



**Vera Lúcia Pinto dos
Santos**

**Desenvolvimento e implementação de um processo
de quantificação de formaldeído em linha por NIR**



**Vera Lúcia Pinto dos
Santos**

**Desenvolvimento e implementação de processo de
medição em linha por NIR à fábrica de formol**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Doutor Maria Tereza Gomes, Professora Associada do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação de Maria Augusta Fernandes, Engenheira Responsável de Laboratório e Produção da Bresfor

o júri

presidente

Prof. Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Prof. Doutor Francisco Avelino da Silva Freitas
Investigador Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Engenheira Maria Augusta Fernandes
Responsável de Laboratório e Produção da Bresfor

agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço à Prof^a Doutora Maria Tereza Gomes, por todo o conhecimento partilhado, pela disponibilidade para ajudar ao longo de todo o trabalho e também pelo apoio para ultrapassar as dificuldades.

Agradeço também ao Eng^o Fernando Mendes pela oportunidade de fazer a tese na Foresa-Bresfor.

Não posso deixar de agradecer à Eng^a Maria Augusta Fernandes por todo o conhecimento partilhado e acompanhamento do trabalho.

Ao Sr. Carlos Pedro, técnico do Laboratório de Controlo da Qualidade, por todo o carinho que demonstrou desde o início, por todo o apoio, por acreditar sempre em mim, me incentivar, ter sempre uma palavra amiga e por todos os bons momentos e conhecimentos partilhados.

Agradeço ao pessoal da Bresfor em geral pela maneira como me recebeu e me tratou ao longo destes últimos meses.

Um especial obrigado à minha família pelo apoio incondicional, pelo sacrifício e pelas palavras de força e motivação durante todo o curso.

E por último, agradeço aos amigos e colegas que me acompanharam ao longo deste percurso tornando tudo mais fácil e divertido.

palavras-chave

Formaldeído ; metanol ; NIR; análise in-line ; PLS

resumo

O formol é um dos principais produtos de venda produzidos pela Bresfor. É essencial controlar a concentração do formaldeído na saída da torre de absorção, bem como nos tanques de armazenamento onde a concentração é ajustada de acordo com o valor desejado pelo cliente.

As soluções de formaldeído requerem cuidados especiais, devido à possibilidade do mesmo entrar em polimerização e formar o para-formaldeído. Para prevenir a polimerização a temperatura deve-se manter em valores superiores a 55 °C, o que é garantido durante o processo de fabrico, e para concentrações de formaldeído inferiores à da saída da produção, pode recorrer-se à estabilização com metanol.

O controlo de qualidade do formol exige assim a quantificação do formaldeído e do metanol no produto acabado. Esta análise é feita laboratorialmente recorrendo a métodos químicos como volumetria e a cromatografia gasosa. É no entanto, igualmente importante o controlo do processo que exige que essas análises se façam em tempo real. O metanol é um dos reagentes usados no processo de fabrico sendo a sua presença à saída da torre de absorção indicação de reação incompleta. No vaporizador é introduzida uma corrente de ar que se mistura com o metanol, contribuindo para a oxidação do formaldeído, sendo também produzido ácido fórmico, um produto secundário cuja concentração é necessária controlar.

A espectroscopia NIR apresenta inúmeras vantagens como a rapidez, o facto de não necessitar de preparação da amostra, não ser uma técnica destrutiva e permitir a análise remota. Instalou-se na linha de produção de formaldeído uma sonda a funcionar no infravermelho próximo com o objetivo de quantificar o formaldeído, metanol e ácido fórmico in-line. Esta sonda eliminaria o processo de amostragem, fazendo-se a análise sem correr o risco de alterar a amostra por variação da temperatura e evitaria a exposição de um operador ao formol.

Este trabalho consiste em testes de calibração e validação dos resultados obtidos com uma sonda de imersão NIR na análise de amostras reais, recolhidas em diversos pontos da fábrica por comparação com os resultados das análises dessas mesmas amostras por métodos laboratoriais usados rotineiramente pela Bresfor.

Com uma sonda com um percurso ótico de 2 mm, consegue-se um bom ajuste para o formaldeído e para o metanol, embora não seja possível um bom ajuste para o ácido fórmico, uma vez que as concentrações deste se apresentam sempre em quantidades vestigiais.

A utilização do modelo ajustado à análise de quatro amostras retiradas da fábrica e a comparação das previsões com o resultado de análises laboratoriais, permite concluir, com uma probabilidade de 95%, que não há diferenças estatisticamente significativas tanto para as concentrações de formaldeído como para as concentrações de metanol.

keywords

Calibration; spectroscopy; formaldehyde; in-line analysis; methanol; NIR

abstract

Formaldehyde is one of the main products sold by Bresfor. It is essential to control the concentration of the formaldehyde in the manufacturing process as well as in the storage tanks, where the concentration is adjusted to the desired value required by the client.

Formaldehyde solutions require special care because they can polymerize and form para-formaldehyde. To prevent the polymerization, the temperature should be maintained above 55 °C, which is guaranteed during the manufacturing process. For temperatures below 55 °C methanol may be added for stabilization. Methanol is one of the reagents used in the manufacturing process and its presence at the outlet of the absorption column indicates that the reaction was not complete. The reactor is fed with a stream of air which contributes to oxidation of the formaldehyde and consequent production of formic acid. Therefore, it is also necessary to control the formation of this by-product.

The quality control of formol requires the quantification of both formaldehyde and methanol in the finished product. Traditionally the analysis is done in the laboratory by chemical methods such as volumetry and gas chromatography respectively. Besides controlling the final product, it is also important to monitor formol composition in real time along the manufacturing process and storage.

NIR spectroscopy has several advantages, it doesn't require sample preparation, it's not a destructive technique and remote analysis is possible. A NIR probe was installed in the production line with the goal to quantify the formaldehyde, methanol and formic acid. This probe would eliminate the sampling and transport, which would induce temperature variation, and prevents operator exposure to formaldehyde.

This work consisted in establishing a model through calibration and validation tests for results obtained with an immersion NIR probe collected in several points of the factory.

With a probe with a 2mm optical gap, a good fit for both formaldehyde and methanol was achieved. However, it was not possible to obtain a good fit for formic acid, as it was present in trace levels.

The use of the adjusting model to the analysis of four samples withdrawn from different points in the plant and the comparison of the predictions with the results obtained by laboratory analysis, allows us to conclude with a 95 % probability that there aren't statistically significant differences for both formaldehyde and methanol concentrations.

Índice

Lista de Figuras	xiii
Lista de Tabelas.....	xv
Abreviaturas	xvii
1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica.....	5
2.1. Princípios da espectroscopia de infravermelho.....	5
2.1.1. Vibrações moleculares	5
2.1.2. Zonas do infravermelho	6
2.1.2.1. Oscilador harmónico	8
2.1.2.2. Oscilador não-harmónico	9
2.1.3. Razões da escolha de NIR.....	10
2.1.4. Fatores de variabilidade do espectro de NIR	11
2.1.5. NIR com transformada de Fourier (FT-NIR)	11
2.2. Sondas	12
2.2.1. A fibra ótica.....	13
2.2.2. Sonda de imersão	14
2.2.3. Sonda industrial ou célula de fluxo	14
2.3. Quimiometria na calibração e previsão	14
2.3.1. Calibração univariada e multivariada.....	14
2.3.2. Validação.....	16
2.3.3. Modelo PLS.....	18
2.3.4. Considerações para o tratamento de dados.....	20
2.3.5. Otimização do modelo	21
2.3.5.1. Selecionar o método de processamento de dados.....	21
3. Instrumentação e métodos.....	23
3.1. Análise laboratorial	23
3.1.1. Análise do formaldeído	23
3.1.2. Análise do metanol.....	23
3.1.3. Análise do ácido fórmico	24

3.2.	Análise pelo novo método: NIR.....	25
3.2.1.	Preparação das amostras.....	25
3.2.2.	O espectrofotómetro.....	25
3.2.2.1.	O interferómetro ROCKSOLID.....	27
3.2.3.	Sondas.....	28
3.2.3.1.	Sonda de laboratório/imersão.....	28
3.2.3.2.	Sonda industrial.....	30
3.2.3.3.	Medições.....	31
4.	Resultados e discussão.....	33
4.1.	Espectros de Infravermelho do formol, formaldeído e metanol.....	33
4.2.	Comparação de duas metodologias de análise: Análise dos compostos conjunta ou em separado.....	36
4.2.1.	Ácido fórmico.....	36
4.2.2.	Formaldeído e metanol.....	39
4.3.	Previsão e validação dos métodos.....	40
5.	Projeto para instalação de uma nova sonda.....	51
5.1.	Escolha do local.....	51
5.2.	Escolha da sonda.....	51
5.3.	Custo.....	51
6.	Conclusões.....	53
7.	Referências.....	55
	Anexos.....	59
	Anexo A – Tabelas para determinação de metanol 2-15%.....	59
	Anexo B- Limites de deteção e quantificação para o método de GC.....	67

Lista de Figuras

Figura 1 - Espectro eletromagnético.	5
Figura 2 - Representação das vibrações de alongação, no lado esquerdo temos uma vibração antissimétrica e no lado direito temos uma vibração simétrica. Adaptado da referência [13].	6
Figura 3 - Representação das vibrações de deformação, na primeira tem-se <i>scissoring</i> no plano, na segunda <i>twisting</i> ou <i>bending</i> fora do plano, na terceira <i>rocking</i> ou <i>bending</i> no plano e finalmente, na quarta representação tem-se <i>wagging</i> fora do plano. Adaptado da referência [13].	6
Figura 4 - Maiores picos de absorção e bandas ativas no infravermelho próximo. Adaptado da referência [19].	7
Figura 5 - Diagrama dos níveis de energia e transições associadas para um oscilador harmônico diatômico (a) e oscilador anarmônico diatômico (b). Adaptado da referência [11].	9
Figura 6 - Diagrama Geral de um espectrofotômetro. Adaptado da referência [23].	11
Figura 7 - Caminho ótico da luz na fibra ótica.	13
Figura 8 - Espectrofotômetro Matriz-F. Adaptado da referência [20].	26
Figura 9 - Interferômetro de Michelson, composto por um espelho fixo (1) e um espelho móvel (2). Adaptado da referência [37].	27
Figura 10 - Interferômetro com espelhos em esquina.	27
Figura 11 - Interferômetro ROCKSOLID, onde em 1 se tem o divisor de feixe, 2 os retrorefletores de cubo esquina, e, por último, em 3 o mecanismo giratório sem desgaste. Adaptado da referência [37].	28
Figura 12 - Sonda de imersão IN237F-2. Adaptada da referência [24]	29
Figura 13 - Sonda IN242 instalada na instalação fabril.	30
Figura 14 - Setup Quant 2 method.	31
Figura 15 - Espectro de absorção de uma solução de formol medida com uma sonda com um percurso ótico de 2 mm, onde no eixo das abcissas se tem os valores do número de onda em cm^{-1} e nas ordenadas os valores das absorvências em u.a.	33
Figura 16 - Espectro de absorção do metanol por infravermelho próximo, onde no eixo das abcissas se tem os números de onda cm^{-1} e nas ordenadas as absorvências u.a.	34
Figura 17 - Espectro de absorção de uma solução de formaldeído a 20 % (m/m) preparado em laboratório.	34
Figura 18 - Espectros de absorção de formol onde a azul se tem a solução a uma temperatura de 53°C e a vermelho a uma temperatura de 45°C	36

Figura 19 - Comparação dos espectros registados com a sonda com um percurso ótico de 1 mm a azul e a vermelho com a sonda de percurso ótico 2 mm. No eixo das abcissas encontram-se os números de onda em cm^{-1} e nas ordenadas as absorvências em u.a.....	37
Figura 20 - Reta de calibração para o ácido fórmico através da sonda de 2 mm de percurso ótico, na abcissa apresentam-se os valores reais e nas ordenadas os valores previstos pelo modelo em % (m/m).	37
Figura 21 - Valores do RMSECV <i>versus</i> o valor do <i>rank</i> , onde a azul se encontra representado o valor do <i>rank</i> ótimo.	38
Figura 22 - Representação gráfica do coeficiente de correlação <i>versus</i> o <i>rank</i>	38
Figura 23 - Reta de calibração para o formaldeído, estando representados no eixo das ordenadas os valores previstos pelo modelo em % (m/m) e no eixo das abcissas os valores laboratoriais em % (m/m). Pode ainda observar-se o coeficiente de correlação, RMSEE e o RPD.	41
Figura 24 - Representação gráfica do RMSECV <i>versus</i> o <i>rank</i>	42
Figura 25 - Representação gráfica do coeficiente de correlação <i>versus</i> o <i>rank</i> para o processamento de dados em estudo.	42
Figura 26 - Reta da validação dos dados para o formaldeído, onde nas ordenadas se apresentam os valores previstos pelo modelo e nas abcissas os valores reais em percentagens mássicas.	43
Figura 27 - Calibração para o metanol na gama de concentrações até 13 % (m/m), onde no eixo das abcissas se tem os valores determinados pelos métodos analíticos de referência e nas ordenadas os valores das concentrações previstos pelo modelo.	44
Figura 28 - Representação do RMSECV em função do <i>rank</i> para o método do metanol.	44
Figura 29 - Representação do coeficiente de correlação em função do <i>rank</i> para o metanol.	45
Figura 30 - Reta de calibração do metanol para amostras com concentração inferior a 1% (m/m), onde nas abcissas representam-se os valores da concentração determinados por GC e nas ordenadas os valores de concentração previstos pelo modelo.	46
Figura 31 - Reta de calibração para o metanol até concentrações de 3% (m/m), onde nas abcissas representam-se os valores da concentração pelos métodos de laboratório e nas ordenadas os valores previstos pelo modelo.	46
Figura 32 - Representação do RMSECV <i>versus</i> o <i>rank</i> para a validação dos resultados. Daqui se retira que o coeficiente de correlação para a reta de validação dos resultados é 0,9733 e que o <i>rank</i> ótimo para esta calibração é 10.	47
Figura 33 – Representação do coeficiente de correlação <i>versus</i> o <i>rank</i> para a validação dos resultados. Onde se verifica também qual o <i>rank</i> ótimo para a calibração.	47
Figura 34 - Representação gráfica da área do sinal em função da concentração de metanol em percentagem mássica.	68

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Regiões espectrais do infravermelho. Adaptado da referência [16].	6
Tabela 2 - Comparação de 3 calibrações diferentes para o formaldeído.....	39
Tabela 3 - Comparação de 4 calibrações diferentes para o metanol.	40
Tabela 4 - Comparação de dois métodos na qual as calibrações foram feitas em simultâneo.	40
Tabela 5 - Amostras de concentrações conhecidas para verificar se os modelos davam bons resultados.....	48
Tabela 6 -Valores calculados pelo modelo de calibração do formaldeído e do metanol até 13 % (m/m) e respetivas diferenças em relação aos valores calculados pelos métodos analíticos de laboratório.	48
Tabela 7 - Valores de metanol da amostra de formol calculados pelo método analítico, concentrações previstas pelo modelo até 3% (m/m) e a diferença entre os dois anteriores.....	49
Tabela 8 - Tabela para a determinação indireta da concentração de metanol para concentrações de formaldeído entre 5 e 25 %. Do lado esquerdo está representada o valor da concentração de formaldeído em % mássica, no eixo das abcissas a densidade do formol a 15°C em g cm ⁻³ e, à direita lê-se a concentração de metanol em % mássica.	59
Tabela 9 - Tabela para a determinação indireta da concentração de metanol, para concentrações de formaldeído entre 10 a 30 % . Do lado esquerdo está representada a concentração do formaldeído em % mássica, no eixo das abcissas a densidade do formol a 15°C em g cm ⁻³ e, à direita lê-se a concentração de metanol em % mássica.	60
Tabela 10 - Tabela para a determinação indireta da concentração de metanol para concentrações de formaldeído entre 17 e 35 %. Do lado esquerdo está representada a concentração de formaldeído em % mássica, no eixo das abcissas a densidade do formol a 15°C em g cm ⁻³ e, à direita lê-se a concentração de metanol em % mássica.	61
Tabela 11 - Tabela para a determinação indireta da concentração de metanol, para concentrações de formaldeído entre 23 e 39 %. Do lado esquerdo está representada a concentração de formaldeído em % mássica, no eixo das abcissas a densidade do formol a 15°C em g cm ⁻³ e, à direita lê-se a concentração de metanol em % mássica.	62
Tabela 12 - Tabela para a determinação indireta da concentração de metanol, para concentrações de formaldeído entre 28 e 45 %. Do lado esquerdo está representada a concentração de formaldeído em % mássica, no eixo das abcissas a densidade do formol a 15°C em g cm ⁻³ e, à direita lê-se a concentração de metanol em % mássica.	63
Tabela 13 - Tabela para a determinação indireta da concentração de metanol, para concentrações de formaldeído entre 33 e 56 %. Do lado esquerdo está representada a concentração de formaldeído em	

% mássica, no eixo das abcissas a densidade do formol a 15°C em g cm ⁻³ e, à direita lê-se a concentração de metanol em % mássica.	64
Tabela 14 - Tabela para a determinação indireta da concentração de metanol, para concentrações de formaldeído entre 38 e 55 %. Do lado esquerdo está representada a concentração de formaldeído em % mássica, no eixo das abcissas a densidade do formol a 15°C em g cm ⁻³ e, à direita lê-se a concentração de metanol em % mássica.	65
Tabela 15 - Tabela para a determinação indireta da concentração de metanol, para concentrações de formaldeído entre 49 e 62 %. Do lado esquerdo está representada a concentração de formaldeído em % mássica, no eixo das abcissas a densidade do formol a 15°C em g cm ⁻³ e, à direita lê-se a concentração de metanol em % mássica.	66
Tabela 16 - Valores da área e concentração por GC, bem como os valores da área previstos.....	67

Abreviaturas

Sigla	Significado	Unidades
Bias	Desvio sistemático- é o desvio médio entre os valores das concentrações determinadas pelos métodos de referência e os valores previstos pelo modelo	% (m/m)
FT-NIR	Fourier Transform near-infrared – Espectrofotômetro de Infravermelho próximo com transformada de Fourier	-
FIR	Far-infrared spectroscopy – Espectroscopia de infravermelho longínquo	-
GC	Cromatografia Gasosa	-
MIR	Mid-infrared spectroscopy – Espectroscopia de infravermelho médio	-
m_{sf}	Massa da solução de formol	g
NIR	Near-infrared spectroscopy – Espectroscopia de infravermelho próximo	-
PLS	Partial least square – Regressão dos mínimos quadrados parciais	-
R	Rank - Número de fatores PLS	-
RPD	Residual Prediction Deviation - Desvio de previsão residual	-
R²	Coefficiente de correlação	-
RES	Resíduo- diferença entre o valor verdadeiro e os dados reconstruídos por factorização	% (m/m)
RMSECV	Root mean square error of cross validation – Raiz quadrada do erro médio quadrático de validação cruzada	% (m/m)
RMSEE	Root mean square error of estimation – Raiz quadrada do erro médio de estimação	% (m/m)
RMSEP	Root mean square error of prediction – Raiz quadrada do erro médio quadrático de previsão	% (m/m)
SD	Desvio padrão dos valores de referência	% (m/m)
SEP_{bias}	Erro médio corrigido do envasamento	% (m/m)
SSE	Standard Error of Estimation – Erro de estimativa padrão	% (m/m) ²
u.a.	Unidades de absorvência	u.a
V_{HCl}	Volume de HCl	mL
V_{NaOH}	Volume de NaOH	mL

Y_i^{meas}	Valores das concentrações verdadeiras	% (m/m)
Y_i^{pred}	Valores das concentrações previstas pelo modelo	% (m/m)

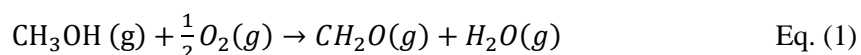
1. Introdução

A Bresfor, é uma empresa situada na Gafanha da Nazaré, constituída por uma área fabril composta por duas zonas distintas, uma pertencente à fábrica de produção de formol e a outra à fábrica de produção de resinas. O formol é um dos principais produtos da empresa, e tanto pode ser utilizado como matéria prima para a produção de resinas, como pode ser vendido para outras empresas, onde será utilizado em diversas aplicações, desde a sua utilização como matéria-prima para produção de outros produtos, como fungicidas, desinfetantes, vernizes e até mesmo para o embalsamento e conservação de espécies.

De um ponto de vista químico, o formaldeído é um aldeído alifático simples de fórmula química CH_2O . Na sua forma natural, é um gás incolor, com odor forte e irritativo. É um composto corrosivo e tóxico, quer por inalação, por ingestão ou em contacto com a pele. Para além disso, é um composto químico cancerígeno. Sendo assim, é sempre necessário ter um certo cuidado no manuseamento deste composto, quer esteja na fase gasosa, quer dissolvido, devendo sempre ser utilizadas luvas, óculos de proteção e máscara [1], [2], [3].

Na Bresfor, o formaldeído é produzido através da oxidação do metanol, que chega aos tanques através de uma pipeline instalada no porto de Aveiro. Muito resumidamente, o metanol que está nos tanques é enviado para os vaporizadores, misturado com o ar e sujeito a uma compressão e aquecimento.

A mistura já aquecida é então enviada para os reatores de feixe tubular, onde se irá dar a reação de formação de formaldeído, aquando do contacto dos reagentes com um catalisador de ferro e molibdénio. Esta reação encontra-se representada na Equação 1.



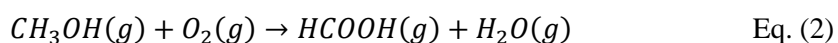
Sendo esta reação extremamente exotérmica, é libertada uma grande quantidade de energia sob a forma de calor, que é recuperado por um fluido térmico e que será posteriormente utilizado para a produção de energia elétrica numa turbina. Como a reação ocorre a temperaturas elevadas, é necessário arrefecer a mistura reacional, o que permite também controlar a concentração do ácido fórmico, sendo o calor resultante deste arrefecimento recuperado, sob a forma de vapor de baixa pressão, que é posteriormente utilizado no processo, como por exemplo, na vaporização do metanol antes de ser encaminhado para o reator.

Finalmente, após o arrefecimento da mistura reacional, esta alimenta uma torre de absorção, onde circula água em contra-corrente, que absorve todo o formaldeído e o metanol que não reagiu. Esta mesma coluna é alimentada por um caudal contínuo de soda, de modo a controlar o pH (o que melhora a absorção e permite maiores concentrações do produto final) e a concentração do ácido

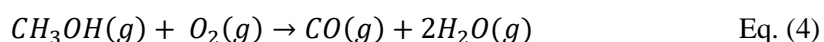
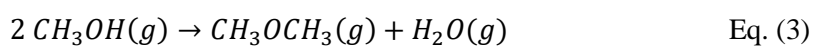
fórmico (subproduto). A solução final de formaldeído sairá então pela cauda da coluna, e será encaminhada para um tanque de receção.

É de notar que o metanol, que é um reagente, estará sempre presente na solução final ainda que em pequena quantidade. A sua concentração dar-nos-á a perceção do desempenho/rendimento e do estado de degradação do catalisador, pois se a solução final de formaldeído contiver valores superiores a 1 % deste componente, significa que é necessário parar a fábrica e substituir o catalisador.

O ácido fórmico é um produto de uma reação secundária de oxidação com o ar, que ocorre no reator de feixe tubular, representada na Equação 2. Este componente, o ácido fórmico, forma-se apenas a altas temperaturas e para se minimizar a sua formação, baixa-se a temperatura do formol à saída da torre. É igualmente necessário um controlo sobre a concentração deste componente, existindo restrições na sua concentração na solução do formol.



Além do ácido fórmico, formam-se mais dois produtos secundários, sendo eles o dimetil éter através da Equação 3 e o monóxido de carbono através da Equação 4. No entanto, estes subprodutos não entram na análise final do formaldeído porque eles não são absorvidos na coluna de absorção, e são posteriormente enviados para o incinerador catalítico onde vão ser destruídos.



Chama-se formol a uma solução de formaldeído com base de água, tal como se obtém neste caso, no qual as concentrações variam entre os 30 e os 55 % (m/m). No entanto, quando a concentração é elevada e se aproxima destes valores, a estabilidade fica comprometida, sendo necessários certos cuidados para evitar que o formaldeído polimerize, sob a forma de um precipitado branco, o chamado para-formaldeído com formula química $HO-(CH_2O)_x-H$, não havendo maneira de parar esta reação depois de iniciada. Assim, no caso de se querer armazenar este composto nos tanques para venda posterior, têm de se tomar certos cuidados, nomeadamente, a manutenção de temperaturas superiores a 55°C nos tanques de armazenamento, bem como nas tubagens que levam o composto desde a saída da coluna de absorção do composto até aos mesmos. Para tal, são revestidos com um material isolante [4].

