PATRICIA ARAUJO PANTOJA

**Caracterização do petróleo por técnicas espectroscópicas e
sua utilização na avaliação e desenvolvimento de métodos de
inferência em processo de refino**

Tese apresentada a Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Doutor
em Engenharia Química

Área de concentração:
Engenharia Química

Orientador:

Prof. Dr. Cláudio A. Oller de Nascimento

Co-Orientador:

Dr. Maria Anita Mendes

São Paulo

2010

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de dezembro de 2010.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Pantoja, Patricia Araujo

Caracterização do petróleo por técnicas espectroscópicas e sua utilização na avaliação e desenvolvimento de métodos de inferência em processo de refino / P.A. Pantoja. -- ed.rev. -- São Paulo, 2010.

p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Petróleo 2. Espectroscopia infravermelha 3. Fluorescência 4. Espectrometria de massas I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

Dedico meu trabalho a Deus, companheiro em minha vida. Aos meus pais, Aquiles e Francisca Amelia, que com seu amor, apoio, sacrifício e entrega, conseguem guiar meu dia-a-dia, como verdadeiros anjos. Aos meus irmãos, Amelia, Aquiles e Ana Maria, e ao meu cunhado, Angel por seu apoio constante durante estes anos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo amor e companhia durante toda minha vida. Aos meus pais, pelo seu amor incondicional, por sua compreensão e sacrifícios que sempre estiverem presentes. Aos meus irmãos pelo apoio constante.

Ao Prof. Dr. Cláudio Oller do Nascimento pelo apoio nos momentos difíceis, pela orientação, por suas sugestões enriquecedoras, inúmeras correções, mas também, principalmente, pela amizade que sempre mostrou.

À Dra. Maria Anita Mendes pela co-orientação, sugestões e correções feitas ao trabalho que facilitou constantemente o desenvolvimento da tese.

À Petrobrás pelo fornecimento do petróleo para a realização das análises realizadas. Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Ao Dr. Francisco Falla, Prof. Dr. Galo A. Carrillo Le Roux, e Prof. Dr. Frank H. Quina pelo apoio, amizade, orientações e correções ministradas nestes anos de trabalho.

Ao Dr. Juan López Gejo, Prof. Guillermo Orellana, e Grupo de Sensores Ópticos e Laboratório de Fotoquímica Aplicada (GSOLFA) da Universidade Complutense de Madrid pelas análises de Fluorescência.

À Dra. Jeanne A. Giroto, a Kerlley Pozzi e a Maria Verônica, pela amizade, conselhos e apoio nos momentos difíceis durante estes anos.

À Dra. Claudia Larini, Mariana Ciriaco, Anderson Gatti, Nathaly Jo e Renato Y. Kozima, pela amizade e boa vontade em auxiliar a parte experimental do trabalho.

Aos excelentes amigos Renata, David, Cintia, Ursula, Luz Adriana, Moises, Daniel, Glauco, Andre Luiz, William, Bruno's, Luiz, Omar, Antonio Carlos, Wilson, Daniella, Juliana, Marcelo, Denis, Elsa, Deusanilde, Débora, Leliz, Tatiani, Adriana K., Bruna, Manuel, Valmir J. Camolesi, Marilda, Rita Maria, Celize, Elenilce, Cecília Acosta por serem grandes profissionais e me fazerem crescer, abrindo-me a novos desafios.

Aos professores, amigos e colegas do LSCP que em muito contribuíram no desenvolvimento deste trabalho, através das idéias e interesse em discutir os aspectos teóricos da metodologia utilizada.

À Secretaria do Departamento de Engenharia Química, pelo auxílio administrativo durante estes anos. A Silvia Martens Baeder pela amizade e suporte técnico operacional na rede do LSCP. À Maria Lúcia e a Fátima por fornecerem a bibliografia sempre com alegria. A Carminha, Teresinha e Fabrícia, pelo apoio fornecido durante estes anos.

