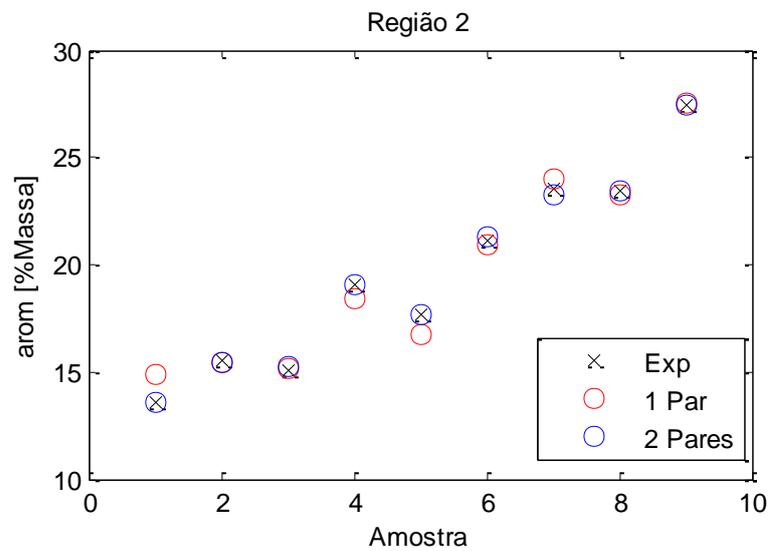
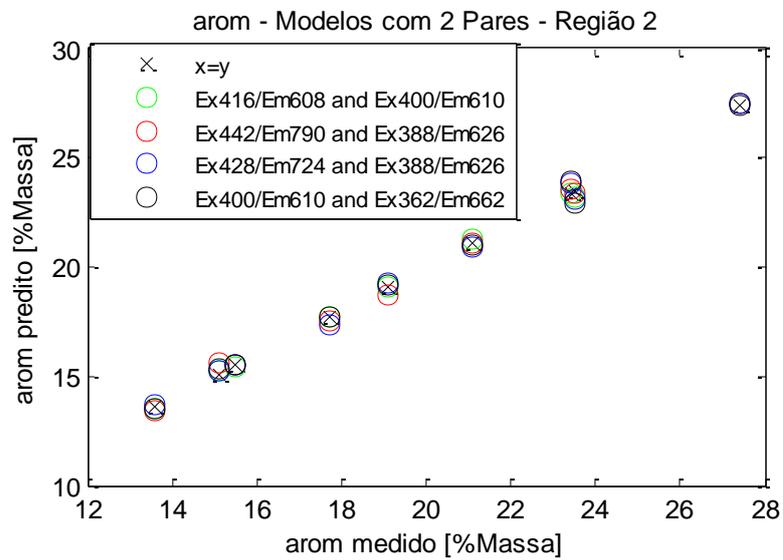
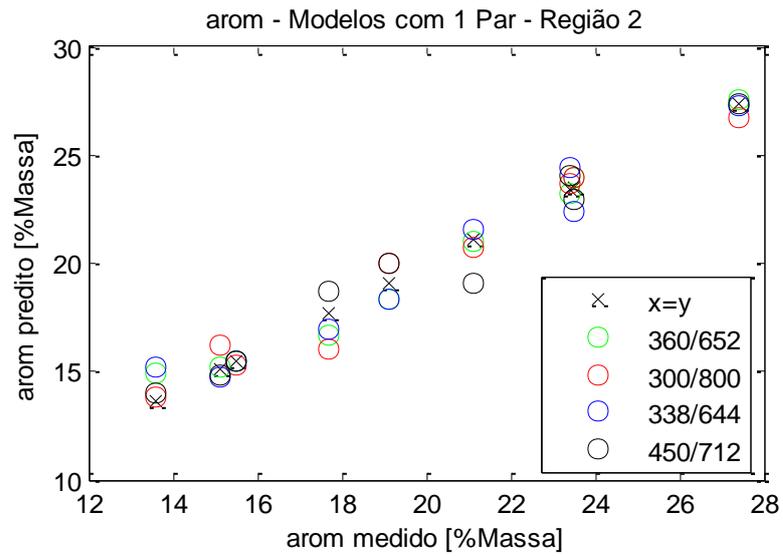
Valor medido (ppm)	Modelo com um par de Ex/Em						Modelo com dois pares de Ex/Em					
	Amostra 006		Amostra 007		Amostra 015		Amostra 006		Amostra 007		Amostra 015	
	24,3		6,7		1,2		24,3		6,7		1,2	
Par	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)
1	-86,1	454%	-74,4	1211%	2,1	79%	-56,2	331%	-14,7	319%	2,6	113%
2	60,5	149%	13,3	99%	4,3	255%	26,2	8%	7,4	10%	29,8	2387%
3	4,7	81%	2,8	58%	-0,2	115%	31,4	29%	13,7	104%	8,2	587%
4	6,6	73%	14,8	120%	3,1	159%	-950,5	4011%	-52,9	890%	-81,2	6867%
5	35,1	44%	14,2	112%	3,8	217%	30,5	26%	13,1	95%	7,6	534%
6	83,5	244%	19,0	183%	3,8	218%	28,9	19%	13,1	95%	11,0	815%
7	-71,9	396%	8,4	26%	3,3	176%	32,5	34%	11,6	73%	2,8	137%
8	6,0	76%	-47,4	807%	4,8	301%	21,0	14%	8,3	24%	14,3	1092%
9	5,7	76%	59,1	783%	4,7	289%	6,8	72%	28,7	328%	4,2	249%
10	5,2	79%	24,4	264%	9,5	691%	42,3	74%	15,4	129%	6,7	461%
11	4,4	82%	29,1	334%	7,7	544%	41,9	72%	15,5	131%	6,4	432%
12	12,4	49%	5,8	13%	17,3	1345%	39,6	63%	14,9	123%	9,5	689%
13	7,4	69%	-1,0	115%	1,7	38%	17,2	29%	10,4	55%	3,4	183%
14	7,4	70%	-18,2	372%	9,2	670%	44,0	81%	23,8	255%	2,5	112%
15	26,9	11%	9,7	44%	-1,3	209%	7,0	71%	-7,6	213%	-8,0	768%
16	3,9	84%	35,7	432%	6,4	435%	380,9	1467%	77,4	1055%	50,5	4112%
17	9,1	62%	16,3	143%	2,8	135%	9,7	60%	33,5	400%	15,1	1159%
18	-10,2	142%	8,3	24%	3,2	169%	26,9	11%	14,7	119%	2,6	119%
19	26,1	8%	8,6	28%	-33,7	2910%	24,1	1%	15,6	133%	4,1	238%
20	23,7	3%	8,1	20%	0,5	54%	7,5	69%	34,1	409%	27,6	2201%