No caso do formol ser para venda e não serem necessários valores da sua concentração altos, então a adição de metanol torna esta mistura estável a temperaturas tão baixas como 25°C, onde já é possível armazenar esta solução a uma qualquer temperatura ambiente.

Atendendo que a fábrica produz formol a uma concentração superior a 50% (m/m), é necessário um controlo diário do produto para se verificar se o mesmo se encontra dentro das especificações impostas pela própria empresa. Para tal, a análise é feita em *off-line*, ou seja, é retirada

uma amostra de produto diariamente e é feita a sua análise em laboratório através de técnicas titulométricas, para determinação das concentrações de ácido fórmico e de formaldeído e, no caso do metanol, cromatografia gasosa para concentrações inferiores a 2% massa, ou leitura indireta por tabelas (presentes no Anexo A) no caso da concentração deste valor estar compreendida entre 2 e 15% em massa. Este tipo de análise *off-line* acarreta algumas vantagens, nomeadamente permite uma utilização mais ampla de equipamentos sofisticados para a medição da concentração das amostras, mas traz também grandes desvantagens, sendo uma das mais importantes o tempo que uma amostra demora a ser analisada.

De acordo com os valores obtidos para as concentrações de formaldeído, metanol e ácido fórmico, é passada então a mensagem à produção a informar se as concentrações da amostra de formol obedecem realmente às especificações. Todo o produto vai para um tanque de receção e consoante a sua utilização final ou requisitos para venda, este vai receber ajustes, tanto na concentração de formaldeído, como nas concentrações dos restantes componentes e, mais uma vez, após estes ajustes, é necessário todo o cálculo de concentrações dos constituintes do formol, para se certificar que o operador adicionou corretamente as quantidades necessárias e assim fechar o lote para que possa ser vendido.

Uma vez que a fábrica trabalha em contínuo, 24h por dia, 365 dias por ano, era conveniente controlar o produto também em contínuo. Daí a proposta que está em base deste trabalho, que consiste na inserção de uma sonda em by-passe na linha de saída de formol da torre de absorção. A análise *in situ* permitiria valores reais das concentrações, evitaria a amostragem, reduzindo os riscos para a saúde dos trabalhadores, e a alteração da amostra que sofre uma variação da temperatura ao ser retirada da torre e durante o transporte até ao laboratório. Uma vez que decorrerá forçosamente algum tempo, desde o momento da recolha da amostra até que se complete a sua análise, corre-se o risco se dar a polimerização do formaldeído. Surge assim a necessidade de desenvolver um método que permita determinar as concentrações de cada um destes componentes *in-line*, onde o analisador está diretamente em contacto com a amostra, de forma a que qualquer operador consiga verificar se realmente existe algum problema e imediatamente atuar sobre o processo, poupando assim tempo e dinheiro. Este tipo de medição, apresenta a enorme vantagem de evitar etapas de amostragem e, de permitir obter resultados em tempo real [5].

O próprio processo fabril beneficiaria com o controlo da produção em contínuo nos pontos críticos, abrindo a possibilidade de atuar sobre o processo em tempo útil, em resposta a resultados fora dos valores normais. Assim, a sonda que irá ser testada neste trabalho poderia ser também introduzida noutros pontos do processo, nomeadamente, nos tanques de armazenamento de formol, nas matérias primas utilizadas no processo, sendo estas, a soda e o metanol, e nos restantes produtos produzidos na Bresfor. Deste modo, certificar-se-ia que as matérias primas estão conforme o que é

exigido e, no caso de ter algum desvio de, por exemplo, pH saber-se-ia antes de se dar início ao processo de produção e, portanto, o operador já estaria alertado para a situação permitindo assim evitar possíveis acidentes e produção de produto final com fraca qualidade.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Princípios da espectroscopia de infravermelho

A espectroscopia envolve uma transferência de energia entre luz e matéria.

Na Figura 1 apresenta-se o espectro eletromagnético relacionando a frequência e o comprimento de onda para cada região [6], [7], [8].

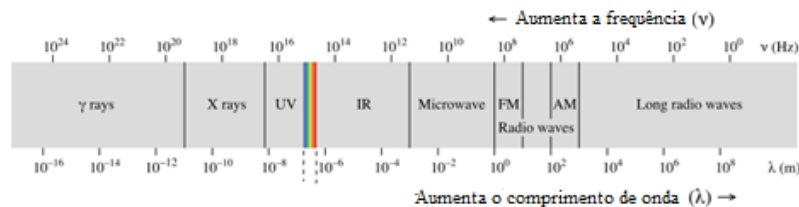


Figura 1 - Espectro eletromagnético.

A espectroscopia de infravermelho é o tipo de espectroscopia de absorção na região do infravermelho do espectro eletromagnético [6], [7].

Como a radiação de infravermelho não tem energia suficiente para promover transições entre níveis eletrônicos, apenas origina transições entre diferentes estados vibracionais ou rotacionais [6], [7].

Ao expor matéria à radiação infravermelha, esta radiação pode sofrer diferentes fenômenos, como, por exemplo, reflexão, transmissão e dispersão [6], [9].

A energia molecular pode ter diversas formas, energia translacional, rotacional, vibracional e eletrônica. Sendo que a energia vibracional apresenta uma grande influência na espectroscopia de infravermelho próximo [7], [10].

Para que um composto seja ativo no infravermelho a frequência de radiação tem de provocar uma alteração no momento dipolar da molécula, ficando excluídas as moléculas diatômicas homonucleares. Quanto maior for a variação deste momento de dipolo, mais intensa será a banda de absorção [6], [11], [12].

2.1.1. Vibrações moleculares

Existem diferentes tipos de vibrações numa molécula: vibrações de alongação, que são aquelas vibrações em que os átomos se movem no eixo da ligação, podendo ser simétricas ou antissimétricas, e as vibrações de deformação, que produzem uma variação nos ângulos de ligação, mas permanecendo as suas distâncias constantes. Nas Figuras 2 e 3 apresentam-se esquemas das possíveis vibrações de alongação e de deformação, respetivamente [7], [13].



Figura 2 - Representação das vibrações de alongação, no lado esquerdo temos uma vibração antissimétrica e no lado direito temos uma vibração simétrica. Adaptado da referência [13].

As vibrações simétricas são normalmente menos ativas no infravermelho que as vibrações antissimétricas, já que as primeiras não originam uma variação no momento de dipolo das moléculas.

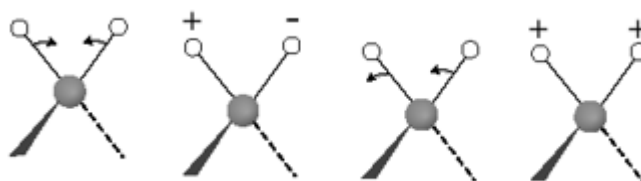


Figura 3 - Representação das vibrações de deformação, na primeira tem-se *scissoring* no plano, na segunda *twisting* ou *bending* fora do plano, na terceira *rocking* ou *bending* no plano e finalmente, na quarta representação tem-se *wagging* fora do plano. Adaptado da referência [13].

2.1.2. Zonas do infravermelho

O infravermelho pode dividir-se essencialmente em três zonas, sendo elas o infravermelho próximo (NIR), o infravermelho médio (MIR) e o infravermelho longínquo (FIR) [14], [15], [16].

Na Tabela 1 encontram-se os limites para cada região do infravermelho.

Tabela 1 - Regiões espectrais do infravermelho. Adaptado da referência [16].

Região	N ^o s de onda cm ⁻¹	Comprimento de onda(nm)	Frequências (Hz)
NIR	12800-4000	780-2500	3,8x10 ¹⁴ -1,2x10 ¹⁴
MIR	4000-200	2500-5000	1,2x10 ¹⁴ -6,0x10 ¹²
FIR	200-10	5000-100000	6,0x10 ¹² -3,0x10 ¹¹

Diferentes regiões do infravermelho apresentam diferentes bandas de absorção e igualmente diferentes intensidades destas mesmas bandas [16].

O infravermelho longínquo apresenta bandas de vibrações de esqueleto de moléculas grandes e vibrações entre átomos metálicos e ligandos entre orgânicos e inorgânicos. Este tipo de espectroscopia de infravermelho só pode ser utilizado para análise qualitativa [16].

O infravermelho médio pode ser utilizado como técnica quantitativa e qualitativa. No infravermelho médio podem ver-se as bandas correspondentes às principais transições vibracionais das espécies orgânicas e bioquímicas. Aqui existem bandas intensas e picos com absorvências altas,

facilitando a interpretação dos espectros. Nesta região, encontra-se a zona da impressão digital que é particularmente útil para detectar pequenas diferenças na estrutura e constituição das moléculas [16], [17].

No infravermelho próximo surgem as bandas de harmónicos e de combinações, de bandas fundamentais de baixa energia XH. A espectroscopia de infravermelho próximo apresenta a maioria das suas aplicações no campo do controlo da qualidade de processos e na análise quantitativa de rotina de espécies na indústria química. O facto das bandas deste tipo de espectroscopia serem de baixa intensidade torna este método ideal para a instalação *in-line* em processos industriais, uma vez que não será necessário diluir a amostra independentemente da concentração da mesma. Na Figura 4 representam-se as bandas de absorção mais frequentes na espectroscopia NIR [11], [18].

Como as vibrações do infravermelho próximo apresentam baixa probabilidade de ocorrência, a sua intensidade decresce segundo um fator de 10-100 para cada passo do estado fundamental até ao harmónico correspondente. Para além dos harmónicos, as bandas de combinação de bandas fundamentais têm intensidades igualmente mais fracas do que a banda fundamental que lhes deu origem. Isto, permite concluir que a intensidade das bandas de absorção irá decrescer até à região do visível, no entanto, a versatilidade da espectroscopia NIR no que diz respeito à escolha do percurso ótico por onde passa a amostra, permite ao utilizador decidir qual o que melhor se adequa perante a concentração dos diferentes constituintes da amostra [12], [19].

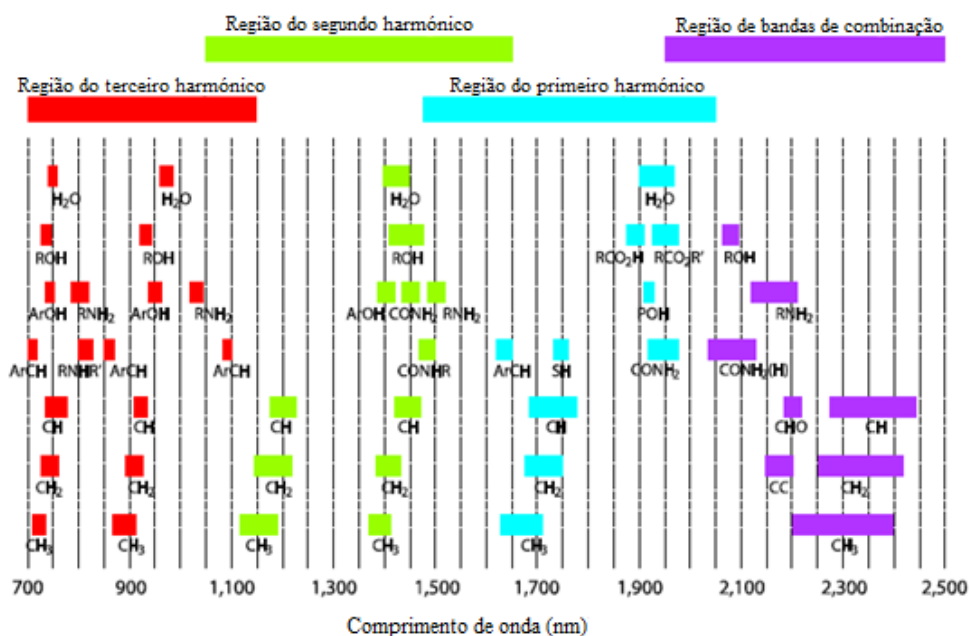


Figura 4 - Maiores picos de absorção e bandas ativas no infravermelho próximo. Adaptado da referência [19].

Para uma melhor compreensão das vibrações de uma molécula, segue-se o modelo para uma molécula diatómica [12].

2.1.2.1. Oscilador harmónico

O modelo do oscilador harmónico serve para calcular aproximadamente a frequência a que aparecem as vibrações dos grupos funcionais [7], [12].

No modelo do oscilador harmónico, uma molécula não apresenta níveis vibracionais contínuos, mas níveis de energia discretos quantificados. Neste modelo, a molécula é seletiva quanto à luz que irá absorver, ou seja, esta só absorve luz quando a energia corresponde à diferença entre dois níveis de energia adjacentes, ou seja, a energia emitida pelo fóton deve ser igual à energia vibracional da transição. Existe uma variação no momento de dipolo da molécula, o que implica, para o caso de moléculas diatómicas, que apenas as moléculas heteronucleares exibam transições de vibrações espectrais [7], [11], [12].

Neste caso, a diferença de energia entre níveis adjacentes é constante, qualquer que seja a transição entre dois níveis [7].

Neste modelo, a frequência vibracional das moléculas apresenta-se de acordo com a lei de Hook, segundo a Equação 5 [6], [12].

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{Eq. (5)}$$

onde k representa a constante de força e μ representa a massa reduzida, dada pela Equação 6 [6], [12].

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \quad \text{Eq. (6)}$$

M e m representam a massa dos átomos.

A energia potencial deste oscilador diatómico tem a forma de uma parábola simétrica em relação ao deslocamento dos átomos, representada pela Equação 7 [6], [12].

$$V = \frac{1}{2} kx^2 \quad \text{Eq. (7)}$$

x representa o deslocamento dos átomos.

Os níveis de energia para um oscilador harmónico calculam-se pela Equação 8 e, representam-se em paralelo com os níveis de energia para um oscilador diatómico não harmónico na Figura 5 [6], [7], [12].

$$E_v = h\nu\left(\frac{1}{2} + v\right) \quad \text{Eq. (8)}$$

Onde h é a constante de Planck, ν é a frequência vibracional calculada através da Equação 5 e v é o número quântico vibracional que só pode ser valores inteiros 0,1,2,3,...

No entanto, para o caso do oscilador harmónico só se contabilizam bandas correspondentes aos modos de vibrações fundamentais [7], [12].

2.1.2.2. Oscilador não-harmónico

A existência de bandas de harmónicos e combinações assenta na não idealidade ou desvios da molécula discutida acima, o que tornam a espectroscopia de infravermelho próximo possível [7].

De entre as propriedades de um oscilador não harmónico, destacam-se as transições entre níveis de energia superiores a um, originando as bandas de harmónicos, para além disso, a diferença entre níveis de energia adjacentes não é a mesma, mas, ao subir no nível de energia, esta vai ser cada vez mais pequena [7], [12].

Para um modelo diatómico não harmónico, a função de energia potencial é dada pela Equação de Morse, representada na Equação 9 [7], [12].

$$V = D_e \left[1 - e^{-a(r-r_e)} \right]^2 \quad \text{Eq. (9)}$$

Onde D_e é a energia de dissociação e a é uma constante da respetiva molécula [7], [12].

Neste caso, os níveis de energia vibracional são dados por:

$$E = hv \left(v + \frac{1}{2} \right) - x_m hv \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 \quad \text{Eq. (10)}$$

Onde x_m é a constante de anarmocidade de vibração, sendo esta uma característica da vibração específica [7], [12].

A anarmocidade permite a existência de bandas de combinação e harmónicos, mas também a ocorrência de ressonância entre diferentes vibrações dentro do mesmo grupo funcional. A ressonância de Fermi, leva duas bandas a aparecerem próximas quando apenas uma é esperada e é responsável pela intensidade de uma vibração fundamental ser comparável à intensidade de uma vibração de combinação ou harmónico na mesma molécula [6].

Na Figura 5 encontram-se representadas à esquerda as transições de níveis para um oscilador harmónico e, à direita, as transições para um oscilador não harmónico.

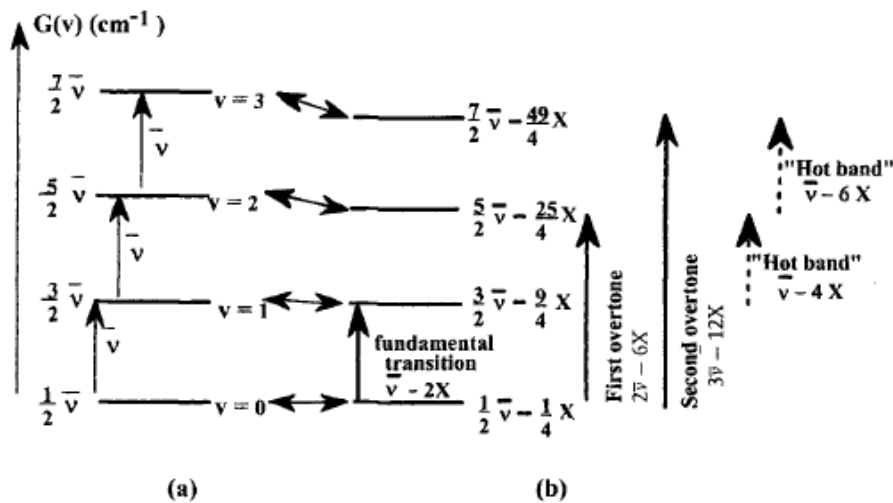


Figura 5 - Diagrama dos níveis de energia e transições associadas para um oscilador harmónico diatómico (a) e oscilador anarmónico diatómico (b). Adaptado da referência [11].

Como se observa, no oscilador harmónico os níveis de energia adjacentes têm sempre a mesma energia, enquanto no oscilador anarmónico isto não se verifica. Neste último, à medida que se avança no nível a energia será cada vez menor como se consegue também ver na Figura 5 [6].

A transição do estado fundamental para o primeiro estado de energia é denominada de transição fundamental. Esta vibração é responsável pela maioria das bandas de absorção do espectro de infravermelho. Para o caso do oscilador harmónico verificam-se as transições entre níveis de energia adjacentes sempre com energia constante. As transições denominadas de *hot bands* devem-se ao facto de um aumento de temperatura levar a um aumento da população dos níveis superiores ao fundamental que teriam uma baixa população, levando ao aumento da intensidade das bandas [11].

Apesar do modelo do oscilador diatómico permitir uma compreensão simples da energia vibracional, a realidade não é tão simples devido ao facto das moléculas serem normalmente constituídas por vários átomos e das suas vibrações nem sempre poderem ser consideradas independentes, especialmente quando as ligações adjacentes têm forças e massas reduzidas comparáveis [9].

Então, para uma qualquer molécula com N átomos, esta apresenta $3N-6$ graus de liberdade vibracionais ou $3N-5$ se a molécula for linear. O número de graus de liberdade vibracionais dá o número de frequências vibracionais fundamentais da molécula ou o número de diferentes modos de vibração. Isto, fornece uma percepção de quantas vibrações fundamentais se devem encontrar numa qualquer molécula, o que facilita de alguma forma a leitura e análise de um espectro [9].

2.1.3. Razões da escolha de NIR

A espectroscopia de infravermelho próximo traz inúmeras vantagens o que potenciou a sua implementação em diversas áreas, como agricultura, química, farmacêutica e petrolífera essencialmente [11].

O facto de a medição ser *in-situ*, implica maior rapidez na obtenção de resultados o que permite atuar imediatamente perante um qualquer desvio dos valores recomendados, reduzir também os erros associados com a amostragem e não necessitar de preparação da amostra. Para além disso, a possibilidade de separar a sonda de fibra ótica que se encontra na fábrica, do espectrofotómetro que se encontra num sítio seguro é a grande vantagem de combinar uma fibra ótica com a espectroscopia NIR. Em adição, não necessita de reagentes ou solventes adicionais, portanto, não é um processo poluente, não é um método destrutivo, um mesmo analisador associado ao software que pode usar diferentes métodos para diferentes analitos, permitindo maximizar o investimento [7], [11] [18].

Geralmente o equipamento de NIR requer pouca manutenção, sendo apenas necessário trocar periodicamente a lâmpada e o secante [20].

Apresenta, contudo, algumas desvantagens, como a fraca sensibilidade perante constituintes vestigiais, a baixa seletividade dos espectros NIR, o que obriga a usar métodos quimiométricos. Finalmente, a outra desvantagem reside no facto de ser necessário um grande número de amostras para se obter um modelo robusto [13].

2.1.4. Fatores de variabilidade do espectro de NIR

Este tipo de espectroscopia baseia-se nas bandas de harmónicos e combinações de vibrações fundamentais que incluem pelo menos uma ligação XH [12], [18], [19], [21].

Existem alguns fatores que influenciam os espectros no infravermelho próximo, como a temperatura. Um exemplo, são as análises de compostos com água na sua composição. O aumento da temperatura leva à quebra das ligações por pontes de hidrogénio assistindo-se a um deslocamento da densidade eletrónica para a ligação OH, levando a um aumento da constante de força que se vai traduzir numa oscilação mais rápida e no deslocamento da respetiva banda de absorção para maiores frequências, ou seja, maiores números de onda. Com o aumento da temperatura a água expande o que se vai traduzir na diminuição da densidade e conseqüentemente num decréscimo na altura dos sinais [22].

O ambiente é igualmente um factor chave e uma das razões pela qual se recolhe sempre o *background* antes da amostra [21], [22].

2.1.5. NIR com transformada de Fourier (FT-NIR)

Para a obtenção do espectro de NIR é necessário um espectrofotómetro. O princípio de funcionamento de um espectrofotómetro FT-NIR encontra-se representado na Figura 6.

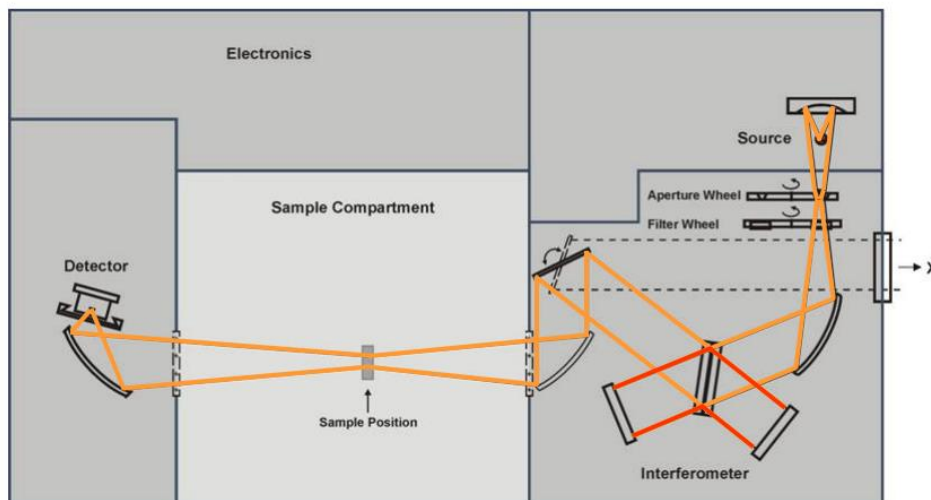


Figura 6 - Diagrama Geral de um espectrofotómetro. Adaptado da referência [23].

A luz emitida através da fonte incide no interferómetro, que a modula. Após o interferómetro a luz passa pelo compartimento da amostra e é então focada no detector. O sinal medido pelo detector é o interferograma, que contém informação sobre todas as frequências presentes na radiação, mas estão codificadas. O feixe irá então chegar ao detector onde irá ser medido. No entanto, este interferograma tem de ser descodificado usando transformadas de Fourier. O computador ao aplicar a transformada de Fourier apresenta o espectro de infravermelho das absorvências *versus* números de onda [10].

A espectroscopia com Transformada de Fourier apresenta 3 vantagens significativas, são elas:

- A vantagem de Jaquinot ou de potência: o facto de existirem poucos elementos óticos e não haver fendas no FTIR, que poderiam então atenuar a radiação, traduzindo-se em maiores razões *signal/noise* (S/N) do que nos instrumentos dispersivos [15], [16], [23].

- Elevado poder resolvente e reprodutibilidade nos comprimentos de onda [15].

- Vantagem de Fellgett: todos os comprimentos de onda da fonte chegam ao detector em simultâneo. Possibilidade de obter um espectro inteiro num segundo ou menos. Melhora-se a razão S/N fazendo a média de n medições [15], [23].

No entanto, existe também uma desvantagem, do multiplex, onde as limitações S/N raramente estão no ruído do detector, mas nos ruídos *shot* e *flicker* associados com a fonte e estes aumentam com a potência do sinal; para além disso, se S/N aumenta para os picos mais intensos com a média dos sinais, já os picos menos intensos sofrem degradação [23].

Em conclusão, a espectroscopia de infravermelho próximo foca-se nas vibrações de harmónicos e combinações dos grupos XH, e é um método com muitas potencialidades para análise quantitativa de processos. Sendo assim, a sua utilização em processos industriais tem vindo a aumentar.