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract	ii
Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	ix
Lista de Siglas	x
 1. Introdução	
<hr/>	
1.1. <i>Motivação e Justificativa</i>	1
1.2. <i>Objetivo do projeto</i>	2
1.3. <i>Estrutura da Tese</i>	2
 2. Revisão Bibliográfica	
<hr/>	
2.1. <i>Introdução</i>	4
2.2. <i>Caracterização convencional do petróleo</i>	5
2.2.1. Ponto de Ebulição Verdadeiro (True Boiling Point – TBP)	5
2.2.2. Destilação Simulada (SimDis)	6
2.3. <i>Petróleo e Espectroscopia NIR</i>	7
2.3.1. NIR através do sensor ATR (Attenuated Total Reflection)	9
2.4. <i>Petróleo e Espectroscopia de Fluorescência</i>	10
2.4.1. Espectroscopia de Fluorescência Total (EFT)	14

2.4.2.	Espectroscopia de Fluorescência Sincronizada (EFS)	14
2.4.3.	Espectroscopia de Fluorescência Resolvida no tempo (EFRT)	15
2.5.	<i>Petróleo e Espectrometria de Massa</i>	15
2.6.	<i>Técnicas Quimiométricas</i>	17
2.6.1.	Pré Tratamentos	17
2.6.2.	Calibração	19
2.6.2.1.	Análises por Componentes Principais (PCA)	19
2.6.2.2.	Regressão por Componentes Principais (PCR)	20
2.6.2.3.	Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)	20
2.6.3.	Validação	22

3. Metodologia

3.1.	<i>Metodologia Experimental</i>	25
3.1.1.	Origem das amostras	25
3.1.2.	Instrumentação	26
3.1.3.	Técnicas Analíticas	29
3.1.4.	Loop de petróleo	33
3.2.	<i>Modelagem Matemática</i>	34
3.2.1.	Modelos NIR	34
3.2.2.	Modelos de fluorescência	35
3.2.3.	Correlações de massa pela técnica MALDI TOF	35

4. Discussão de Resultados

4.1. <i>Análises espectrais prévias a modelagem matemática</i>	37
4.1.1. Espectros NIR Off-line	37
4.1.1.1. Análises de compostos puros	37
4.1.1.2. Aplicação do sensor ATR (Reflexão Total Atenuada)	38
4.1.1.3. Aplicação do sensor de transmitância	43
4.1.1.4. Análise da faixa espectral	54
4.1.1.5. Pré-tratamento dos espectros Off-line	57
4.1.2. Espectros NIR no <i>Looping</i> de petróleo (<i>On-line</i>)	61
4.1.2.1. Testes de repetibilidade	61
4.1.2.2. Efeito da variação da vazão	62
4.1.2.3. Efeito da variação da temperatura	65
4.1.2.4. Efeito da posição do sensor	67
4.1.3. Comparação de espectros On-line e Off-line	68
4.1.4. Espectros de fluorescência	70
4.1.4.1. Espectros de Fluorescência convencional por emissão (EF)	72
4.1.4.2. Espectros de Fluorescência Total (EFT)	75
4.1.4.3. Espectros de Fluorescência Sincronizada (EFS)	77
4.1.4.4. Espectros de Fluorescência Resolvida no tempo (EFRT)	78
4.1.5. Espectros de massa – MALDI TOF	81
4.1.5.1. Influencia da matriz	81
4.1.5.2. Testes de repetibilidade	82
4.1.5.3. Correlação entre os espectros de massa e as propriedades físicas do petróleo	83

4.2. Modelagem Matemática	87
4.2.1. Modelos com viscosidade, API e frações SARA	87
4.2.2. Modelos NIR com SimDis	93
5. Conclusões	97
<hr/>	
6. Divulgação dos resultados da pesquisa	100
<hr/>	
7. Propostas para a continuação da pesquisa	103
<hr/>	
8. Referências Bibliográficas	105
<hr/>	
9. Apêndice	113
<hr/>	

Resumo

A classificação e caracterização do petróleo cru em tempo real é um dos mais importantes desafios atuais da indústria petroquímica e agências ambientais. Um método rápido e econômico antes da destilação do petróleo iria a fornecer informações químicas de grande importância para o ajuste em tempo real dos parâmetros críticos de uma refinaria, permitindo a otimização do processo, resultando em benefícios econômicos e ambientais.