## Apêndice 8: Modelos para análise de Aromáticos Totais

Região 1:



Região 2:



## Apêndice 9: Erros de predição para Aromáticos – HDT e S50

Região 1:

Valor medido (ppm)	Modelo com um par de Ex/Em						Modelo com dois pares de Ex/Em					
	Amostra 006		Amostra 007		Amostra 015		Amostra 006		Amostra 007		Amostra 015	
	39,7		43,9		21,8		39,7		43,9		21,8	
Par	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)
1	1041,8	2524%	293,2	568%	21,8	0%	19,7	50%	20,3	54%	20,5	6%
2	97,0	144%	24,2	45%	21,7	1%	26,4	34%	15,4	65%	20,9	4%
3	191,9	383%	27,6	37%	20,9	4%	28,0	29%	26,8	39%	25,6	17%
4	139,1	250%	30,3	31%	21,1	3%	141,1	256%	153,5	250%	18,2	16%
5	123,1	210%	29,3	33%	20,8	5%	268,7	577%	172,6	293%	23,0	5%
6	99,6	151%	54,5	24%	21,9	0%	38,7	3%	22,9	48%	21,7	1%
7	152,4	284%	31,1	29%	21,0	4%	200,9	406%	32,0	27%	16,4	25%
8	180,2	354%	27,3	38%	20,5	6%	-218,9	651%	26,2	40%	20,2	7%
9	115,9	192%	38,3	13%	18,9	13%	33,4	16%	19,5	56%	23,0	6%
10	177,3	347%	24,4	44%	21,7	0%	30,0	25%	15,3	65%	21,5	2%
11	161,4	307%	30,0	32%	21,0	4%	95,5	141%	96,5	120%	28,8	32%
12	183,5	362%	26,4	40%	21,4	2%	3,9	90%	12,6	71%	18,2	16%
13	395,1	895%	23,1	47%	20,3	7%	-21,6	155%	14,1	68%	3,2	85%
14	289,4	629%	73,3	67%	18,9	14%	19,5	51%	23,0	48%	21,5	1%
15	256,4	546%	31,6	28%	20,1	8%	43,9	11%	25,3	42%	20,2	7%
16	57,8	46%	28,2	36%	20,5	6%	49,8	25%	14,9	66%	20,7	5%
17	91,3	130%	51,0	16%	18,9	13%	20,4	49%	23,7	46%	20,3	7%
18	105,2	165%	24,1	45%	22,8	4%	40,8	3%	18,4	58%	17,0	22%
19	151,7	282%	80,9	84%	19,3	11%	-126,5	419%	22,1	50%	21,2	3%
20	176,7	345%	28,8	35%	21,2	3%	17,8	55%	28,6	35%	20,1	8%