2.2. Sondas

A espectroscopia no infravermelho próximo é cada vez mais um método em expansão para a análise em tempo real de processos. Esta permite a implementação de sondas de imersão usadas para medições *off-line* (conhecidas essencialmente como sondas de laboratório); *on-line*, implementadas em condutas de *by-pass*; ou até mesmo dentro de um reator e/ou tanque (*in-line*).

Nas medições *on-line* podem usar-se células de fluxo implementadas no processo.

Esta técnica permite obter resultados diretos de processos industriais, sem necessidade de amostragem nem pessoal qualificado para fazer as análises [24].

O princípio de uma medição *in-line* é essencialmente o seguinte: uma fonte de luz de halogéneo é acoplada a uma fibra, sendo a luz transportada até à sonda. A sonda é diretamente incorporada no processo e como tal a mistura reacional está a passar ao longo do percurso ótico desta.

A luz atravessa o percurso ótico da sonda e interage com o produto na qual, dependendo da composição da mistura reacional, irão ser absorvidos diferentes comprimentos de onda a diferentes intensidades [5], [24].

A luz volta ao detector e o espectro de absorvência resultante é gravado. Como a absorção da luz é normalmente característica para o tipo e quantidade de diversos analitos na mistura reacional, o espectro pode ser usado para analisar vários componentes ao mesmo tempo [24].

2.2.1. A fibra ótica

Em infravermelho próximo utilizam-se fibras de sílica, onde o seu interior é composto por quartzo puro e rodeado com um revestimento feito de *fluorine-doped glass*, vidro dopado com flúor. Esta camada tem um índice de refração mais baixo do que o interior para que se reduza ao mínimo a perda de luz e se consiga a reflexão total. A Figura 7 representa o caminho ótico da luz percorrido na fibra ótica [24].

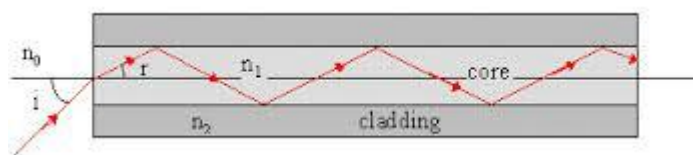


Figura 7 - Caminho ótico da luz na fibra ótica.

A luz incide sobre a fibra, mas apenas raios com ângulos de aceitação inferiores i (Equação 11) são transportados para o interior da fibra [24], [25].

$$i = \sin^{-1} \sqrt{\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_0^2}} \quad \text{Eq. (11)}$$

Sendo n_0 o índice de refração do meio exterior à fibra, n_1 o índice de refração do núcleo da fibra e n_2 o índice de refração do revestimento [26].

Os raios com ângulos inferiores a r incidem na parede e são desacoplados pelo revestimento nas primeiras reflexões, perdendo-se ao longo do comprimento da fibra. Como tal, o menor ângulo possível para existir reflexão total é r_c , este é o chamado ângulo crítico, dado pela Equação 12 [24].

$$\sin r_c = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{Eq. (12)}$$

O interior da fibra ótica, quartzo puro, tem baixo conteúdo de OH. O quartzo normal por vezes contém vestígios de grupos OH o que provoca absorção na região do infravermelho próximo a um número de onda 7200 cm^{-1} . Para além disso, a presença de vapor de água dissolvido no ar a pode originar bandas afiladas na zona dos 5200 cm^{-1} [24].

Pequenas impurezas entre o revestimento e o núcleo refletem a luz e provocam uma perda substancial. Assim apenas materiais óticos de pureza muito elevada podem ser utilizados na tecnologia de infravermelho próximo [24].

De importância crucial é o comprimento da fibra no que diz respeito à *cut off frequency* (frequência de corte) a baixos números de onda. Este é definido como o número de onda ao qual, devido à absorção da própria fibra já não é possível o transporte de luz. Por norma, este valor ronda os 3800 cm^{-1} para um cabo de fibra ótica de dois metros e cresce com o comprimento da fibra [24].

2.2.2. Sonda de imersão

Este tipo de sondas, é implementado tanto para identificação de matérias primas como para vigilância das amostras diretamente retiradas do processo de produção e, para isso, não é necessária nenhuma mão de obra experiente [24].

Existem atualmente 3 tipos de sondas:

- Sondas de transmissão (neste tipo de sondas, a luz que abandona a fibra ótica é focada em 2 prismas. O feixe de luz é dirigido pelo caminho ótico por onde passa a amostra. A luz modificada entra na segunda fibra ótica, que transmite a luz de volta ao espectrofotómetro) [24].

-Sondas de transfleção ou reemissão (isto é um método de transmissão, a luz na sonda não é dirigida por espelhos ou prismas. Medições são feitas de maneira onde o feixe de luz que sai da fibra ótica é refletido por um espelho na direção da segunda fibra ótica. Por isso, a luz permeia a amostra 2 vezes, antes e depois de refletir no espelho) [24].

-Sondas DRIFT (*diffuse reflectance infrared Fourier transform*), podem ser usadas para poeiras ou amostras sólidas. Neste tipo de amostra a luz interage com a amostra e é refletida [24].

2.2.3. Sonda industrial ou célula de fluxo

As células de fluxo possibilitam que medições diretas do processo se façam de uma forma simples. Permite medições *on-line* nas linhas de produção, bem como correntes de *by-pass* [24].

2.3. Quimiometria na calibração e previsão

A quimiometria é a ciência que estuda a inserção de certos modelos matemáticos e estatísticos em processos químicos para planejar ou selecionar condições ótimas de medições, ou para extrair o máximo de informação química de um conjunto de dados. Este termo representa todos os métodos multivariados em química analítica [27].

2.3.1. Calibração univariada e multivariada

A calibração serve para relacionar uma propriedade física medida com propriedades do sistema, por exemplo, comparar a absorção da radiação infravermelha com a concentração. Aqui procura-se uma correlação entre uma quantidade medida X (variável independente) e uma

propriedade do sistema Y (variável dependente). Neste caso, entre a absorvência e a concentração de analito [27], [28], [29].

O modelo de calibração é dado pela Equação 13.

$$Y = X \cdot b \quad \text{Eq. (13)}$$

De uma maneira simplificada, a calibração é feita através das absorvências obtidas varrendo todo o comprimento de onda em estudo e dos valores de concentrações conhecidos determinados através de uma técnica analítica de referência no laboratório, ou seja, sabendo X e Y determina-se b. Após este processo, com os valores das absorvências das amostras a analisar e a função de calibração já se retiram diretamente os valores de concentração [27], [30].

Existem 2 tipos de calibração, sendo eles, a calibração univariada e a calibração multivariada. Numa calibração univariada fazem-se diferentes medições para uma variável, no caso de espectroscopia infravermelho, fazem-se leituras espectrais dos valores das absorvências em função do comprimento de onda, e o mais comum, é posteriormente escolher o comprimento de onda correspondente a um pico máximo do analito. O espectro é apenas usado para avaliar a concentração de uma substância conhecida [27], [30], [31].

Este tipo de calibração assenta em 2 princípios fundamentais, são eles, a seletividade uma vez que só se conseguem resultados exatos se o sinal medido não tiver contribuições de outros componentes, portanto, apenas o analito de interesse deve contribuir para o sinal e, a linearidade, pois é fulcral a existência de uma relação linear entre a concentração do analito e o sinal obtido. A calibração univariada leva a uma capacidade de previsão insuficiente, uma vez que este método tem várias falhas. Sendo as mais significativas:

- 1- A concentração do analito está apenas correlacionada com 1 único ponto no espectro e, portanto, as perturbações causadas por componentes adicionais não são reconhecidas [30].
- 2- A variação estatística do sinal por ruído está diretamente incorporada nos dados de concentração [30], [31].
- 3- Uma calibração satisfatória de sistemas multicomponentes requer separação suficiente do pico máximo [30], [31].

Por outro lado, a calibração multivariada tem a vantagem de reduzir o ruído espectral, usando mais medições do mesmo fenómeno (redundância). Para além disso, este tipo de calibração permite a remoção de interferentes desde que as concentrações dos componentes variem independentemente uns dos outros e, em adição, a análise multivariada não usa apenas um único ponto espectral mas todo o espectro, permitindo assim mais e melhores resultados [30].

Tendo em conta o referido acima, conclui-se que modelos multivariados são sempre mais adequados que modelos univariados, porque mesmo que se pretenda a calibração para uma variável,

consegue-se descartar variáveis de modo que uma calibração univariada seja obtida, assim, uma calibração multivariada nunca é prejudicial.

No entanto, no caso da análise multivariada, esta requer muitas amostras, que aparecem sob a forma de uma matriz, onde cada amostra corresponde a uma linha nesta matriz, como representado na Equação 14 [32].

$$\begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \dots \\ Y_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{Espetro 1} \\ \text{Espetro 2} \\ \dots \\ \text{Espetro n} \end{bmatrix} \cdot \bar{b} \quad \text{Eq. (14)}$$

De acordo com a Eq. (14), o vetor Y consiste de valores de componentes determinados por medições de referência. Por outro lado, X é formado pelo espectro de calibração, e o objetivo é então determinar b [32].

$$b = (X^T \cdot X)^{-1} \cdot X^T \cdot Y \quad \text{Eq. (15)}$$

Neste caso, a calibração é feita com 1 conjunto de dados (matriz) que contém medidas de amostras conhecidas e utilizadas para desenvolver a calibração. É composta por uma matriz absorvência constituída pelos espectros lidos e pela matriz concentração com os valores das respectivas concentrações calculadas por um método analítico de confiança. Para tal, um conjunto de pontos de calibração deve ter determinadas características, nomeadamente, conter todos os componentes esperados, abranger toda a gama de concentrações necessária, e as condições de interesse (temperaturas, pH, pressão, humidade), para além disso, deve conter amostras mutuamente independentes e estas não devem variar de maneira colinear a não ser que todas as amostras que alguma vez se medirão variem desta forma [32].

2.3.2. Validação

Um outro conjunto de dados muito importante é o conjunto da validação, este contém medidas de amostras conhecidas que são independentes das amostras usadas no conjunto da calibração, e utiliza-se para avaliar o desempenho da calibração [22], [32].

Após a calibração, obtém-se uma reta na qual se consegue relacionar corretamente os valores estimados por esta reta com as concentrações determinadas por um método analítico de confiança. Sendo assim, a calibração tem de apresentar uma boa correlação para garantir qualidade na análise e, portanto, para assegurar que isto se verifica tem de ser validada. Esta validação é feita pela comparação dos valores de concentração de um analito previstos pelo modelo e pelos valores calculados pelo método analítico escolhido [22].

Existem então dois tipos de validação: a validação interna (*cross validation*) e a validação externa (*test set validation*) [22], [32].

No caso da validação interna, é retirada uma amostra do conjunto de calibração que será independente deste. Usando as restantes amostras, calibra-se um modelo e, analisa-se então a amostra retirada previamente. Para validar o conjunto completo, a amostra analisada previamente é reposta no conjunto de dados e é retirada uma segunda amostra para análise. Este procedimento de remover amostras, analisá-las e devolvê-las ao conjunto de calibração é continuado sucessivamente até que todas as amostras tenham sido analisadas uma vez. A comparação dos resultados com os valores de concentração laboratorial mostra o quão exato o modelo prevê os valores das amostras [22], [32].

As vantagens deste tipo de validação são que realmente todos os dados utilizados na calibração serão também utilizados na validação e, portanto, não se perdem amostras para um conjunto de validação, sendo assim necessário um número menor de amostras [22], [32].

Uma comparação dos valores da análise com os valores obtidos pelo método de laboratório permite o cálculo do erro quadrático médio da validação cruzada, RMSECV (*root mean square error of cross validation*), que funciona como critério para avaliar a qualidade do modelo. É uma medida quantitativa para a exatidão média da capacidade preditiva do modelo e, por norma, funciona como critério para avaliar a qualidade do modelo, representada pela equação seguinte:

$$RMSECV = \sqrt{\frac{1}{M} \cdot \sum_{i=1}^M (Y_i^{meas} - Y_i^{pred})^2} \quad \text{Eq. (16)}$$

Sabe-se que quanto menor este erro, melhor é a qualidade do modelo [22], [32].

Um outro método para avaliar a qualidade da calibração é a validação externa. Neste caso, todas as amostras da calibração são usadas para gerar o modelo. Este modelo mantém-se constante para validação posterior e nenhuma das suas amostras é removida do conjunto de calibração. Para se calcular o erro, são medidas novas amostras e adicionadas ao conjunto de validação e, para a validação, apenas as amostras deste conjunto são analisadas e, portanto, são independentes da calibração. Na validação externa as amostras da calibração e da validação estão separadas, não há troca entre estes dois conjuntos de amostras, ou seja, as amostras de calibração serão sempre amostras de calibração e as amostras para a validação serão sempre amostras para validação. Neste caso, a comparação da análise dos resultados é dada pelo erro quadrático médio de previsão, RMSEP (*root mean square error of prediction*), que funciona igualmente de critério para avaliar a qualidade do modelo, e é calculado em sinergia com a Equação 16.

Um bom modelo tem associado um valor de RMSEP baixo.

Por norma, o número de medidas de absorvência excede por bastante o número de componentes presentes. Assim o sistema é sobre-determinado e, portanto, pode correlacionar não apenas 1 único ponto espectral, mas todo o espectro, o que permite distinguir concentrações de diferentes componentes numa mesma amostra [22], [32].

Para concluir, a validação externa diferencia-se da validação interna pelo facto que na validação externa nenhuma amostra é excluída do conjunto de dados da calibração. Por outro lado, a validação interna permite uma validação do modelo a partir apenas da calibração e uma amostra [22], [32].

Um outro parâmetro para a avaliação qualitativa dos dados da validação é o RPD (*Residual Prediction Deviation*). O RPD (dado pela Equação 17) é o quociente entre o SD, desvio padrão dos valores de referência (Equação 18) e o SEP_{bias} erro médio corrigido do envasamento (*bias*) da previsão da validação (Equação 19).

$$RPD = \frac{SD}{SEP_{bias}} \quad \text{Eq. (17)}$$

$$SD = \sqrt{\frac{1}{M-1} \cdot \sum_{i=1}^M (Y_i^{meas} - Y_m)^2} \quad \text{Eq. (18)}$$

$$SEP_{bias} = \sqrt{\frac{1}{M-1} \cdot \sum_{i=1}^M (Y_i^{meas} - Y_i^{pred} - bias)^2} \quad \text{Eq. (19)}$$

Onde o *bias* é o desvio médio sistemático entre o conjunto de valores verdadeiros e os valores previstos dado pela Equação 20.

$$bias = \frac{\sum_{i=1}^M Y_i^{meas} - Y_i^{pred}}{M} \quad \text{Eq. (20)}$$

Quanto maior for o valor do RPD melhor é o modelo. Pode-se assumir que, para valores de RPD superiores a 5 o método é bom para controlo de qualidade, no entanto, apenas para valores superiores a 8 é que o método é excelente para todas as tarefas analíticas.

2.3.3. Modelo PLS

O modelo dos mínimos quadrados parciais é o método de análise multivariada utilizado uma vez que o software disponível na empresa o utiliza. O PLS (*Partial least squares*) é um método para construir modelos preditivos quando os fatores são muitos e altamente colineares. Este modelo tem a característica forte de prever as respostas e não necessariamente tentar perceber as relações subjacentes entre as variáveis. Então, quando a previsão é o objetivo e não há necessidade prática para a limitação do número de fatores medidos, o PLS é uma ferramenta brilhante. A principal limitação no método é a preparação da calibração, a previsão do conjunto e a necessidade da decisão humana para a seleção do número de fatores utilizados [33].

Este método assume que as variações que ocorrem no espectro são consequência das variações das concentrações dos analitos. Apesar da correlação entre a concentração da amostra e o sinal do infravermelho não ser necessariamente uma relação linear [31], [33], [34].

O número do conjunto de amostras de calibração deve ser sempre pelo menos 3 vezes o número de componentes a estimar [29].

Numa regressão PLS a matriz X (representada na Eq. (14)) é reduzida a alguns fatores. A dificuldade neste método está na inversão da matriz $X^T X$. O método PLS envolve cálculos de um inverso restrito ao invés do completo, requer que a matriz X seja bi-diagonalizada, esta matriz apresenta-se nas Equações 21 e 22 [32].

Para uma alteração matemática de ambos os conjuntos de dados, estes são escritos numa matriz e são gerados os seus vetores próprios, estes vetores próprios são chamados fatores. O número de fatores PLS é o chamado de *rank*, o *software* calcula também o *rank* ótimo quando o número de amostras assim lhe permite, ou seja, quando se tem pelo menos 20 espectros por cada componente. O *rank* limitou-se a 10, para se tentar reduzir o tempo de processamento à medida que se adicionam mais amostras à calibração [32].

Este *rank* ótimo vê-se melhor quando se faz a representação gráfica do RMSECV (erro quadrático médio da validação cruzada) em função do *rank*. É de referir, que a partir do *rank* ótimo a adição de fatores melhora pouco o modelo e, basicamente só adiciona flutuações (por exemplo, ruído provocado pelas diferenças de temperatura das amostras, etc.), o que leva à degradação do resultado [32].

Os fatores podem então ser usados para a previsão de concentrações em vez do espectro original, já que contém toda a informação relevante do sistema investigado. A vantagem desta decomposição é óbvia: as informações analiticamente relevantes de grandes conjuntos de pontos são compactadas em fatores e podem então ser usadas para calibração [31], [32], [34].

$$X = UB V^T \quad \text{Eq. (21)}$$

Onde U e V são ortonormais e B é uma matriz diagonal. Pode também ser expressa como

$$X = T V^T \quad \text{Eq. (22)}$$

Os elementos da matriz T são conhecidos como *scores* e os vetores PLS são os fatores [32].

Um fator inicial é escolhido, por exemplo,

$$v_1 = \frac{X^T \cdot Y}{\|X^T \cdot Y\|} \quad \text{Eq. (23)}$$

A análise PLS pode ser determinada se o valor Y for bem reproduzido pela regressão mostrada na Equação 14.

Para se verificar se o erro está aceitável, o programa informa sobre o *Res* (resíduo) que é a diferença entre o valor verdadeiro e os dados reconstruídos por factorização, deste modo, o somatório do quadrado do resíduo é dado por SSE sendo, representado na Equação 24 [22].

$$SSE = \sum [Res_i]^2 \quad \text{Eq. (24)}$$

No caso da calibração PLS, os fatores são classificados por ordem descendente. O primeiro fator caracteriza as principais mudanças no espectro observado, sendo então o mais importante para o modelo de calibração. Com o aumento do número de fatores, até pequenas variações na estrutura de dados são caracterizadas. Isto tem uma consequência importante para a avaliação dos espectros: os

fatores mais baixos caracterizam principalmente as mudanças importantes nas estruturas espectrais, enquanto os fatores mais altos representam principalmente a parte perturbadora do ruído espectral [22].

Há que balancear o número de fatores, pois escolher poucos dará um número insuficiente de componentes principais levando a uma má reprodução dos dados espectrais e, portanto, o modelo não irá reconhecer as alterações nas características espectrais – *underfitting*. Por outro lado, incluir muitos componentes só adiciona ruído e não acrescenta nenhuma informação de valor – *overfitting*. Nestes casos, apesar de existirem inúmeros fatores, é possível que haja apenas alguns responsáveis pela maior parte da variação na resposta. A ideia do PLS é extrair esses fatores responsáveis pela maioria da resposta e ter esta o mais certa possível. A seleção do número ótimo de fatores é de importância central para a qualidade do modelo de PLS [22], [32].

A vantagem deste método é que nem todos os componentes principais são necessários para descrever as características espectrais relevantes [32].

O método PLS analisa amostras em condições realistas, portanto, todas as perturbações que interferem com o sistema devem ser tidas em conta para que o algoritmo as conheça e as elimine, isto permite o design de um modelo mais robusto. Assim sendo, a medição de amostras puras e com temperaturas bem definidas não é um modelo robusto o suficiente para trabalhar bem na prática [22], [32].

2.3.4. Considerações para o tratamento de dados

Para a elaboração do método tiveram-se em conta algumas considerações, como, por exemplo, a gama de calibração deve ser ligeiramente maior que a das concentrações das amostras o que permite a obtenção de um modelo mais robusto.

Como podem ocorrer perturbações externas, são então simuladas as perturbações possíveis durante a calibração e guardadas como fatores independentes. No presente estudo, este é o caso da temperatura. Sumariando, o algoritmo PLS consegue distinguir entre zonas analiticamente relevantes e analiticamente inúteis no espectro, assim, perturbações são detetadas na calibração e eliminadas na análise [32].

As perturbações ambientais, afetam não apenas as características das amostras, mas também as características do instrumento de medição. A humidade do ar, que penetra no detetor afeta bastante a medição, e, por esta razão, o espectrofotómetro apresenta um secante para reduzir este valor para um mínimo [20], [32].

A regressão PLS é um método de espectro completo, apresenta mais informação espectral disponível por componente e, portanto, melhor será o modelo. No entanto, tem de se ter em consideração contribuições de ruído espectral ou bandas de absorção de componentes interferentes

que podem piorar a qualidade do modelo. Assim, é por vezes útil medir todas as amostras ao longo de todo o alcance espectral e depois procurar características para melhorar o modelo [32].

Sistemas multicomponentes podem ser analisados para cada componente separadamente ou simultaneamente para todos os componentes. No entanto, este software apresenta melhores resultados para os componentes separadamente [32].

2.3.5. Otimização do modelo

Após a validação dos dados, são testados vários métodos de pré-processamento, de modo a escolher qual o melhor para o conjunto de dados em estudo. O objetivo do pré-processamento dos dados é garantir uma boa relação entre os espectros e os valores de concentração [22].

2.3.5.1. Selecionar o método de processamento de dados

Além de escolher a frequência, o modelo é de fulcral importância para assegurar uma boa reprodutibilidade das amostras de calibração. Se o espectro da mesma amostra não for idêntico, um modelo de pré-processamento de dados deve ser escolhido para alinhar os espectros. O pré-processamento de dados elimina variações no *offset* ou em bases lineares diferentes [22].

Seguidamente apresentam-se os principais métodos passíveis de serem usados para o processamento dos dados. Como tal, se necessário podem-se acoplar mais que um método para se obterem melhores resultados, que são [22]:

- Sem pré-processamento de dados: tal como o nome indica, os espectros não sofrem qualquer tratamento matemático.

- Subtração de um deslocamento constante: os espectros são deslocados linearmente para que o mínimo valor de y seja igual a zero. Este tipo de processamento permite eliminar deslocamentos lineares.

- Subtração de uma linha reta: em cada comprimento de onda do espectro de frequência, uma linha reta é colocada, usando o método PLS. Esta linha reta é posteriormente subtraída do respetivo espectro.

- Normalização vetorial: os espectros começam por ser centrados, calculando-se seguidamente o somatório de todos os quadrados dos valores Y , seguidamente o respetivo espectro divide-se pela raiz quadrada deste somatório. A chamada norma vetorial do espectro resultante é sempre 1. Um espectro contém duas partes de informação: a altura da banda, bem como a estrutura. Após a normalização, a informação da altura é perdida, apenas a informação estrutural se mantém. A normalização é usada para eliminar a influência de diferentes comprimentos de percurso ótico de medições de transmissão. O comprimento do percurso ótico percorrido muda a altura do sinal mas não a sua estrutura.

-Primeira derivada: calcula-se a primeira derivada do espectro. Ao calcular a primeira derivada, os sinais com picos mais íngremes ganham ênfase, sendo mais fácil a sua avaliação. Ao usar este método, tem de se ter em conta que o ruído espectral é também realçado.

- Segunda derivada: calcula-se a segunda derivada do espectro. Comparando com a primeira derivada, até estruturas extremamente lisas podem ser avaliadas. Por norma, a influência perturbadora é tão forte que os espectros podem ser avaliados apenas num alcance espectral muito restrito.

Sendo assim, a análise multivariada é uma mais valia para se aplicar ao problema em estudo, uma vez que esta utiliza todo o espectro, ao invés de um único ponto espectral. O método PLS utiliza todo o espectro e assume que as suas variações são consequência das variações de concentrações dos componentes. Para além disso, minimiza o ruído espectral que, neste caso, poderia ter grande interferência devido ao comprimento da fibra ótica.

3. Instrumentação e métodos

3.1. Análise laboratorial

Na análise laboratorial abordam-se as técnicas analíticas utilizadas na Bresfor para a determinação dos analitos presentes no formol, nomeadamente, o formaldeído, o metanol e o ácido fórmico.

3.1.1. Análise do formaldeído

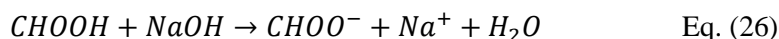
O formaldeído foi determinado de maneira indireta recorrendo à sua reação com sulfito de sódio, como se segue:



Formou-se então hidróxido de sódio que se determinou por titulometria através da reação de neutralização com HCl 1±0,400 N, até pH de 9,15.

Previamente, tinha-se adicionado um indicador ácido-base, neste caso a timoftaleína a 0,04%, que serve para avisar de que nos aproximamos do pH desejado, através da mudança de cor de azul para translúcido.

Antes da adição do sulfito de sódio à solução, e para eliminar a interferência provocada pela existência de ácido fórmico no formol adicionou-se a quantidade de hidróxido de sódio a 0,1000N necessária:



Na altura de utilizar a solução de sulfito, é necessário verificar o pH e, no caso de apresentar um pH acima do desejado, titula-se esta solução com HCl até pH de 9,15.

É registado o volume de HCl gasto na titulação e a concentração de formaldeído é dada pela Equação 27.

$$\%CH_2O = \frac{V_{HCl} \times 3,003}{m_{sf}} \quad \text{Eq. (27)}$$

3.1.2. Análise do metanol

Para a determinação do metanol no formol utilizaram-se dois métodos distintos, dependendo da sua gama de concentrações, para o caso de concentrações de 0,2 até 2% (m/m) utilizou-se um método de cromatografia gasosa e, no caso de concentrações superiores a 2 e até 15% (m/m) aplicou-se um método indireto por tabelas (estas encontram-se no Anexo A).

O cromatógrafo utilizado foi o HP6890, a coluna instalada era uma coluna de enchimento e o detetor foi um FID (*flame ionization detector*), sendo o hidrogénio usado como combustível. Este é um detetor universal para compostos orgânicos. O detetor de ionização da chama detetou iões gerados pela combustão da amostra orgânica ao passar na chama de hidrogénio e, portanto, gerou uma corrente elétrica proporcional à quantidade de amostra queimada. Uma tensão polarizadora

atraiu esses íões para um coletor localizado próximo da chama. Essa corrente detetou-se por um eletrômetro, converteu-se a forma digital e enviou-se para um dispositivo de saída, o integrador [35].

Durante a análise a temperatura do forno foi mantida constante, no valor de 160°C e a temperatura do detetor a 170°C.

Como todos os instrumentos analíticos, o cromatógrafo necessitou de uma calibração. Sendo assim, a sua calibração foi conseguida utilizando o método do padrão interno, sendo este o etanol.

Na padronização interna, adicionou-se a mesma quantidade deste composto em todas as soluções. A presença do padrão interno permite corrigir irreprodutibilidades no processo da injeção [36].

Diariamente, injetou-se um padrão de verificação, que foi preparado da seguinte forma, uma solução de 49,2 ±0,2 g de água destilada, 0,30±0,03 g de metanol e 0,50±0,03 g de etanol. Se os desvios observados na concentração mássica forem inferiores a ±0,009 % do valor de referência, o equipamento estava calibrado e pronto a ser utilizado. Para desvios superiores a ±0,009 % foi necessário repetir a operação de calibração.

Para calcular a concentração de metanol numa solução de formol, pesaram-se 49,5±0,1 g de amostra e juntaram-se 0,50 g de etanol ±0,01 g, também pesados com rigor, para um erlenmeyer de 100 mL. Misturou-se bem esta amostra e injetou-se cerca de 0,5 µL de amostra no cromatógrafo. Este foi o método de cromatografia gasosa utilizado para teores de metanol no formol de 0,2 a 2%.

No entanto, se a concentração de metanol esperada fosse entre 2 e 15% em massa, já não se utilizava este método, mas registava-se a temperatura da solução e a massa volúmica por leitura num densímetro. A densidade era corrigida para a temperatura de 15°C por aplicação de um fator de correção de 0,00054 por grau centígrado. Entrando com o valor da densidade corrigida e da concentração de formaldeído nas Tabelas que se apresentam no Anexo A, retira-se o valor da concentração de metanol.

3.1.3. Análise do ácido fórmico

O ácido fórmico é um produto secundário da reação de formação de formaldeído. Para se controlar a sua concentração, primeiro foi registado o pH da solução de formaldeído.

Uma vez registado este valor, fez-se uma diluição da solução para 100-150mL de amostra, adicionaram-se 5 gotas de indicador azul de bromotinol e titulou-se esta solução com NaOH a 0,1±0,4000 N. O ponto final verifica-se com a mudança de cor, de verde para azul a pH=6,8. Regista-se então o valor gasto nesta titulação e a concentração em percentagem mássica de ácido fórmico é dada por:

$$\% AF = V_{NaOH} \times 0,0092 \quad \text{Eq. (28)}$$

3.2. Análise pelo novo método: NIR

3.2.1. Preparação das amostras

Na saída da torre de absorção, o formol apresenta uma concentração de formaldeído à volta dos 55% (m/m) e uma concentração de metanol até 1% (m/m). A fábrica vende formol a 45% (m/m) e com concentrações de metanol até 1% e ainda, formol com concentrações de 30 e 37% mas estes estabilizados com metanol a 9, 11 e 12%, sendo estas concentrações conseguidas por ajuste nos tanques de armazenamento.

Assim, no caso do formaldeído, para usar na construção da reta de calibração, havia muitas amostras na zona dos 55 e dos 45% (m/m), algumas na casa dos 30 e 37%, mas poucas nas restantes zonas. Como para se obter uma reta de calibração robusta, as concentrações devem estar homogeneamente espaçadas, foi necessário preparar algumas amostras. Para concentrações de 53 a 55% utilizaram-se espectros enviados da fábrica de Espanha. As restantes concentrações, foram manufaturadas em laboratório, pela mistura de dois formóis com concentrações diferentes e, ainda uma pequena parte, foi conseguida pela diluição do formol, embora esta técnica se tenha utilizado em poucas amostras.

No caso do metanol, havia muitos valores até 1% (m/m) e alguns para os 9, 11 e 12 %, mas as restantes zonas de concentrações não tinham amostras. Sendo assim, prepararam-se novas amostras quer através da adição de metanol, quer pela mistura de duas amostras, por exemplo, uma de metanol a 9 % e uma de metanol a menos de 1 %.

3.2.2. O espectrofotómetro

O espectrofotómetro Matriz-F da marca Bruker é um instrumento compacto e foi desenhado para ser facilmente integrado no ambiente industrial. O aparelho é hermeticamente fechado do ambiente em que está inserido [20].

Na Figura 8 está uma imagem do espectrofotómetro com o qual foi desenvolvido o trabalho.



Figura 8 - Espectrofotômetro Matriz-F. Adaptado da referência [20].

Tal como se pode verificar este espectrofotômetro permite a ligação a várias sondas, 6 no total, tornando assim possível a medição de mais que um ponto e/ou produto da instalação. O módulo-F consiste então de uma unidade multiplexadora com até 6 portas de entrada/saídas, dependendo na configuração desejada pelo utilizador [20].

É de notar que uma destas portas está ocupada por um cabo de um metro em circuito fechado para testar o funcionamento do espectrofotômetro, outra por um cabo de 20 m que faz o *background* para eliminar assim a interferência provocada pelo ruído. Uma outra está para a fábrica de formol, uma para a sonda laboratorial (sonda com o qual se desenvolveu este trabalho) e ainda outra está na fábrica de Ureia-Formaldeído (UF). Sendo assim, ainda sobra uma porta para o qual se poderá eventualmente comprar uma sonda para medição direta.

O espectrofotômetro é completamente controlado pelo software OPUS, com o qual todos os componentes podem ser manipulados de acordo com o que se pretenda atingir.

São necessários alguns cuidados no manuseamento deste aparelho, como, por exemplo, manter o ar na câmara ótica seco e para tal, o espectrofotômetro tem um secante, que muda de cor quando a câmara apresenta indícios de humidade, assim o utilizador consegue visualmente perceber quando tem de efetuar a mudança do mesmo, no entanto, para assegurar melhores resultados, mesmo que este não mude a sua cor, esta operação é efetuada no mínimo de 6 em 6 meses. Este instrumento apresenta um laser de HeNe, que deve estar isolado do compartimento ótico. Para além disso, não se deve ter o Matriz-F em locais com potenciais interferências elétricas, aquecedores e feixes de luz [20].

3.2.2.1. O interferómetro ROCKSOLID

O interferómetro é o coração de um espectrofotómetro e o interferómetro ROCKSOLID é o usado pela Bruker. Este é permanentemente alinhado e assim garante grande passagem de energia e baixos efeitos de polarização [37].

A forma mais simples de um interferómetro é com espelhos lisos, o chamado interferómetro de Michelson. O esquema de funcionamento deste interferómetro encontra-se representado na Figura 9 [37].

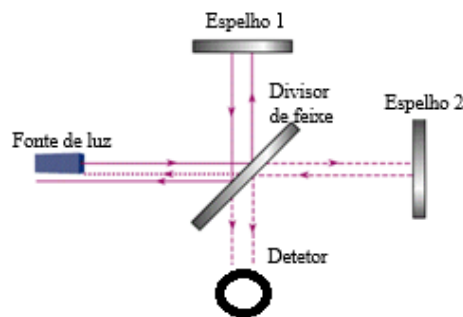


Figura 9 - Interferómetro de Michelson, composto por um espelho fixo (1) e um espelho móvel (2). Adaptado da referência [37]

No interferómetro de Michelson, a luz infravermelha incide sobre um divisor de feixe que a separa, no caso ideal, metade segue para um espelho fixo (1) e a restante incide sobre um espelho móvel (2). Após a luz incidir sobre cada um dos espelhos, volta ao divisor de feixe e os dois feixes recombinam-se “interferindo” um com o outro. Depois aplica-se a transformada de Fourier e retira-se o espetro [37].

Este tipo de interferómetro possibilita algum movimento angular que é mau para a qualidade espectral obtida [37].

No entanto, este tipo de interferómetro já não se utiliza muito, e ao invés de espelhos planos, utilizam-se os espelhos em esquina, como representado na Figura 10 [37].

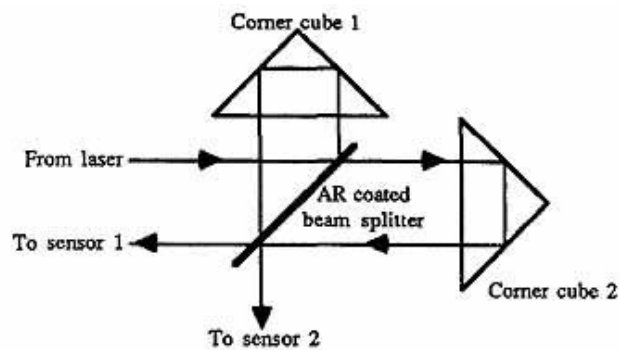


Figura 10 - Interferómetro com espelhos em esquina.

Neste tipo de interferómetro, os espelhos não apresentam quase nenhum movimento angular, o que é essencial, uma vez que assim a luz que volta ao divisor de feixe é recombinada garantindo estabilidade, resolução e qualidade espectral [37].

Para combater o problema do movimento angular em espelhos planos é usada uma técnica de alinhamento dinâmico. Neste tipo de interferómetro ou o espelho que se move, ou o espelho fixo têm detetores que inclinam ligeiramente um espelho após um erro posicional ser detetado no outro [37].

O interferómetro ROCKSOLID incorpora espelhos duplos de esquina de cubo retro refletindo num arranjo duplo de pêndulo invertido. Apresenta um mecanismo giratório localizado no centro de massa. Neste interferómetro não existe qualquer inclinação e é igualmente resistente a efeitos de vibrações e térmicos. O facto de não haver desgaste no interferómetro ROCKSOLID garante uma estabilidade e confiança excepcionais mesmo em ambientes mais difíceis [37].

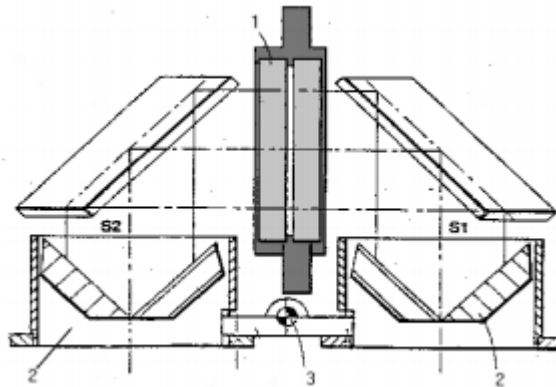


Figura 11 - Interferómetro ROCKSOLID, onde em 1 se tem o divisor de feixe, 2 os retrorefletores de cubo esquina, e, por último, em 3 o mecanismo giratório sem desgaste. Adaptado da referência [37].

3.2.3. Sondas

Na Bresfor existem 2 sondas para o estudo, a sonda de laboratório/imersão e uma célula de fluxo que está diretamente implementada no processo. Esta dissertação foi feita com a sonda de laboratório que tinha um percurso ótico de 2 mm.

3.2.3.1. Sonda de laboratório/imersão

Normalmente, uma sonda de imersão pode ser integrada num processo sem qualquer tipo de problemas. Neste caso, pode-se segurar a sonda mergulhada na mistura a analisar e recolher o espetro que permite saber a concentração de cada um dos componentes.

As sondas de imersão possuem um tubo robusto constituído por aço inoxidável ou por uma liga inoxidável resistente à corrosão, a altas temperaturas e a elevado stress, como é o ambiente de um reator [37].

Sendo o formol uma amostra transparente, ou seja, não apresenta poeiras e materiais granulados, analisou-se com uma sonda de transmissão: tal como já referido no Capítulo 2.2.2., numa medição de transmissão, a luz que deixa a fibra ótica é focada em dois prismas. O feixe de luz é dirigido através do caminho ótico onde passa a amostra. O feixe de luz modificado entra a segunda fibra ótica que transmite a luz para o detetor [37].

A sonda de laboratório utilizada tinha um passo ótico de 2 mm e é uma sonda de imersão e de transmissão, como a exemplificada na Figura 12.



Figura 12 - Sonda de imersão IN237F-2. Adaptada da referência [24]

Esta é uma sonda IN237F-2 na qual o seu passo ótico é de 2 mm. É de referir que a sonda utilizada neste trabalho não apresentava a flange da imagem, sendo a restante semelhante à da Figura 12. A sonda em estudo é bastante resistente à pressão, na qual o alcance pode ir até 35 bar, resistente à temperatura pois suporta temperaturas tão altas como 300°C, sendo assim, possibilita o uso deste método para o controlo de diferentes e variados processos [37].

Quanto à resistência química, a ótica aguenta a maioria dos produtos químicos agressivos. Todas as superfícies molhadas são feitas de aço inoxidável e as anilhas são feitas com um elastómero Kalrez® que duram muito tempo, são resistentes ao calor, à água, à pressão e a uma vasta gama de produtos químicos. Para além disso vedam mais eficazmente que outros elastómeros, em ambientes industriais, o que contribui para que a sonda seja resistente ao líquido e à pressão.

3.2.3.2. Sonda industrial

Quanto à sonda instalada no processo industrial esta era uma sonda IN242-1, representada na Figura 13.

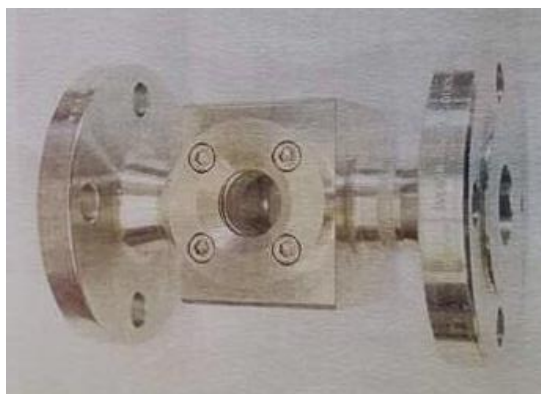


Figura 13 - Sonda IN242 instalada na instalação fabril.

A célula é fornecida com fibras óticas permanentemente ligadas que terminam com um conector. A tubagem flexível em aço protege as fibras de dano físico. Quanto à própria sonda, é constituída por aço e a janela é de safira, o que lhe fornece resistência para ser compatível com instalações industriais. Suporta temperaturas até 130°C e pressão de 40 bar. Esta janela tem uma importância essencial para o bom funcionamento da sonda, pois permite verificar se existem bolhas de ar, ou até mesmo acumulação de para-formol. No caso de um destes acontecimentos se verificar, existe um sistema de purga para que seja limpa e que volte a funcionar corretamente [37].

A sonda implementou-se num *by-pass* na saída da coluna de absorção, onde estão instaladas 2 válvulas associadas que permitem a sua limpeza no caso de necessidade. Se mesmo com este sistema não se conseguir fazer a limpeza, então fecha-se a válvula que permite ao formol circular pelo *by-pass*, retira-se a sonda para limpeza manual e, depois de limpa volta-se a inserir no processo, abrindo-se a válvula que permite ao formol voltar a circular.

Cabo de fibra ótica

O cabo de fibra ótica usado é um IN-228 que apresenta pouco conteúdo OH [37].

O seu comprimento depende de qual das fibras se fala, a de laboratório apresenta 30 metros, enquanto a de fábrica apresenta um cabo de 50 metros.

O acoplamento da fibra dá-se através de um conector SMA (SubMiniature Version A), usado para conectar as fibras às sondas e ao espectrofotómetro [37].

Os cabos de fibra ótica requerem um cuidado especial no seu manuseamento para minimizar a possibilidade de quebra. Devem-se ter cuidados básicos, tais como, nunca forçar dobras ou puxar pela sua extremidade e ter um cuidado especial para não bater com a ponta do cabo em qualquer superfície, pois este é o local mais vulnerável.

3.2.3.3. Medições

Na Figura 14 apresenta-se a janela com os parâmetros a introduzir para a calibração.

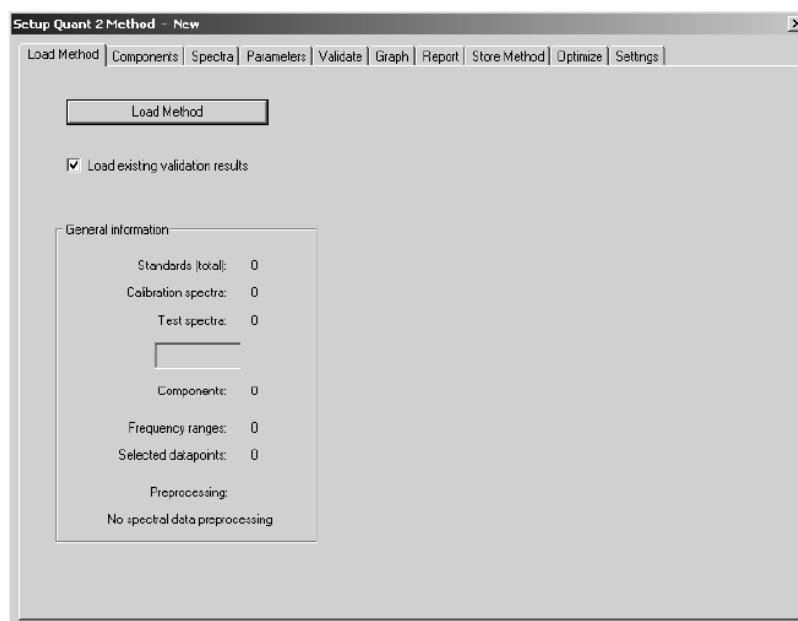


Figura 14 - Setup Quant 2 method.

É necessário definir a gama espectral (range). Como se sabe a zona do infravermelho próximo abrange a zona entre os 12800 cm^{-1} e os 4000 cm^{-1} . No entanto, a sensibilidade do detetor é baixa para números de onda superiores a 9200 cm^{-1} . Sendo assim, a área relevante para a espectroscopia de infravermelho próximo termina aos 9200 cm^{-1} . A zona entre os 4000 e os 4500 cm^{-1} apresenta muito ruído principalmente para fibras com comprimentos da ordem das que serão utilizadas, sendo por isso, uma zona sem interesse analítico.

As fibras de quartzo apresentam alguma absorção na zona dos 7200 cm^{-1} devida aos grupos OH do material. Também na zona dos 5200 cm^{-1} aparece uma banda do vapor de água dissolvido no ar o que prejudica a análise de compostos que apresentem bandas nestas zonas.

A resolução escolhida foi 8 cm^{-1} que nos indica o intervalo de número de onda que se vai registar um novo valor. O número de scans por cada espectro foi de 64.

Uma vez que o espectrofotómetro tem 6 posições para fibras, será necessário seleccionar aquela que se utiliza para a leitura das amostras, e para a *background*. Se no laboratório é possível

uma única posição tanto para as amostras como para o *background*, já quando se utiliza a sonda instalada em contínuo na fábrica não é possível fazer *background* por essa mesma sonda devido à passagem constante de formol, sendo necessário uma segunda, usando-se um cabo de fibra com vinte metros que serve apenas para este efeito.

O *background* é fundamental antes de uma medição pois tem em consideração a humidade, a temperatura e possíveis impurezas que possam existir no ar, ou no caso da sonda de laboratório, na qual o *background* é feito pelo canal da própria sonda antes de se fazer a leitura da amostra, este permite descontar algum resíduo que possa ter ficado de uma amostra anterior.

É ainda necessário seleccionar o modo de aquisição, que foi *double side*, que permite medições, em altas e baixas frequências. Ainda se terá que escolher a resolução de fase, de modo que os pontos de fase do interferograma sejam no mínimo 250. O modo de correção de fase seleccionado foi o *power spectrum*, que é o indicado para estes trabalhos, apesar de apresentar mais ruído que qualquer outro método de correção de fase. Finalmente o *zero filling factor* foi 2. Este fator faz a adição de zeros de ambos os lados do interferograma antes de ocorrer a transformada de Fourier.

Para se fazer então uma leitura de uma amostra, após a definição de todos os parâmetros, faz-se sempre um *background* e, finalmente, regista-se o espetro da amostra.

4. Resultados e discussão

4.1. Espectros de Infravermelho do formol, formaldeído e metanol

Na Figura 15 apresenta-se o espectro de uma solução de formol de concentração 55% (m/m), retirada diretamente na saída da torre de absorção.

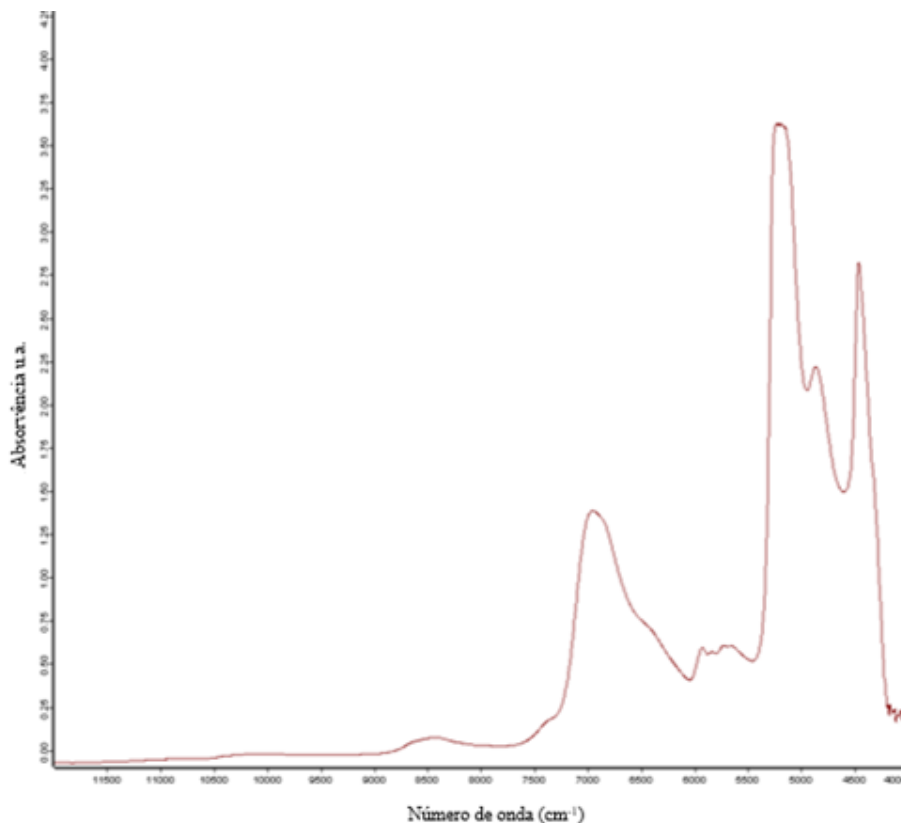


Figura 15 - Espectro de absorção de uma solução de formol medida com uma sonda com um percurso ótico de 2 mm, onde no eixo das abcissas se tem os valores do número de onda em cm^{-1} e nas ordenadas os valores das absorvências em u.a..

Como o formol é uma solução aquosa, a água é um componente maioritário e, como tal, apresenta bandas OH fortes, que se poderão sobrepor a grupos OH do metanol.