## Região 2:

Valor medido (ppm)	Modelo com um par de Ex/Em						Modelo com dois pares de Ex/Em					
	Amostra 006		Amostra 007		Amostra 015		Amostra 006		Amostra 007		Amostra 015	
	39,7		43,9		21,8		39,7		43,9		21,8	
Par	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)	Valor predito	Erro (%)
1	22,3	44%	25,8	41%	21,0	4%	45,6	15%	60,6	38%	20,1	8%
2	24,4	39%	-36,8	184%	26,6	22%	56,3	42%	33,8	23%	23,0	6%
3	29,9	25%	20,7	53%	37,9	74%	29,3	26%	25,5	42%	22,1	2%
4	20,0	50%	23,2	47%	20,0	8%	40,5	2%	38,6	12%	19,4	11%
5	15,0	62%	18,2	59%	14,7	33%	11,0	72%	-2,0	105%	22,2	2%
6	54,1	36%	18,5	58%	21,4	2%	-61,3	254%	46,9	7%	15,5	29%
7	-56,4	242%	11,7	73%	18,1	17%	-59,8	251%	-6,7	115%	23,3	7%
8	17,8	55%	120,1	174%	20,5	6%	70,1	77%	64,2	46%	14,2	35%
9	67,8	71%	63,7	45%	19,4	11%	41,7	5%	47,8	9%	17,5	20%
10	17,3	56%	12,5	72%	21,4	2%	45,7	15%	71,9	64%	19,8	9%
11	13,9	65%	16,0	64%	13,9	36%	-116,0	392%	-5,3	112%	-20,3	193%
12	162,5	309%	34,0	23%	18,3	16%	-6,3	116%	23,6	46%	18,0	18%
13	-95,9	342%	21,2	52%	17,9	18%	23,7	40%	26,4	40%	18,1	17%
14	-167,1	521%	20,4	54%	18,2	16%	26,1	34%	60,3	37%	19,7	10%
15	54,1	36%	16,1	63%	23,0	6%	21,4	46%	8,7	80%	23,3	7%
16	137,7	247%	51,1	16%	17,8	18%	6,7	83%	15,4	65%	24,7	13%
17	-256,8	747%	224,8	612%	24,0	10%	41,1	4%	30,9	30%	17,4	20%
18	52,9	33%	27,8	37%	20,1	8%	17,8	55%	48,2	10%	20,9	4%
19	62,5	57%	36,3	17%	33,9	55%	39,1	2%	27,0	39%	14,3	34%
20	2,4	94%	24,6	44%	16,1	26%	10,3	74%	25,1	43%	18,9	13%

**Anexo 1: Especificações para óleo diesel S50, S500 e S1800.**

Tabela I – Especificações do óleo diesel S50, S500 e S1800.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE			MÉTODO	
		TIPO			ABNT	ASTM
		S50	S500	S1800		
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas			Visual	
Cor	-	Incolor a amarelo		Vermelho	Visual	
Cor ASTM, máx.	-	3,0			NBR 14483	D1500
Teor de biodiesel	% vol.	Legislação vigente			EN14078	
Destilação						
10% vol., recuperados	°C	Anotar			NBR 9619	D86
50% vol., recuperados		245,0 a 310,0				
85% vol., recuperados, máx.		-	360,0	370,0		
90% vol., recuperados		360,0 (máx.)	Anotar	Anotar		
Massa específica a 20°C	kg/m <sup>3</sup>	820 a 850	820 a 865	820 a 880	NBR 7148 NBR 14065	D1298 D4052
Ponto de fulgor, mín.	°C	38,0			NBR 7974 NBR 14598 -	D56 D93 D3828
Viscosidade a 40°C, máx.	mm <sup>2</sup> /s	2,0 a 5,0			NBR 10441	D445
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	Segundo Tabela			NBR 14747	D6371
Número de cetano, mín.	-	46	42	42	-	D613 D4737 D6890 D7170
Resíduo de carbono Ramsbottom no resíduo dos 10% finais da destilação, máx.	% massa	0,25			NBR 14318	D524
Cinzas, máx.	% massa	0,010			NBR 9842	D482
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1			NBR 14359	D130
Água, máx. (10)	mg/kg	Anotar	-	-	NBR 11348	D6304
Contaminação total, máx. (10)	mg/kg	Anotar	-	-	EN 12662	
Água e sedimentos, máx. (10)	% volume	0,05			NBR 14647	D1796
Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, máx.	% massa	Anotar	-	-	-	D6591 (EN12916)
Estabilidade à oxidação, máx.	mg/mL	Anotar	-	-	-	D2274 D5304
Índice de neutralização, máx.	mg KOH/g	Anotar	-	-	NBR 14248	D974
Lubricidade, máx. (11)	micron	520			-	D6079
Condutividade elétrica, mín	pS/m	25	-	-	-	D2624 D4308

Fonte: Manual de Especificação de Produtos da Petrobras.