Para facilitar a interpretação do espectro da Figura 15 pesquisou-se na literatura um espectro de absorção do metanol na zona do infravermelho próximo que se apresenta na Figura 16. Tentou-se verificar se algum dos picos coincidiam com os picos do formol e se assim se conseguia uma atribuição das bandas. No laboratório da universidade foi também feito um espectro na zona do infravermelho próximo de formaldeído sem metanol, que se apresenta na Figura 17.

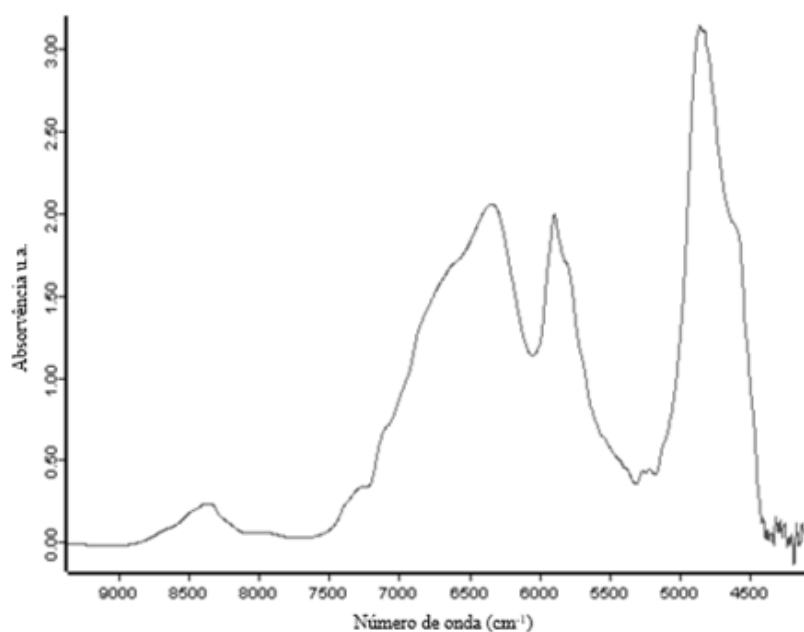


Figura 16 - Espectro de absorção do metanol por infravermelho próximo, onde no eixo das abcissas se tem os números de onda cm^{-1} e nas ordenadas as absorvências u.a.

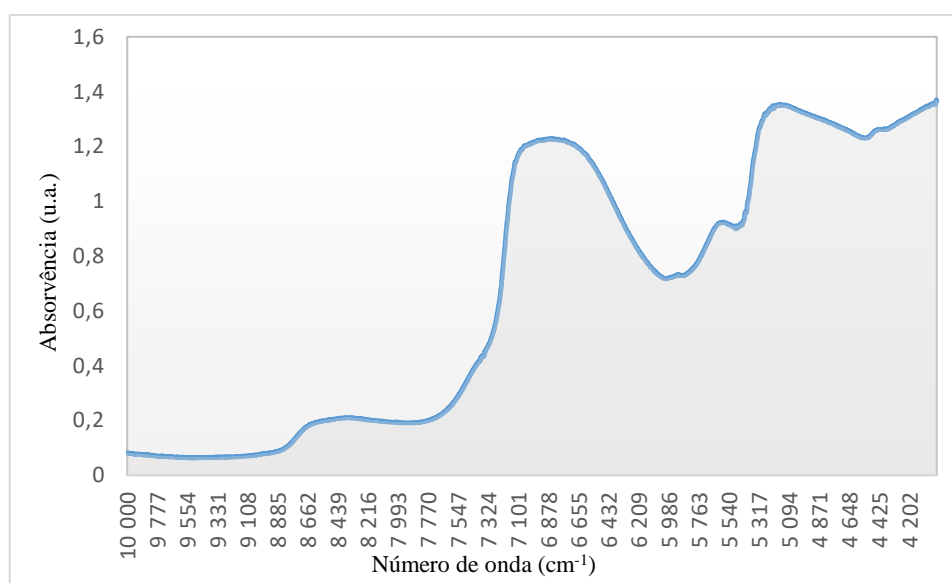


Figura 17 - Espectro de absorção de uma solução de formaldeído a 20 % (m/m) preparado em laboratório.

É difícil a comparação entre os 3 espectros, nomeadamente do formol Figura 15, metanol Figura 16 e, da solução de formaldeído comercial Figura 17, começou-se por tentar fazer corresponder os picos presentes na amostra da fábrica com picos dos outros espectros.

Então, na casa dos 8500 cm^{-1} aparece um primeiro pico pouco intenso no espectro do formol, e ambos os compostos, formaldeído e metanol, apresentam absorção a este número de onda. Continuando a analisar o espectro, aos 6900 cm^{-1} existe um pico bem definido, que coincide com um

pico no espectro do formaldeído, mas o metanol também absorve naquela zona, apesar de não ter um pico definido. Deste modo, poder-se-á atribuir esta banda principalmente ao formaldeído com alguma influência do metanol. O maior pico da mistura apresenta-se nos 5200 cm^{-1} , onde se verifica que o formaldeído tem uma banda de absorção, sendo a absorção do metanol nesta zona pouco intensa, o que nos leva a pensar que, o pico de absorção se deva essencialmente ao formaldeído. O pico seguinte apresenta-se na zona dos 4750 cm^{-1} , onde tanto o metanol como o formaldeído têm picos bem definidos. Por último, o espectro do formol apresenta um pico a 4300 cm^{-1} , zona onde o metanol não absorve e que, portanto, poderia realmente ser um pico para identificação do formaldeído. É, no entanto, de referir que, nesta zona o ruído causado pela fibra, e que se intensifica com o comprimento da mesma, começa a ser muito grande e impossibilita que esta seja uma boa zona para a calibração do método.

Sendo assim, verificou-se realmente que a atribuição dos picos no espectro do formol apenas a um composto era difícil de fazer e, como tal, recorreu-se à análise multivariada.

O método multivariado escolhido foi o PLS, que é um método preditivo, que prevê as respostas em vez de tentar perceber as relações entre as variáveis subjacentes. Este, através de métodos matemáticos complexos de processamento de dados, consegue estabelecer uma boa correlação entre os espectros e os valores de concentrações, permitindo assim o cálculo da concentração de cada um dos componentes da mistura.

No capítulo 1 falou-se que o formaldeído ao arrefecer pode polimerizar e transformar-se numa cadeia de para-formaldeído. Verificou-se observando a solução de formol que não aparecia turvação significativa, que se associa à polimerização, até diminuições de temperaturas próximas dos 10°C . A polimerização era evidente nos espectros de NIR pela subida da absorvência em redor de elevados números de onda, à volta de 11500 cm^{-1} . De referir que apesar de na calibração serem apenas usados números de onda entre 9200 cm^{-1} e 4500 cm^{-1} , o espectro é registado em toda a zona do infravermelho próximo.

Na Figura 18, podem ver-se sobrepostos dois espectros do formol um a 53°C e outro a 45°C , onde se comprova que uma descida de 8 graus na temperatura não leva à polimerização do formaldeído, sendo pequena a diferença entre os espectros, notando-se apenas que a banda que aparece a 5200 cm^{-1} torna-se ligeiramente menos intensa. Pode encontrar-se na literatura, referências ao deslocamento para maiores números de onda e um abaixamento ligeiro da absorvência nas bandas atribuídas ao OH da molécula da água à medida que aumenta a temperatura [22].

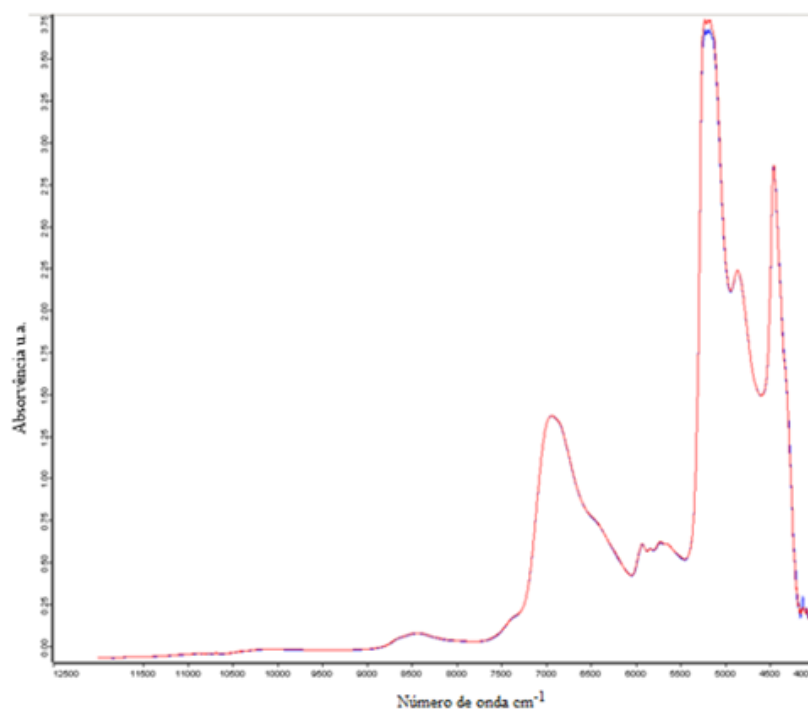


Figura 18 - Espectros de absorção de formol onde a azul se tem a solução a uma temperatura de 53°C e a vermelho a uma temperatura de 45°C.

4.2. Comparação de duas metodologias de análise: Análise dos compostos conjunta ou em separado

4.2.1. Ácido fórmico

O ácido fórmico aparece sempre presente em quantidades residuais, e, com o propósito de aumentar os sinais, foi adquirida uma sonda com um percurso ótico de 2 mm, que foi usada neste trabalho. Na instalação fabril está aplicada uma sonda com um percurso ótico de apenas 1 mm.

Na Figura 19 pode-se ver a comparação do espectro obtido para o formol, entre os dois percursos óticos.

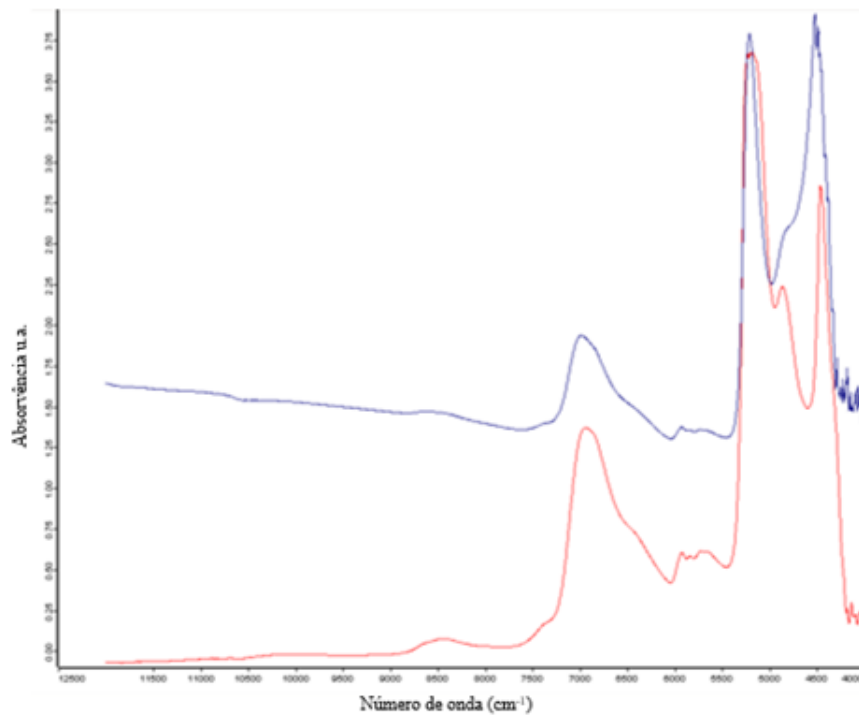


Figura 19 - Comparação dos espectros registados com a sonda com um percurso ótico de 1 mm a azul e a vermelho com a sonda de percurso ótico 2 mm. No eixo das abcissas encontram-se os números de onda em cm^{-1} e nas ordenadas as absorvências em u.a.

Na Figura 20 apresenta-se a reta de calibração para o ácido fórmico, apresentando-se em ordenadas os valores previstos pela metodologia NIR e em abcissas os valores da análise laboratorial.

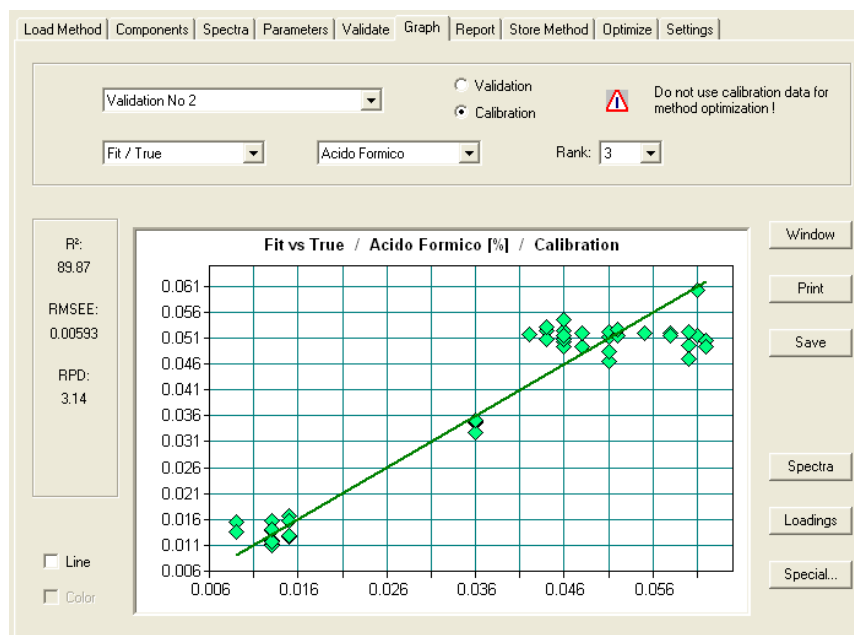


Figura 20 - Reta de calibração para o ácido fórmico através da sonda de 2 mm de percurso ótico, na abcissa apresentam-se os valores reais e nas ordenadas os valores previstos pelo modelo em % (m/m).

Como se verificou pela Figura 20, a reta apresenta um coeficiente de correlação baixo, e, apesar do erro médio quadrático de estimação (RMSEE) ser baixo, ou seja, o erro da análise da calibração ser baixo, verifica-se que não existe uma reta robusta e com capacidade para prever os dados corretamente.

Através da validação dos resultados retiraram-se as Figura 21 e Figura 22.

Na Figura 21 apresenta-se a raiz quadrada do erro da validação cruzada (RMSECV), em função do *rank*.

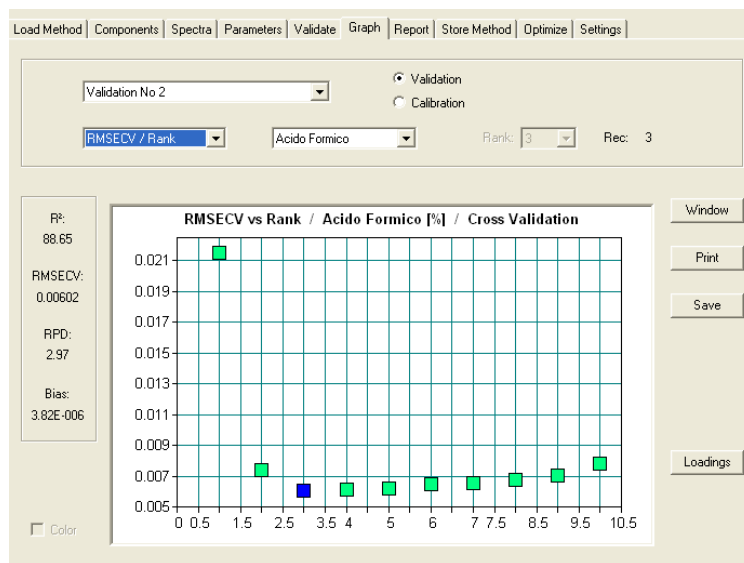


Figura 21 - Valores do RMSECV versus o valor do *rank*, onde a azul se encontra representado o valor do *rank* ótimo.

Para um conjunto de amostras bem calibrado, a Figura 21 devia decrescer e, finalmente estabilizar, no entanto, isto não se verificou, já que a partir do *rank* 3 a curva sofre um ligeiro aumento, sendo, portanto, mais um indicador de uma calibração pobre para o ácido fórmico.

Na Figura 22 representa-se o coeficiente de correlação relativamente ao *rank*.

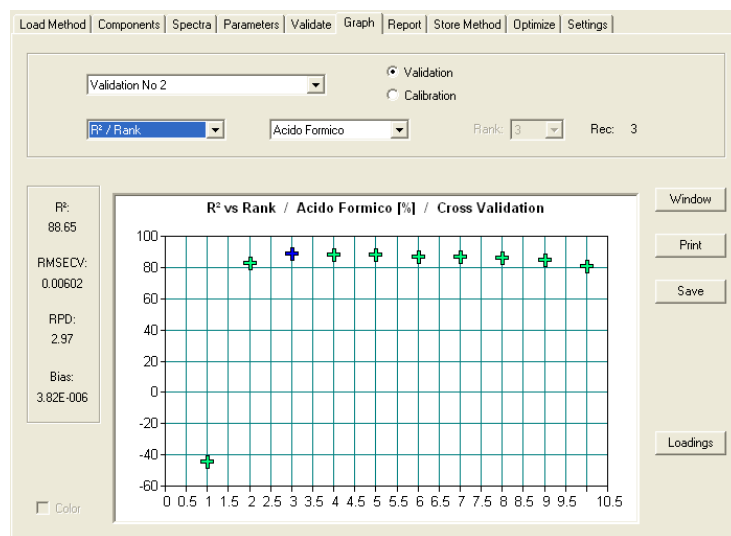


Figura 22 - Representação gráfica do coeficiente de correlação versus o *rank*.

A forma desta curva devia aumentar até ao seu máximo e então estabilizar, mas como se pode verificar pela Figura 22, apesar de estar próximo deste comportamento, verifica-se um decréscimo a partir do *rank* 5.

O OPUS recomenda um *rank* ótimo (número de fatores PLS ótimo), no qual, o modelo apresenta os melhores valores para os dados presentes, que se pode ver nas Figura 21 e Figura 22, e tem o valor 3. É de referir que este fator deve ser balanceado, pois um número baixo, implica poucos fatores e apresentam pouca informação ao modelo, enquanto muitos fatores saturam o modelo e, portanto, podem levar a resultados menos bons. Mesmo utilizando este *rank* ótimo, não se conseguiu uma reta de calibração com um coeficiente de correlação próximo de 1 e da qual resultem valores reais próximos dos determinados pela titulometria. Atendendo a isto, concluiu-se que este componente não podia ser determinado pela espectroscopia NIR.

O problema não deverá estar na precisão do método laboratorial, uma vez que uma gota da bureta corresponde apenas a 0,000303 % (m/m), mas no facto do espectrofotómetro não ter sensibilidade suficiente para distinguir concentrações muito próximas.

Para além de se apresentar em quantidades residuais, o facto de não haver grande variabilidade na sua concentração, permite concluir que não será possível quantificar o ácido fórmico.

4.2.2. Formaldeído e metanol

O software permite traçar retas de calibração para os compostos em separado, ou seja, calibração para o formaldeído e calibração para o metanol, ou fazer ambas as calibrações em simultâneo.

Nas Tabelas 2, 3 e 4, encontram-se os parâmetros associados a cada um dos métodos usados na calibração dos compostos, ou seja, formaldeído e metanol em separado e finalmente as calibrações para os dados em simultâneo.

Tabela 2 - Comparação de 3 calibrações diferentes para o formaldeído.

Nº	Método	Frequência(cm-1)	R ²	Desvio	Rank
1	1ª derivada	7502-5446,3	99,96	0,131	10
2	2ª derivada	9261-5446,3	99,97	0,126	9
3	2ª derivada	7502,1-5446,3	99,97	0,123	9

Tabela 3 - Comparação de 4 calibrações diferentes para o metanol.

Nº	Método	Frequência(cm ⁻¹)	R ²	Desvio	Rank
1	2ª derivada	9149,1-5446,3	99,67	0,217	8
2	1ª derivada+VN	9149,1-5446,3	99,88	0,129	8
3	1ª derivada	9149,1-5446,3	99,79	0,170	7
4	1ªderivada	9149,1-5446,3	99,37	0,288	7

Tabela 4 - Comparação de dois métodos na qual as calibrações foram feitas em simultâneo.

	Método	Frequência(cm ⁻¹)	R ²	Desvio	Rank
Formaldeído	1ªderivada	9149,1-5446,3	99,91	0,202	9
Metanol	1ªderivada	9149,1-5446,3	97,99	0,563	9
Formaldeído	1ªderivada	7502,1-5446,3	99,2	0,250	6
Metanol	1ªderivada	7502,1-5446,3	99,53	0,259	9

Pela análise das Tabelas 2 a 4, conclui-se que entre analisar cada componente individualmente ou em conjunto, que a primeira opção seria a melhor, uma vez que para todos os casos há um método em que os coeficientes de correlação estão mais próximos de 1 e apresentam um menor desvio entre os valores laboratoriais e os valores obtidos pela previsão do modelo do que nos métodos conjuntos.

No caso da calibração do formaldeído e do metanol em simultâneo, poderá ser vantajoso restringir a análise a uma zona do espectro, ao invés de usar todos os números de onda, tal como se pode comprovar pela Tabela 4. Para além disso, verifica-se que nenhum modelo abrange a zona do espectro com números de onda abaixo de 5400 cm⁻¹. Assim sendo, trabalhou-se com a zona espectral sugerida pelo software, a que possuía um menor desvio entre os valores previstos e os reais.

Face às conclusões anteriores, optou-se por calibrar cada um dos modelos individualmente.

4.3. Previsão e validação dos métodos

Para a previsão e validação do método de formaldeído foram utilizadas amostras provenientes da saída da torre de absorção (concentrações próximas de 55% (m/m)), dos tanques de armazenamento da fábrica (concentrações próximas de 30 %, de 37% e de 45%) e ainda provenientes de uma fábrica espanhola (concentrações entre 53% e 55%). Para além disso, prepararam-se também amostras em laboratório, através da mistura de duas soluções de formol com concentrações diferentes, ou através da adição de água, tendo sempre o cuidado desta ter uma temperatura similar à da solução para não turvar o formaldeído, com concentrações intermédias entre as zonas de altas e

baixas concentrações e onde não havia amostras, uma vez que as amostras de calibração devem estar homogeneamente espaçadas ao longo da gama de concentrações.

Previamente seleccionou-se o modelo da validação cruzada, no qual o programa separa os dados da calibração e uma amostra para validação.

Começou-se pela calibração para o formaldeído, sendo este o principal componente do formol. Chegou-se a um modelo que apresenta valores satisfatórios para a concentração de formaldeído quando comparados com os valores obtidos pelo método analítico de laboratório. Na Figura 23 apresenta-se a reta de calibração.

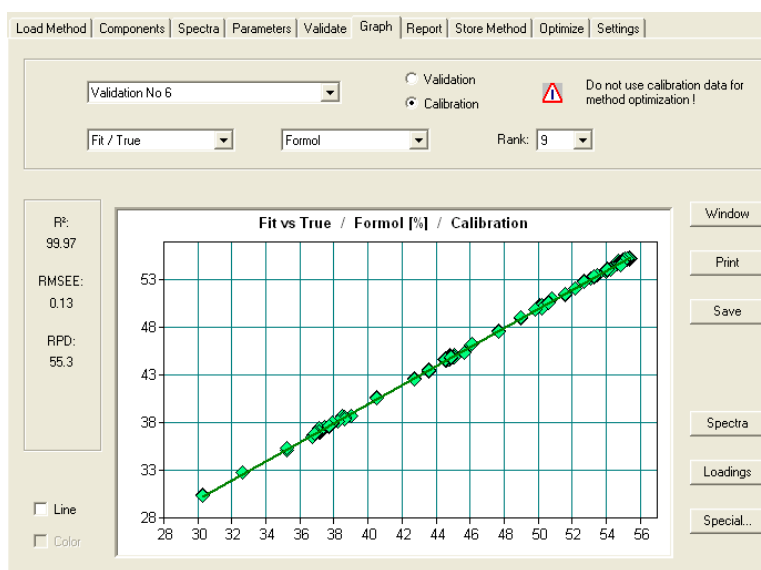


Figura 23 - Reta de calibração para o formaldeído, estando representados no eixo das ordenadas os valores previstos pelo modelo em % (m/m) e no eixo das abcissas os valores laboratoriais em % (m/m). Pode ainda observar-se o coeficiente de correlação, RMSEE e o RPD.

Este é um modelo robusto, que apresenta um coeficiente de correlação muito próximo de 1, apresenta uma raiz quadrada do erro da estimativa (RMSEE) de 0,13, ou seja, o erro da análise da calibração é aceitável, e um RPD (desvio de previsão residual), de 55,3, o que nos indica que o método é ótimo para tarefas analíticas.

Após a calibração, passou-se à validação do modelo, na qual são testados vários métodos de processamento de dados, até se obter uma reta que ajuste bem os dados. Com a validação retiram-se os gráficos apresentados nas Figura 24, Figura 25 e Figura 26.

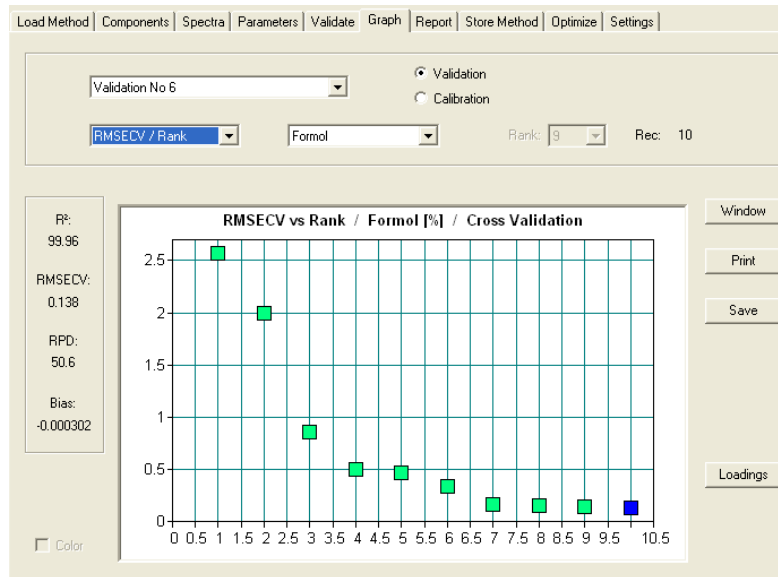


Figura 24 - Representação gráfica do RMSECV *versus* o rank.

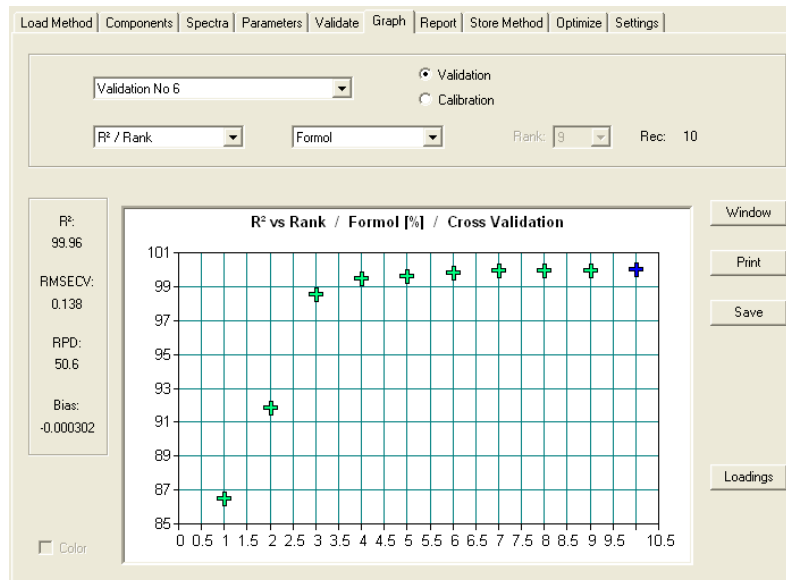


Figura 25 - Representação gráfica do coeficiente de correlação *versus* o rank para o processamento de dados em estudo.

Apesar do *rank* recomendado pelo *software* ser 10, seleccionou-se o *rank* 9, pois, como se pode verificar pelas Figura 24 e Figura 25, com um *rank* 9 o sistema já está estável e, por tentativa e erro no programa, ou seja, comparando os resultados previstos pelo modelo com um *rank* de 9 ou com um *rank* de 10, verificou-se que o 9 apresentava resultados tão bons como o *rank* 10 para estes dados. *Ranks* superiores a 9 não melhoram o modelo e basicamente adicionam flutuações (ruído, diferenças de temperatura nas amostras e etc), o que pode levar eventualmente a uma degradação no resultado.

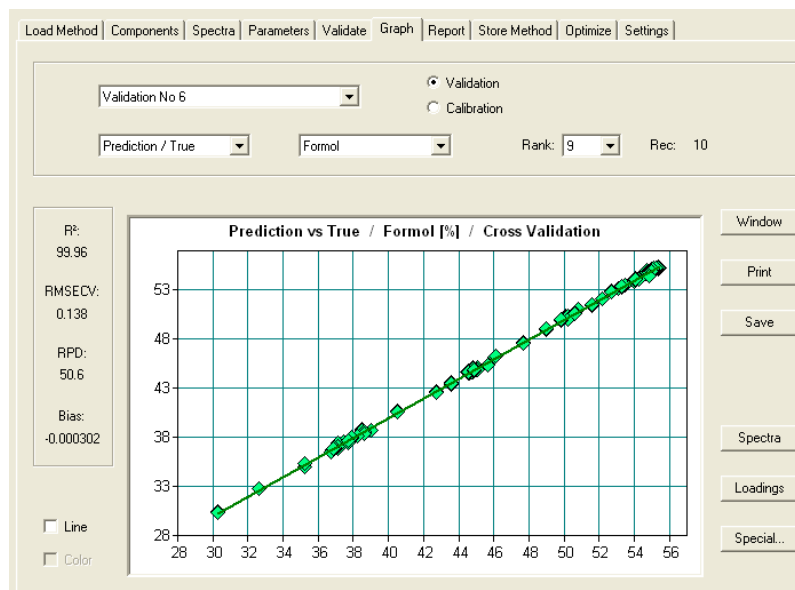


Figura 26 - Retas da validação dos dados para o formaldeído, onde nas ordenadas se apresentam os valores previstos pelo modelo e nas abcissas os valores reais em percentagens mássicas.

A reta de validação dos dados, Figura 26, é de facto robusta e apresenta parâmetros, coeficiente de correlação próximo de 1, RMSECV de 0,138, que é um valor quantitativo da precisão com que as amostras são previstas durante a validação e RPD de 50,6, que é uma medida qualitativa para a avaliação dos resultados da validação, o que garante então que a reta de calibração ajusta bem os dados experimentais.

Para construir a reta de calibração do metanol, usaram-se amostras provenientes da zona da saída da torre de absorção e dos tanques de armazenamento, que tinham concentrações até 1%, e em redor dos 10% (9, 11 e 12%). Foi assim necessário preparar amostras para preencher os espaços vazios da gama de concentrações através da adição do composto puro.

Calcularam-se os limites de quantificação e deteção para a análise do metanol por GC, tendo-se obtido um limite de quantificação de 0,452 % (m/m) e um limite de deteção de 0,226% (m/m) (ver cálculos no Anexo B), sendo possível analisar amostras de concentração tão baixa como 0,46% (m/m).

Posto isto, obteve-se a calibração que se encontra representada na Figura 27.

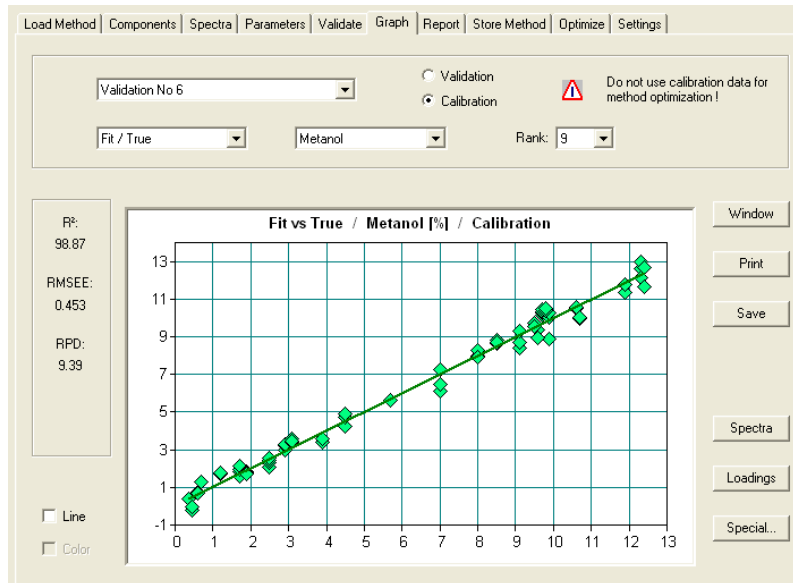


Figura 27 - Calibração para o metanol na gama de concentrações até 13 % (m/m), onde no eixo das abcissas se tem os valores determinados pelos métodos analíticos de referência e nas ordenadas os valores das concentrações previstos pelo modelo.

Como se pode observar o modelo de calibração para o metanol, apresenta um coeficiente de correlação de 0,9887, que apesar de satisfatório, talvez pudesse ser melhorado com a introdução de mais amostras. O RPD é acima de 8, o que garante que o método é bom para tarefas analíticas.

Nas Figura 28 e Figura 29, apresentam-se os gráficos resultantes da validação dos dados para o metanol.

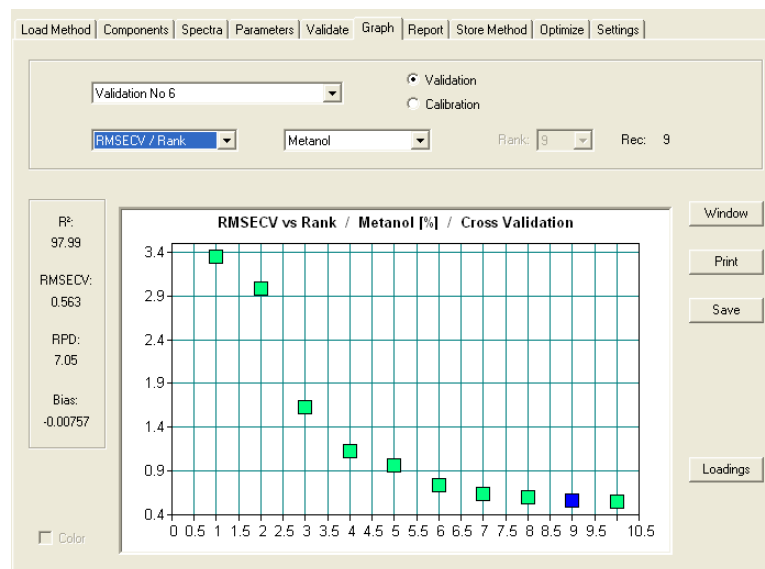


Figura 28 - Representação do RMSECV em função do rank para o método do metanol.

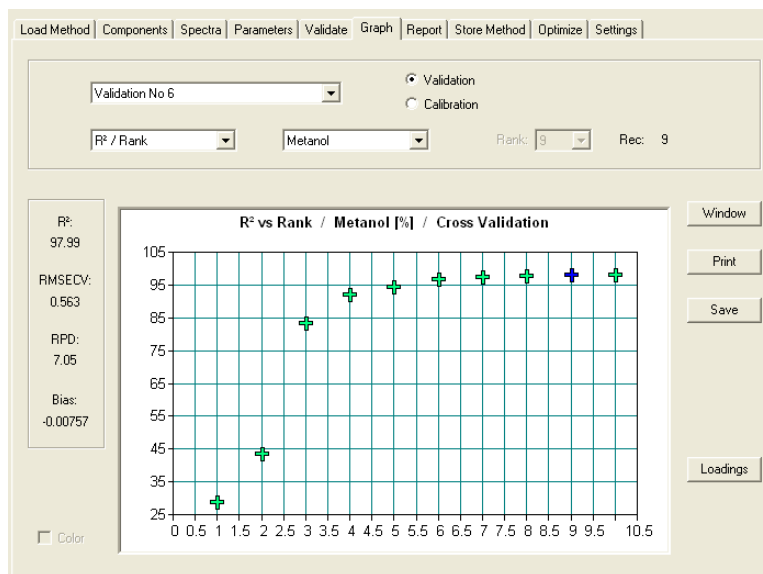


Figura 29 - Representação do coeficiente de correlação em função do *rank* para o metanol.

Pela análise das Figura 28 e Figura 29, observa-se um coeficiente de correlação para a validação de 0,9799 aparenta ajustar bem os resultados e o RMSECV é de 0,563. Para além disso, o *rank* recomendado e o utilizado foi 9, uma vez como se pode verificar pela Figura 28 é neste valor que o modelo começa a estabilizar.

O RPD é maior que 5 o que nos diz que se pode usar o método para controlo de qualidade, no entanto, este não é um método excelente para tarefas analíticas uma vez que o seu valor é inferior a 8 e, finalmente, sendo o desvio sistemático, *Bias*, também conhecido como *Slope correction* (correção do desvio), o desvio médio entre os valores das concentrações determinadas pelos métodos de referência e os valores previstos pelo modelo, verifica-se que este valor está próximo de zero, sendo um bom indicador de qualidade do modelo.

Como a concentração de metanol na fábrica tem valores de concentração inferiores a 1%, decidiu-se fazer uma reta de calibração só até esta concentração. Na Figura 30 apresenta-se a nova reta de calibração para o metanol.

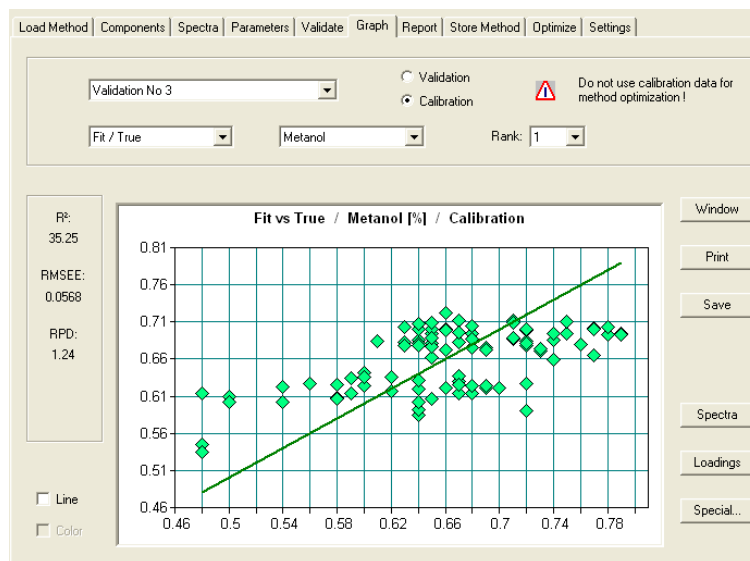


Figura 30 - Reta de calibração do metanol para amostras com concentração inferior a 1% (m/m), onde nas abscissas representam-se os valores da concentração determinados por GC e nas ordenadas os valores de concentração previstos pelo modelo.

A reta apresenta um coeficiente de correlação baixo 35,25 e um RPD muito baixo 1,24, isto porque existe muita variabilidade para uma diferença de concentrações tão pequena. Mesmo aumentando o número de fatores PLS (*rank*) não se conseguiria uma boa reta de calibração para ajustar estes valores de concentração do metanol e, tendo como base o objetivo de uma boa reta de calibração para aplicar à fábrica, expandiu-se a gama das concentrações até ao valor de 3% de concentração de metanol.

Esta calibração está representada na Figura 31.

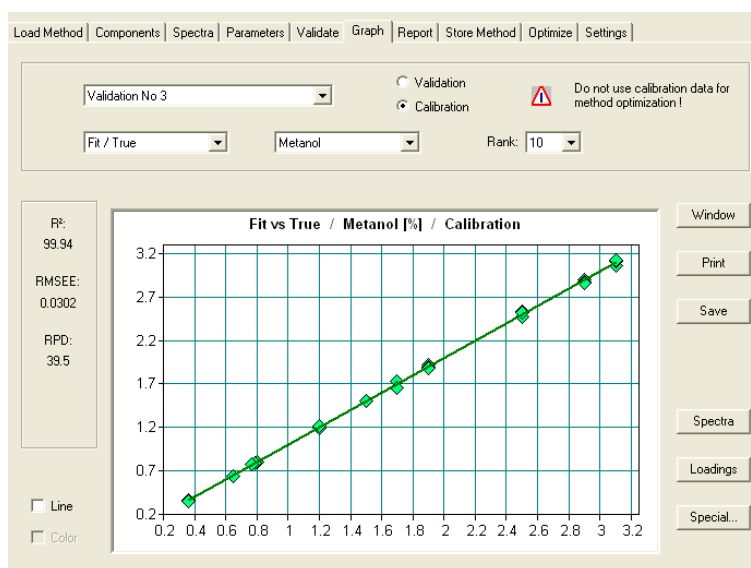


Figura 31 - Reta de calibração para o metanol até concentrações de 3% (m/m), onde nas abscissas representam-se os valores da concentração pelos métodos de laboratório e nas ordenadas os valores previstos pelo modelo.

Esta apresenta um coeficiente de correlação muito bom 0,9994, já que é próximo de 1 e um RMSECV baixo, nomeadamente 0,0302. Para além disso, o RPD é elevado. Tudo isto são indicadores positivos de uma boa reta de calibração. No entanto, verifica-se que esta tem poucas amostras e para se obter uma reta ainda melhor deveriam-se fazer mais leituras espectrais para amostras com concentrações de metanol até 3 % (m/m), de modo a permitir um método mais robusto e, se possível diminuir o número de fatores PLS que neste caso foi 10.

Nas Figura 32 e Figura 33 representam-se tanto a raiz quadrada do erro de validação cruzada (RMSECV) como o coeficiente de correlação em função do *rank* para a gama de concentrações até 3% (m/m).

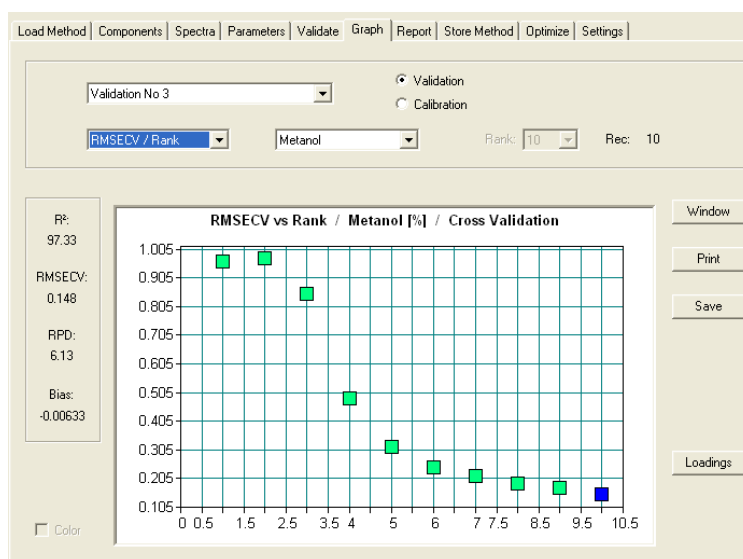


Figura 32 - Representação do RMSECV *versus* o *rank* para a validação dos resultados. Daqui se retira que o coeficiente de correlação para a reta de validação dos resultados é 0,9733 e que o *rank* ótimo para esta calibração é 10.

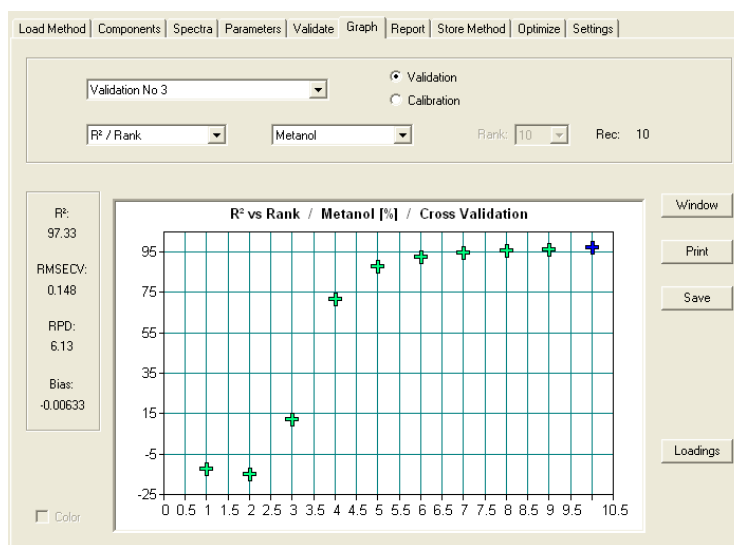


Figura 33 – Representação do coeficiente de correlação *versus* o *rank* para a validação dos resultados. Onde se verifica também qual o *rank* ótimo para a calibração.

Das Figura 32 e Figura 33 retiram-se o *rank* ótimo que foi 10, o coeficiente de correlação para a validação dos resultados 0,9733 e o RPD que foi 6,13. Destes valores conclui-se que este ajuste é bom, mas previsivelmente poder-se-ia ainda melhorar com mais pontos experimentais o que se traduziria num método mais robusto com melhores parâmetros de validação.

Finalmente, testaram-se os modelos calibrados tanto para o metanol como para o formaldeído, analisando amostras de formol de concentrações conhecidas pelas técnicas analíticas, que se apresentam na Tabela 5. É de notar que o modelo do metanol aqui testado é o primeiro, que englobava concentrações de 0,4% a 13% (m/m).

Tabela 5 - Amostras de concentrações conhecidas para verificar se os modelos davam bons resultados.

Amostra	C _{formaldeído} % (m/m)	C _{metanol} % (m/m)
1	55,09	0,63
2	36,04	0,65
3	44,56	0,60
4	29,40	1,50

Na Tabela 6 mostram-se os resultados da previsão que se obteve aplicando o modelo, bem como os desvios entre a previsão e os valores reais das concentrações.

Tabela 6 - Valores calculados pelo modelo de calibração do formaldeído e do metanol até 13 % (m/m) e respetivas diferenças em relação aos valores calculados pelos métodos analíticos de laboratório.

Amostra	C _{formaldeído,modelo}	Diferença	C _{metanol,modelo}	Diferença
1	55,065	0,025	0,683	0,050
2	36,256	0,216	0,539	0,111
3	44,646	0,086	0,624	0,024
4	29,713	0,313	0,496	1,004

Para o formaldeído, aplicou-se o teste de Shapiro-Wilk (*software* SPSS) aos valores da diferença entre os resultados previstos pelo modelo e as concentrações obtidas pela técnica analítica, tendo-se obtido um valor p de 0,775, que indica que as diferenças seguem uma distribuição normal.

Aplicando um teste t-emparelhado, concluiu-se que as diferenças nos resultados não são suficientemente grandes para rejeitar a possibilidade das mesmas poderem ser explicadas por variabilidade aleatória. Pode concluir-se com 95% de certeza que não há uma diferença estatisticamente significativa entre os resultados laboratoriais e os previstos ($\alpha=0,05$) [38].

Os resultados para o metanol não seguem uma distribuição normal, o que foi comprovado por aplicação do método Shapiro-Wilk. Aplicando-se o teste não paramétrico de Mann-Whitney

(software SPSS), pode concluir-se que as diferenças nos valores obtidos pelos dois métodos não são suficientemente grandes para excluir a possibilidade das mesmas se deverem à variabilidade aleatória, podendo concluir-se que não há uma diferença estatística significativa ($\alpha=0,05$) [38].

Posteriormente analisou-se o metanol de 3 amostras laboratorialmente e por NIR usando a calibração até 3% (Figura 31). Na Tabela 7 apresentam-se as concentrações pelas duas metodologias.

Tabela 7 - Valores de metanol da amostra de formol calculados pelo método analítico, concentrações previstas pelo modelo até 3% (m/m) e a diferença entre os dois anteriores.

Amostra	C _{metanol}	C _{metanol previsto}	Diferença
M1	0,64	0,43	0,21
M2	0,75	0,72	0,03
M3	0,70	0,86	0,16

Aplicando o teste de Shapiro-Wilk às diferenças dos resultados concluiu-se que as mesmas seguiam uma distribuição normal. Aplicou-se o teste t-emparelhado, através do qual se pôde concluir com uma probabilidade de 95% que os valores da previsão não são significativamente diferentes dos resultados analíticos [38].

A previsão das concentrações do metanol à saída da torre de absorção deve ser controlada para se saber o estado de degradação do catalisador admitindo-se concentrações até 1%. Não é portanto necessário ser muito exigente com a precisão da previsão, sendo geralmente apenas necessário conhecer a mesma até às décimas. Os resultados obtidos permitem concluir que o método do metanol com calibração até 3% apresenta resultados aceitáveis e, portanto, está em condições de ser implementado na fábrica.

5. Projeto para instalação de uma nova sonda

5.1. Escolha do local

Após a conclusão do trabalho e verificando que o modelo funciona satisfatoriamente, surgiu a ideia de colocar uma outra sonda num tanque de armazenamento para que a concentração do formol seja controlada ao longo dos ajustes na sua concentração. Esta nova sonda permitiria que o controlo fosse feito pelo operador a partir da sala de controlo.

5.2. Escolha da sonda

Este trabalho mostra que uma sonda com um percurso ótico de 2 mm permite controlar o formaldeído e o metanol. Pensa-se que o mesmo se pode conseguir com uma sonda com um percurso ótico de 1 mm e apesar de ainda serem necessários testes para o comprovar será esta a sonda que iremos considerar para orçamentação. É evidente que estamos a excluir a determinação do ácido fórmico que exigiria um percurso ótico muito maior.

Quanto ao tipo de sonda, ou seja, sonda de imersão ou célula de fluxo, escolheria a sonda de imersão por ser mais versátil e permitir a utilização dentro do tanque enquanto que a célula de fluxo teria que ser instalada numa conduta de by-pass.

A sonda de imersão instalar-se-ia dentro do tanque, devendo ser colocada ligeiramente inclinada para se evitar a formação de bolhas e ainda escolher a inclinação com menor ruído produzido pela agitação no tanque.

5.3. Custo

Como a Bresfor já possui o *software* não é necessário adquiri-lo. No entanto, é necessário comprar uma nova sonda e dois cabos de fibra ótica, um para transportar a luz emitida pela fonte e o outro para receber o sinal.

Prevê-se serem necessários dois cabos com aproximadamente 120 metros cujo custo se estima em 18400 € e uma sonda com um custo de 9064 €. Estes preços são representados sem IVA.

6. Conclusões

O formol é uma solução constituída por formaldeído, metanol e ainda uma quantidade residual de ácido fórmico. Na saída da torre de absorção desta solução é necessário um controlo apertado da concentração dos componentes, uma vez que a concentração do metanol nos dá o estado de degradação do catalisador e assim o rendimento do processo, a concentração do formaldeído deve ser mantida sempre à volta dos 55 % (m/m).

A espectroscopia de infravermelho próximo é uma técnica em expansão para análise quantitativa de processos, não apenas na indústria química como na farmacêutica e na agricultura, uma vez que esta acarreta inúmeras vantagens. O facto da medição ser *in-situ*, implica maior rapidez na obtenção de resultados o que permite atuar imediatamente perante um qualquer desvio dos valores recomendados, reduzir também os erros associados com a amostragem. Para além disso, a possibilidade de separar a sonda de fibra ótica que se encontra na fábrica, do espectrofotómetro que se encontra num sítio seguro é a grande vantagem de combinar uma fibra ótica com a espectroscopia NIR. Apresenta, contudo, algumas desvantagens, como a fraca sensibilidade perante constituintes vestigiais, a baixa seletividade dos espectros NIR, o que obriga a usar métodos quimiométricos. Finalmente, a outra desvantagem reside no facto de ser necessário um grande número de amostras para se obter um modelo robusto.

Ao associar a quimiometria, mais precisamente a análise multivariada aos espectros de NIR consegue-se trabalhar com todo o espectro e assim retirar mais informação que permite assim a análise quantitativa dos diferentes analitos presentes na amostra.

Através da comparação entre os espectros, nomeadamente de uma amostra de formol da saída da torre de absorção, do espectro de metanol retirado da literatura e, de uma solução de formaldeído preparada em laboratório, verificou-se que a atribuição dos picos no espectro do formol a um composto era difícil de fazer, já que como esperado, as vibrações não são independentes umas das outras. Sendo assim, recorreu-se à análise multivariada, na qual se usou o método PLS, que é um método que prevê as respostas ao invés de tentar perceber as relações entre as variáveis subjacentes. Este através de métodos matemáticos de processamento de dados, como por exemplo, a primeira e segunda derivadas, permite o cálculo das concentrações de cada um dos analitos da amostra.

Como o ácido fórmico está presente na solução de formol em concentrações vestigiais, adquiriu-se a sonda com percurso ótico de 2 mm que se pensou que podia garantir que as bandas de absorção eram suficientemente intensas. Apesar disto, não se conseguiu uma boa reta de calibração para este analito, concluindo-se que seria necessário aumentar mais o percurso ótico da sonda.

Após a exclusão do ácido fórmico para a quantificação por NIR, escolheu-se qual a melhor opção para a análise dos restantes (formaldeído e metanol), na qual se testou fazer as retas de

calibração para ambos os componentes em simultâneo, ou em separado. Verificou-se então que a melhor opção seria analisar os métodos em separado pois estes apresentavam um coeficiente de correlação mais próximo de 1 e menores erros de previsão das amostras.

Da calibração do método de formaldeído e com o método de validação dos dados de validação cruzada, conseguiu-se uma reta de calibração com um coeficiente de correlação de 0,9997 que é excelente visto que é próximo de 1.

Quanto ao metanol, fez-se uma reta de calibração deste componente a abranger todas as gamas de concentrações existentes na empresa (até 13 % (m/m)) tendo-se obtido um coeficiente de correlação de 0,9887 que apesar de já ser aceitável, poderia ser melhorado pela medição de mais amostras com concentrações deste componente em toda a gama.

A reta de calibração para este composto até 1 % (m/m) não foi conseguida, já que existe muita variabilidade para uma diferença de concentrações tão pequena. Então, para se implementar diretamente na linha de processo, calibrou-se um novo modelo com concentrações de metanol até 3 % (m/m), no qual se obteve um coeficiente de correlação muito próximo de 1, nomeadamente, 0,9994. Poder-se-ia tornar a calibração mais robusta introduzindo amostras com concentrações nas zonas sem pontos.

Testando os modelos de calibração, para o formaldeído, aplicando a quatro amostras reais verificou-se, por aplicação do teste t-emparelhado, que não há diferenças estatisticamente significativas, ($\alpha=0,05$) entre os valores previstos pelo modelo e os valores determinados no laboratório.

Para o metanol, testaram-se tanto o modelo com uma gama de concentração até 13%, como o modelo com uma gama de concentrações até 3%. Tendo-se verificado que em ambos os casos não havia diferenças estatisticamente significativas ($\alpha=0,05$), entre os resultados previstos pelo método e as concentrações determinadas no laboratório.

Num trabalho futuro, poder-se-ia enriquecer ambos os métodos de calibração para o metanol, pela medição de mais amostras com concentrações naquelas gamas de valores. Para além disso, poderia ser adquirida uma sonda com um percurso ótico superior para se tentar uma reta de calibração para o ácido fórmico.

Uma proposta para a fábrica em si, seria a implementação de sondas de fibra ótica nos tanques de armazenamento, uma vez que isto facilitaria o controlo das concentrações dos analitos presentes no formol, o que conseguiria com um custo aproximado de 28400€ + IVA , poupando-se bastante em trabalho analítico que obriga à manipulação de compostos potencialmente cancerígenos e, uma vez que a informação seria obtida em tempo real prevê-se uma otimização no funcionamento da unidade fabril com ganhos apreciáveis.

7. Referências

- [1] Labsynth, “Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos - Formaldeído.” pp. 1–4, 2009.
- [2] Nicrom, “Ficha de Informações de Segurança de Produto Químico - Formol.” pp. 1–8.
- [3] W. Zhao, X. Gao, L. Deng, T. Huang, T. Wu, and W. Zhang, “Absorption spectroscopy of formaldehyde at 1.573 μ m,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 107, no. 2, pp. 331–339, 2007.
- [4] G. Santosh and A. Kumar, “Polymerization with formaldehyde,” in *Reaction engineering of step growth polymerization*, D. Luss, Ed. India: Plenum Press, 1987, pp. 387–425.
- [5] M. G. Trevisan and R. J. Poppi, “Química analítica de processos,” *Quim. Nova*, vol. 29, no. 5, pp. 1065–1071, 2006.
- [6] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, vol. 8. John Wiley & Sons, 2004.
- [7] C. E. Miller, “Chemical principles of near-infrared technology,” in *Near-infrared technology in the agricultural and food industries*, 2nd ed., K. Norris and P. Williams, Eds. Houston, 1987, pp. 19–32.
- [8] D. A. Burns and E. W. Ciurczak, Eds., *Handbook of Near-Infrared Analysis*, 3th ed. CRC Press, 2007.
- [9] L. M. Ilharco, “Espectroscopia de infravermelho: uma Técnica Antiga, Sempre Actual,” *Soc. Port. Química*, vol. 69, pp. 34–45, 1998.
- [10] H. Silva, M. P. Rodrigues, and M. I. Eusébio, *Espetroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) : Fundamentos e Aplicação na Caracterização de Materiais de Construção*. Lisboa, 2007.
- [11] L. Bokobza, “Near infrared spectroscopy,” *Near Infrared Spectrosc.*, vol. 17, no. 6, pp. 3–17, 1998.
- [12] H. W. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, and H. M. Heise, Eds., *Near-infrared spectroscopy: Principles, Instruments, Applications*. Germany: Wiley - VCH, 2002.
- [13] T. M. D. Leitão, “Aplicações da espectroscopia de infravermelho próximo em Ciências Farmacêuticas,” Universidade Fernando Pessoa, 2012.
- [14] M. Reichenbacher and J. Popp, “Vibrational Spectroscopy,” in *Challenges in Molecular Structure Determination*, 2012, pp. 63–78.
- [15] K. A. Bakeev, Ed., “Near-Infrared Spectroscopy for Process Analytical Chemistry: Theory, Technology and Implementation,” in *Process Analytical Technology: Spectroscopic Tools and Implementation Strategies for the Chemical and Pharmaceutical Industries*, Blackwell, 2005.

- [16] D. A. Skoog, F. J. Holler, and T. A. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5th ed. United States of America: Saunders College Publisher, 1997.
- [17] F. Rouessac and A. Rouessac, *Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques*, 2nd ed. France: John Wiley & Sons, 2007.
- [18] G. Reich, "Near-infrared spectroscopy and imaging : Basic principles and pharmaceutical applications," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 57, pp. 1109–1143, 2005.
- [19] "NIR Spectroscopy: A Guide to Near-Infrared Spectroscopic Analysis of Industrial Manufacturing Processes." Metrohm, Herisau, pp. 1–43, 2013.
- [20] Bruker, *MATRIX-F : User's Manual*. 2000.
- [21] H. Siesler, Y. Ozaki, S. Kawata, and H. Heise, Eds., *Near-infrared spectroscopy: principles, instruments, applications*. Wiley - VCH, 2008.
- [22] J.-P. Conzen, *Multivariate Calibration: A practical guide for developing methods in the quantitative analytical chemistry*, 2nd ed. 2006.
- [23] Bruker Optics, "Introducción à la espectroscopia FTIR," Espanha.
- [24] J.-P. Conzen and T. Stadelmann, *Fiber Optic Probes for the Process Technology: The Use of Fiber Optic Probes and Flow Cells for In-line Measurements of Chemical Processes*, 1st ed. Bruker, 2004.
- [25] FEUP, "Fibras Ópticas: Estruturas e Teoria de Propagação." Porto, pp. 28–61, 2007.
- [26] R. Pereira, "Fibras ópticas e WDM," *Trabalho para obtenção da aprovação a Redes de Computadores I*, 2008. [Online]. Available: https://www.gta.ufrj.br/grad/08_1/wdm1/Fibraspticas-ConceitoseComposio.html. [Accessed: 15-Jun-2017].
- [27] N. Kumar, A. Bansal, G. S. Sarma, and R. K. Rawal, "Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview," *Talanta*, vol. 123, pp. 186–199, 2014.
- [28] R. Páscoa, "Monitorização in-situ de Processos de Tratamento de Águas Residuais com Espectroscopia de Infra-vermelho Próximo," Universidade do Porto, 2006.
- [29] PUC-Rio, "Análise Multivariada dos Dados," Rio de Janeiro, 0114349/CA, 2005.
- [30] R. Bro, "Multivariate calibration: What is in chemometrics for the analytical chemist?," *Anal. Chim. Acta*, vol. 500, pp. 185–194, 2003.
- [31] T. Næs, T. Isaksson, T. Fearn, and T. Davies, *A User-Friendly Guide to Multivariate Calibration and Classification*. Chichester: NIR Publications, 2004.
- [32] Bruker, *OPUS Spectroscopy Software, User Manual: Quant*, Version 6,. Ettlingen, 2006.
- [33] R. D. Tobias, "An introduction to partial least squares regression," in *SAS Users Group International Conference*, 1995, pp. 1–5.
- [34] H. Abdi, "Partial Least Squares (PLS) Regression," *Encyclopedia of Social Sciences*

- Research Methods*. Sage, Texas, pp. 1–7, 2003.
- [35] HP, *Gas Chromatograph: Operating Manual Vol 3: Detectors*, HP 6890 Se. Hewlett Packard.
- [36] A. L. P. Valente, C. R. F. Riedo, and F. Augusto, “Análise Quantitativa por Cromatografia,” *Chemkeys*, 2003. [Online]. Available: <http://chemkeys.com/br/2003/10/17/analise-quantitativa-por-cromatografia/>. [Accessed: 17-May-2017].
- [37] Bruker, “The Bruker ROCKSOLID Interferometer,” *Tech. note*, 2001.
- [38] IBM, *IBM SPSS Statistics 24 Brief Guide*. New York, 2016.

Anexos

Anexo A – Tabelas para determinação de metanol 2-15%

Tabela 8 - Tabela para a determinação indireta da concentração de metanol para concentrações de formaldeído entre 5 e 25 %. Do lado esquerdo está representada o valor da concentração de formaldeído em % mássica, no eixo das abscissas a densidade do formol a 15°C em g cm⁻³ e, à direita lê-se a concentração de metanol em % mássica.

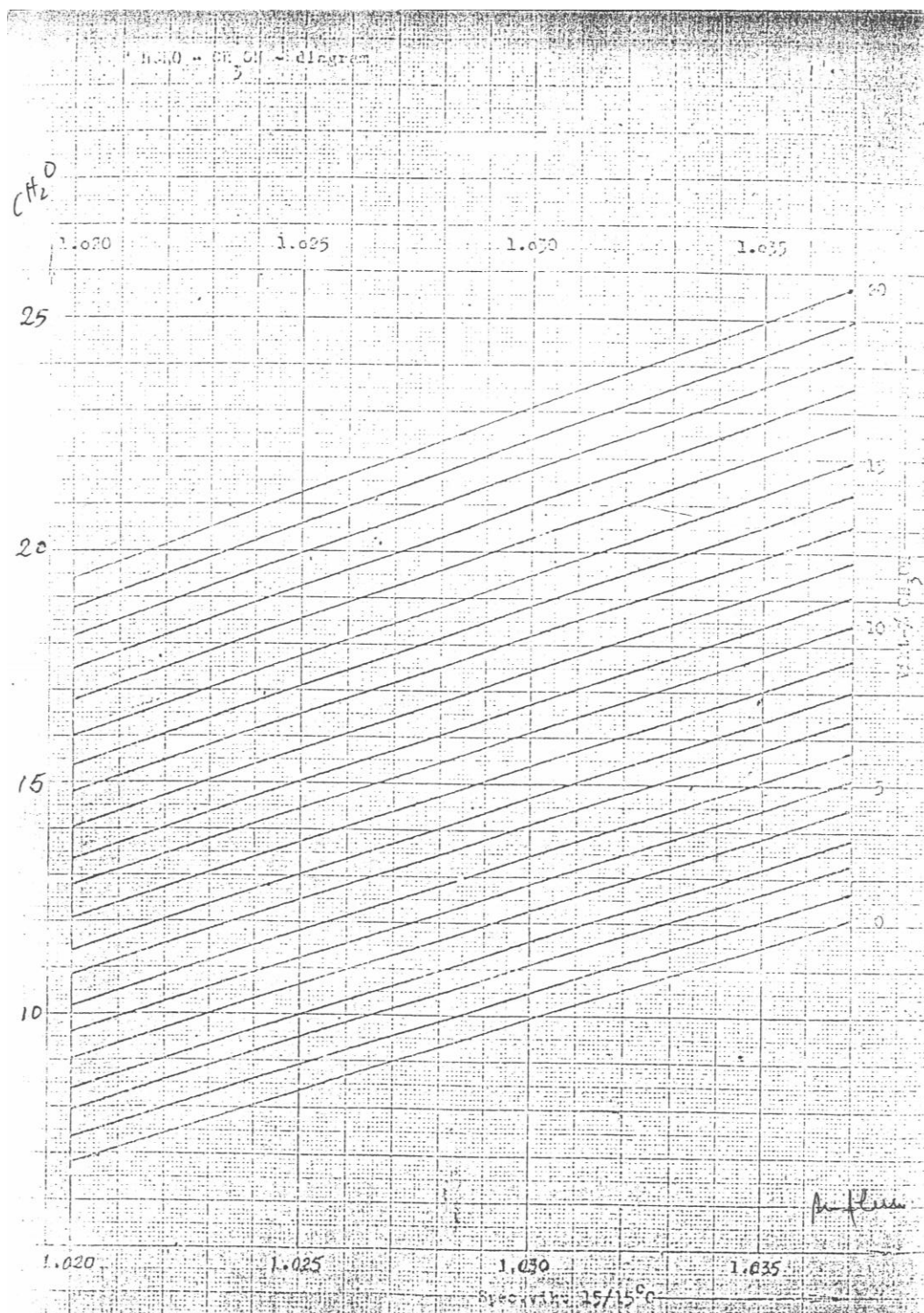


Tabela 9 - Tabela para a determinação indireta da concentração de metanol, para concentrações de formaldeído entre 10 a 30 % . Do lado esquerdo está representada a concentração do formaldeído em % mássica, no eixo das abscissas a densidade do formol a 15°C em g cm⁻³ e, à direita lê-se a concentração de metanol em % mássica.

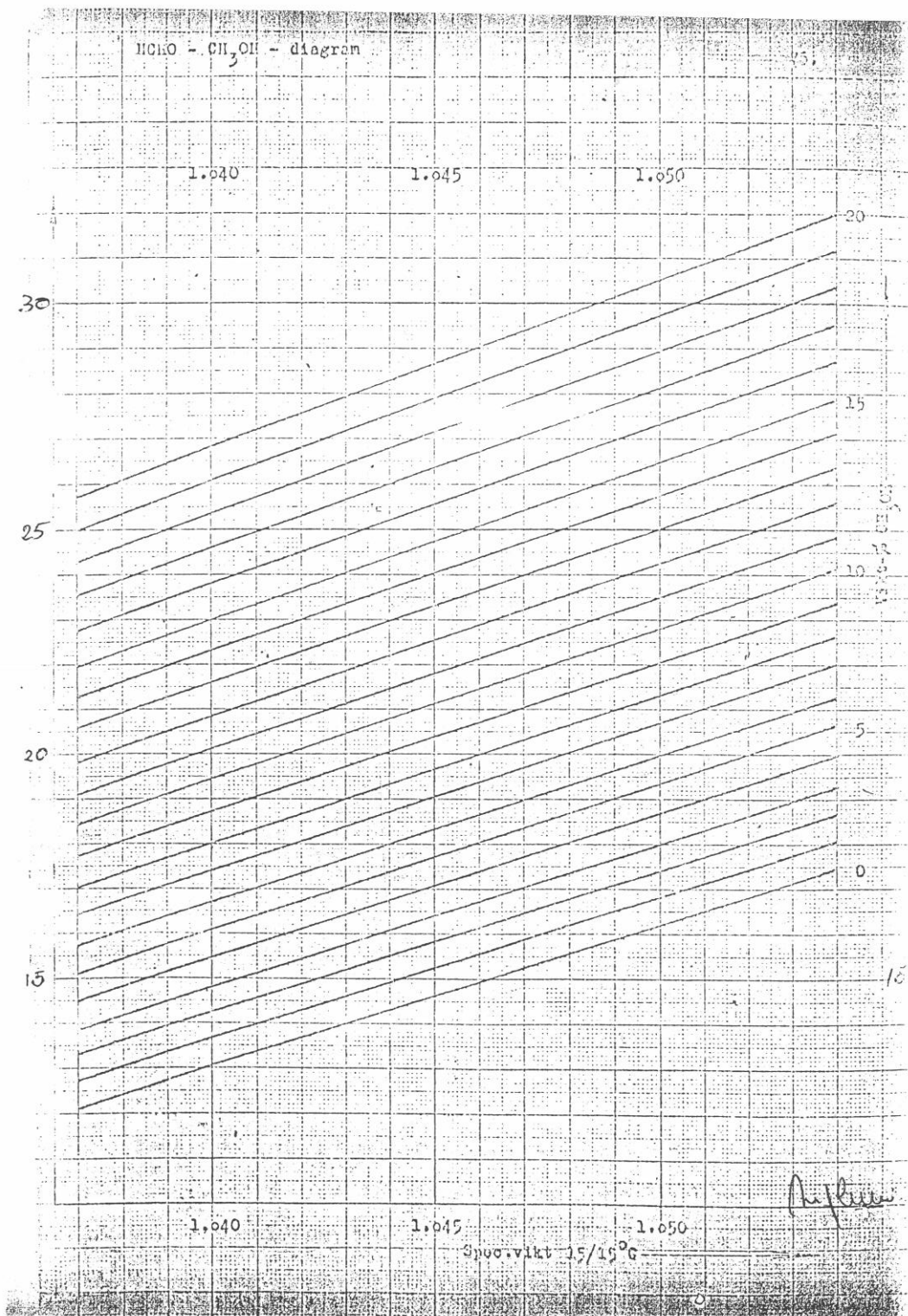


Tabela 10 - Tabela para a determinação indireta da concentração de metanol para concentrações de formaldeído entre 17 e 35 %. Do lado esquerdo está representada a concentração de formaldeído em % mássica, no eixo das abscissas a densidade do formol a 15°C em g cm⁻³ e, à direita lê-se a concentração de metanol em % mássica.

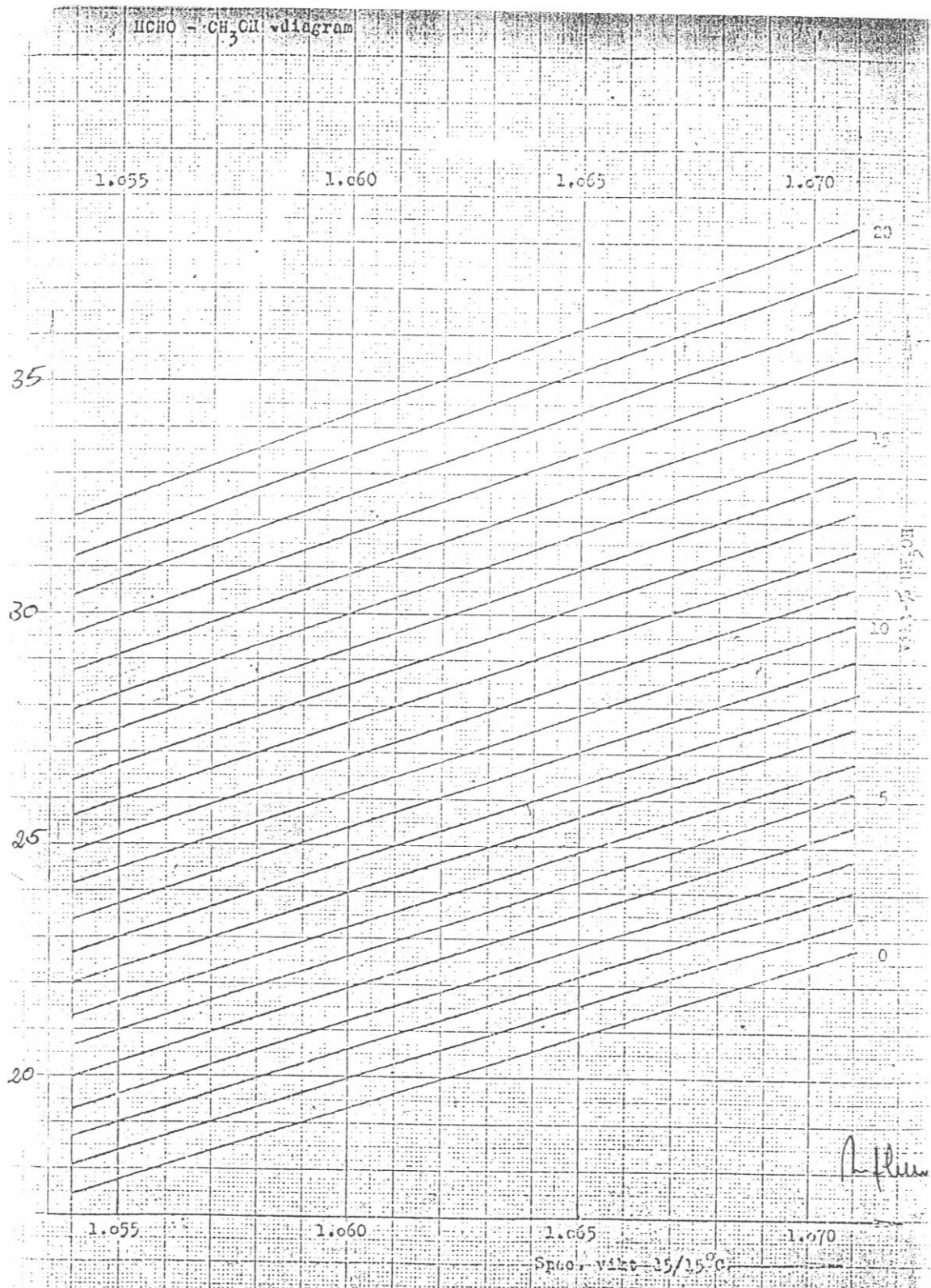


Tabela 11 - Tabela para a determinação indireta da concentração de metanol, para concentrações de formaldeído entre 23 e 39 %. Do lado esquerdo está representada a concentração de formaldeído em % mássica, no eixo das abscissas a densidade do formol a 15°C em g cm⁻³ e, à direita lê-se a concentração de metanol em % mássica.

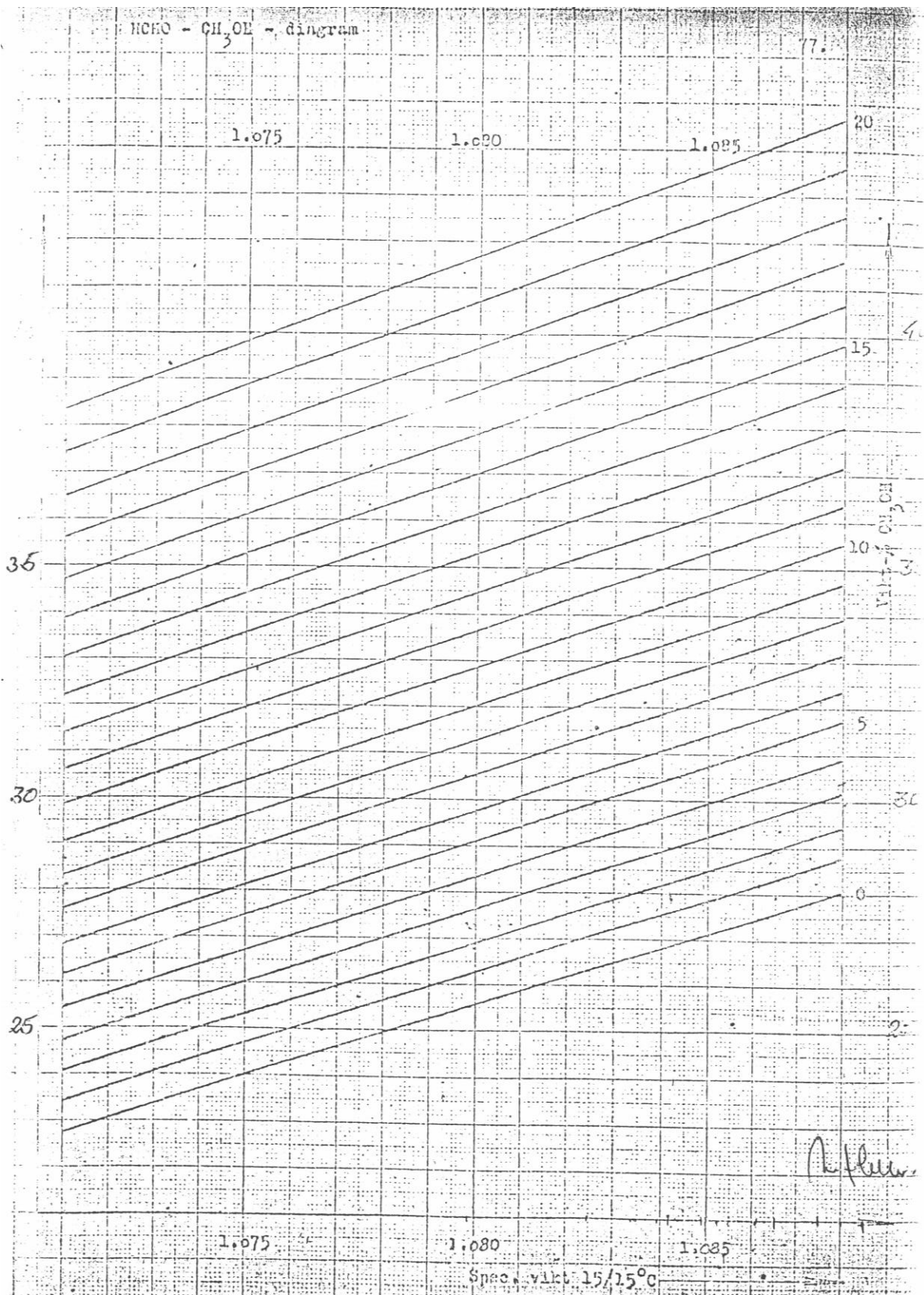


Tabela 12 - Tabela para a determinação indireta da concentração de metanol, para concentrações de formaldeído entre 28 e 45 %. Do lado esquerdo está representada a concentração de formaldeído em % mássica, no eixo das abscissas a densidade do formol a 15°C em g cm⁻³ e, à direita lê-se a concentração de metanol em % mássica.

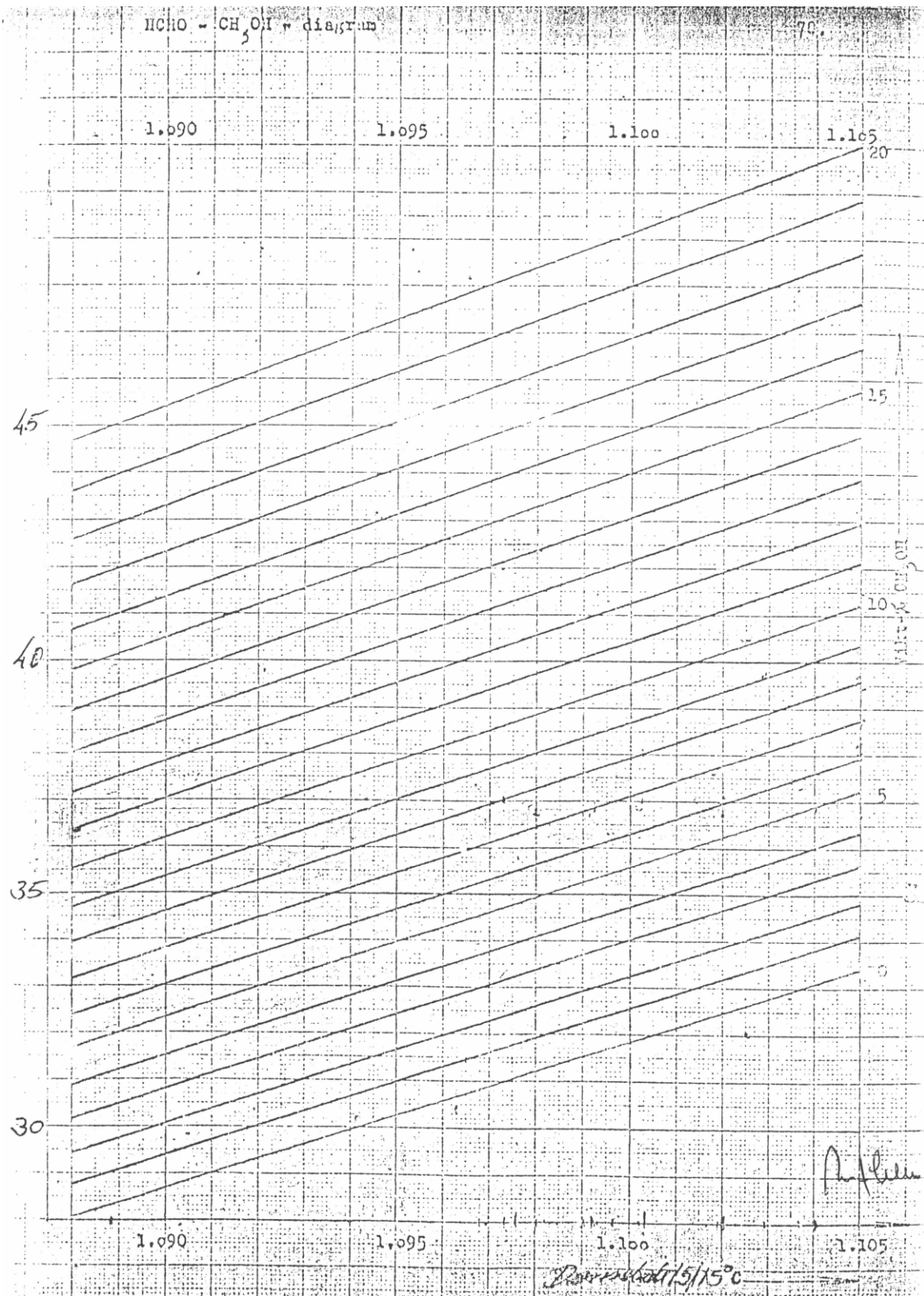


Tabela 13 - Tabela para a determinação indireta da concentração de metanol, para concentrações de formaldeído entre 33 e 56 %. Do lado esquerdo está representada a concentração de formaldeído em % mássica, no eixo das abcissas a densidade do formol a 15°C em g cm⁻³ e, à direita lê-se a concentração de metanol em % mássica.

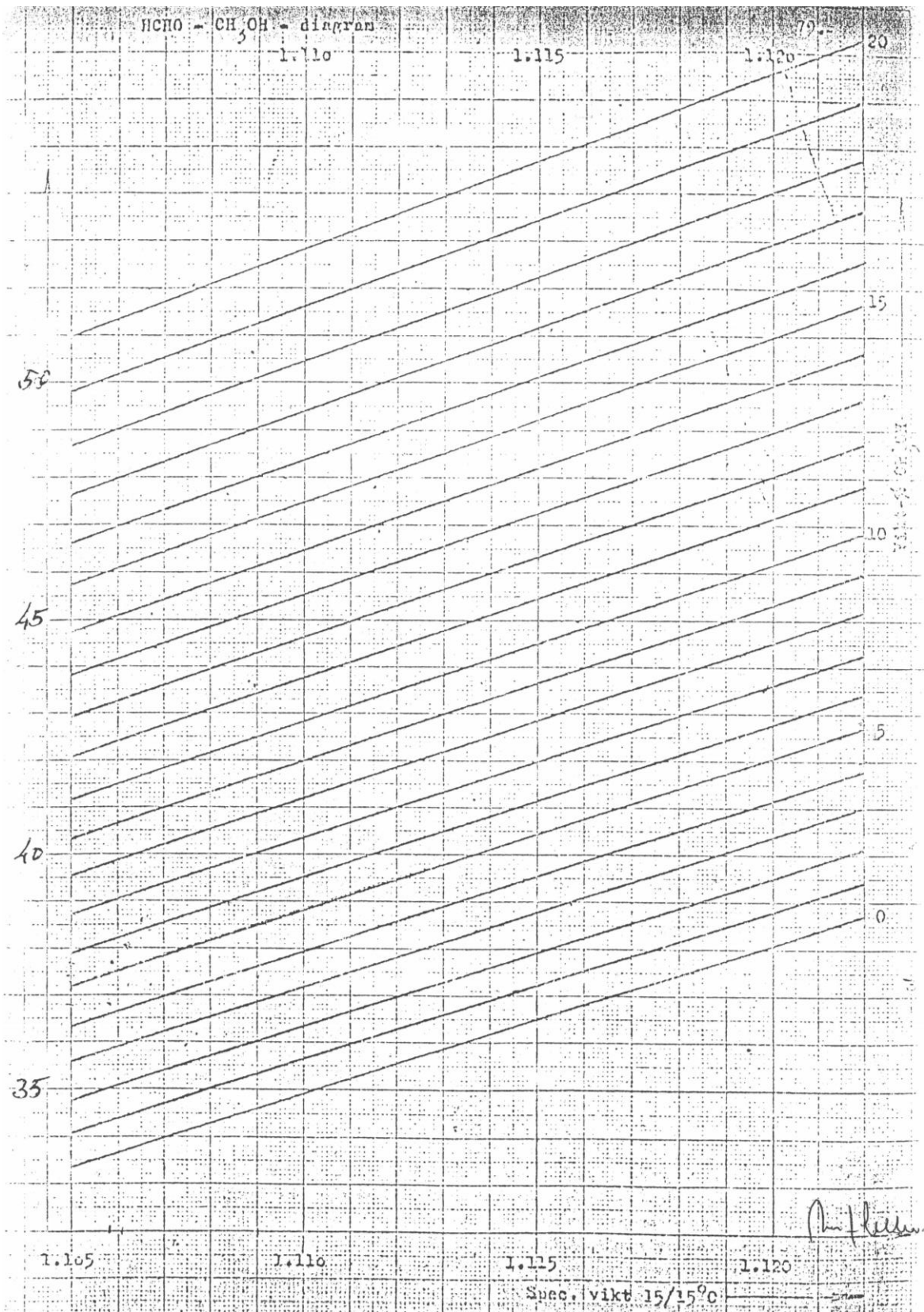


Tabela 14 - Tabela para a determinação indireta da concentração de metanol, para concentrações de formaldeído entre 38 e 55 %. Do lado esquerdo está representada a concentração de formaldeído em % mássica, no eixo das abcissas a densidade do formol a 15°C em g cm⁻³ e, à direita lê-se a concentração de metanol em % mássica.

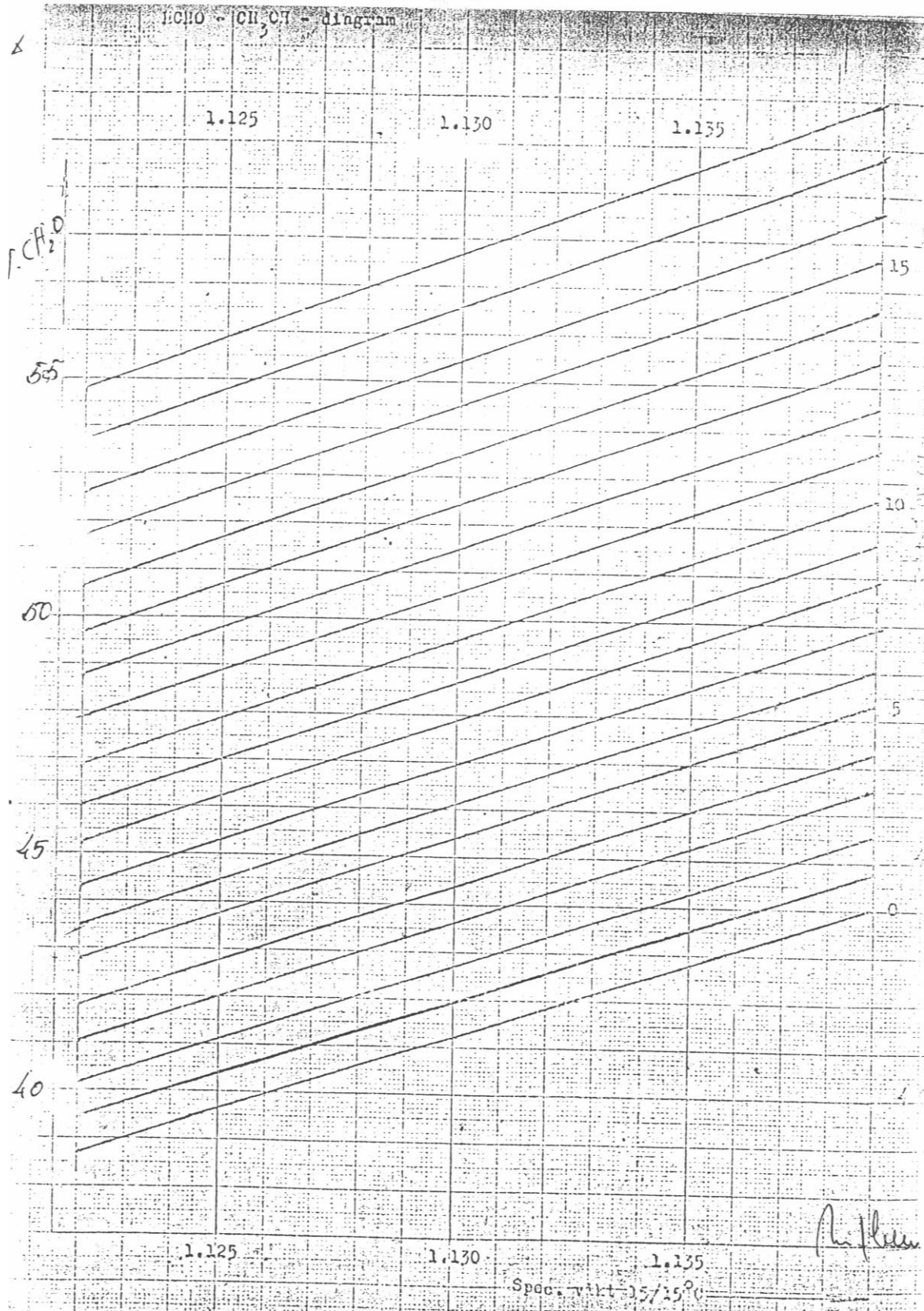
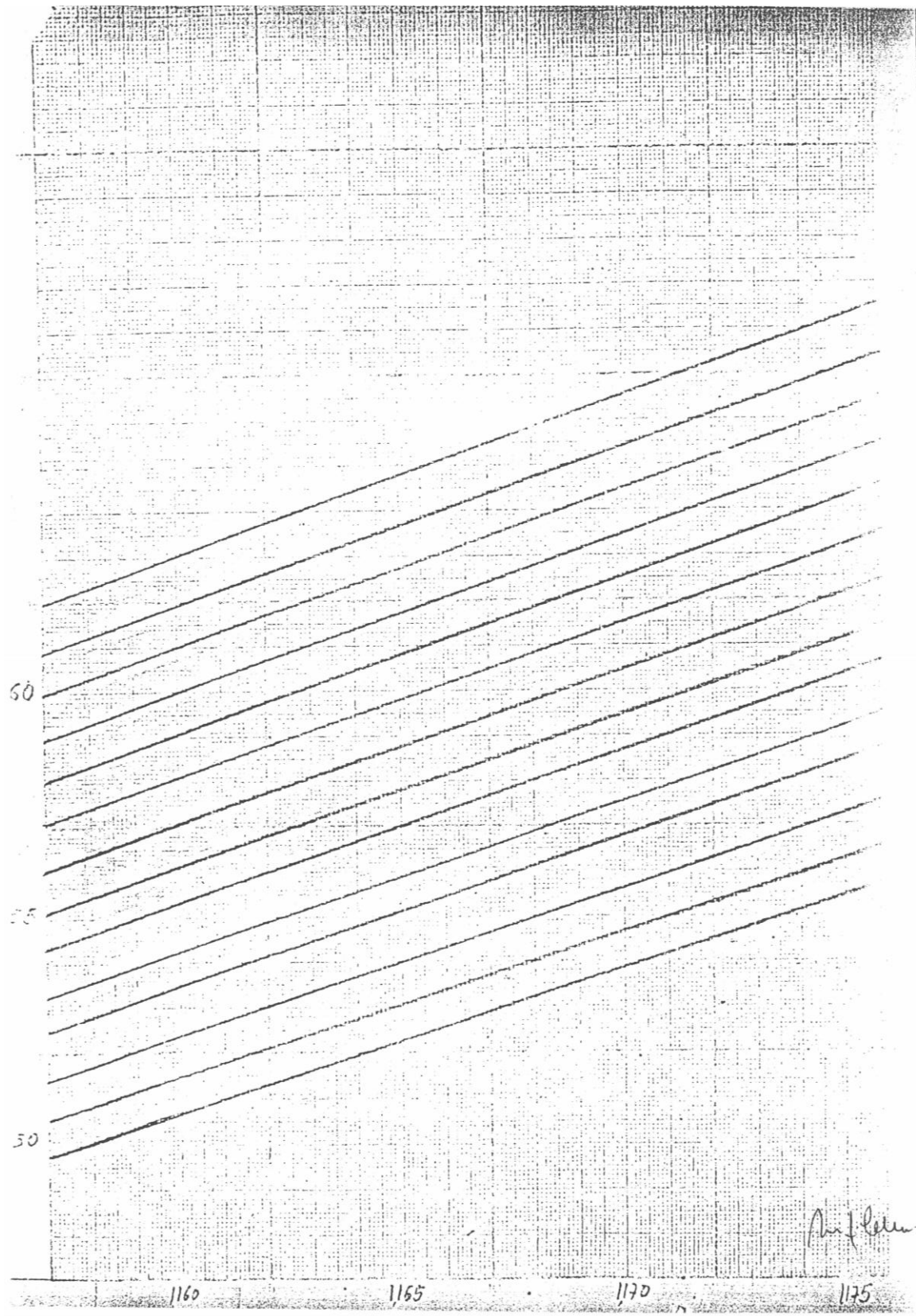


Tabela 15 - Tabela para a determinação indireta da concentração de metanol, para concentrações de formaldeído entre 49 e 62 %. Do lado esquerdo está representada a concentração de formaldeído em % mássica, no eixo das abscissas a densidade do formol a 15°C em g cm⁻³ e, à direita lê-se a concentração de metanol em % mássica.



Anexo B- Limites de detecção e quantificação para o método de GC

Neste trabalho calculou-se o limite de detecção, através da concentração do analito que daria origem a um sinal igual ao sinal do branco y_b mais três vezes o desvio padrão do branco s_b .

Em analogia, o limite de quantificação seria a concentração do analito que daria origem a um sinal igual ao sinal do branco mais seis vezes o desvio padrão.

Supondo que cada ponto da regressão linear incluindo o branco, apresentam uma variação na direção dos y normalmente distribuída, poder-se-á aproximar s_b pelo $s_{y,x}$, representado na Equação 29.

Não tendo sido analisados brancos, a ordenada na origem vai ser utilizada como uma estimativa de y_b .

$$s_{y,x} = \left(\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-2} \right)^{0,5} \quad \text{Eq. (29)}$$

Onde y_i são os valores das áreas obtidas por GC, \hat{y}_i são os valores das áreas previstos e N o número de amostras.

Na Tabela 16, apresentam-se os valores das áreas obtidas por GC, os valores das concentrações obtidas por este método e ainda os valores das áreas previstos.

Tabela 16 - Valores da área e concentração por GC, bem como os valores da área previstos.

Área	Conc %(m/m)	y_i previstos
4077496	0,943	4472665
3925328	0,884	4177665
3322294	0,788	3697665
2788456	0,675	3132665
2561158	0,613	2822665
2394544	0,556	2537665

Com os valores da área e da concentração de metanol em % (m/m), traçou-se a reta de calibração para o método cromatográfico, tendo-se obtido a Figura 34.

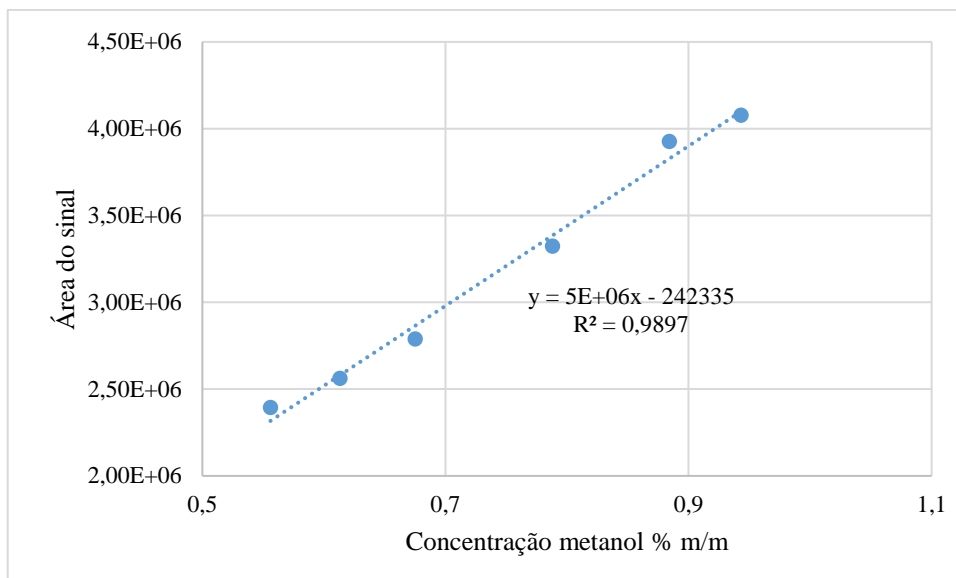


Figura 34 - Representação gráfica da área do sinal em função da concentração de metanol em percentagem mássica.

O valor de $s_{y,x}$ obtido foi 376857,15, o que permite um limite de quantificação de 0,452 % (m/m) e um limite de deteção de 0,226 % (m/m).