Uma variedade de técnicas espectroscópicas está sendo utilizadas nas ultima décadas para as análises, classificação e caracterização de petróleo cru nos campos de perfuração, para as análises dos produtos petrolíferos e para detecção de derrames. As vantagens do uso desta técnica incluem uma rápida resposta, requerimento mínimo de preparação da amostra e equipamentos relativamente econômicos.

As técnicas espectroscópicas envolvidas na tese (NIR) mostraram o maior potencial no campo. No entanto, os estudos realizados com todas estas técnicas não foram enfocados em aplicações em linha.

O NIR é tradicionalmente a técnica espectroscópica mais utilizada para a análise de petróleo cru. Mas os problemas típicos que esta técnica apresenta são sobreposição das diferentes bandas de absorção e saturação do sinal devido à alta absorbância característico do petróleo cru. A Fluorescência é um fenômeno mais complexo do que a absorção (NIR) e efeitos como “quenching” e transferência de energia têm que ser consideradas. No entanto, a espectroscopia de fluorescência pode fornecer sinais bidimensionais com muito mais informação do que uma emissão unidimensional do espectro de absorção. Enquanto a espectrometria de massa, a técnica MALDI TOF faz possível a ionização de macromoléculas que são difíceis de serem ionizadas por não ser facilmente decompostas.

Neste trabalho, as vantagens e limitações das técnicas disponíveis são analisadas e o potencial do análises remoto em linha do petróleo cru é avaliado. Apesar da boa análise e classificação obtida com algumas técnicas, nem sempre é possível integrá-los em um sistema em linha quando uma preparação previa da amostra é necessária ou quando o sistema é demasiado complexo. Para a extração da informação química contida nos espectros foram utilizados métodos matemáticos e estatísticos (quimiométricos) nos espectros: Mínimos Quadrados Parciais (PLS).

Abstract

Online remote characterization and real-time classification of crude petroleum is one of the most important current challenges faced by the petrochemical industry and environmental agencies. A rapid and inexpensive method for the remote analysis and classification of petroleum prior to distillation of the crude would provide chemical information of great importance for real time adjustment of the critical parameters of a refinery, permitting an optimization of the process and resulting in economic and environmental benefits.

A variety of spectroscopic techniques have been used over the last few decades for the analysis, characterization and classification of crude oil in drilling fields, for the analysis of petroleum products and for the detection of oil-spills. The advantages of using these techniques include rapid response, the requirement of minimal sample preparation and relatively inexpensive equipment costs.

The spectroscopic techniques involved in the thesis (NIR, fluorescence and mass spectrometry) showed the greatest potential in the field. Nevertheless, the studies carried out with these techniques typically do not focus on online applications.

NIR is traditionally the spectroscopic techniques most used for crude petroleum analysis. Overlap of the different absorption bands and saturation of the signal due to the high absorbance of crude petroleum are typical problems encountered with this technique. Fluorescence is a more complex phenomenon than absorption (NIR) and effects such as quenching and energy transfer have to be considered. However, fluorescence spectroscopy can provide two-dimensional signals with much more information than a one-dimensional emission or absorption spectrum. While mass spectrometry, MALDI TOF technique makes possible the ionization of macromolecules that are difficult to be ionized not be easily broken.

In this work, the advantages and limitations of the available techniques are analyzed and the potential for remote on-line analysis of crude petroleum is evaluated. In spite of the good analysis and classification obtained with some of the techniques, it is not always possible to integrate them into a remote on-line analytical system when some prior sample preparation is required or when the system is too complex.

For the extraction of chemical information contained in the spectra were used mathematical and statistical (chemometric) in the spectra: Partial Least Squares (PLS).

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.	Esquema da curva SimDis de uma amostra de petróleo brasileiro	7
FIGURA 2.	Principais bandas de absorção dos hidrocarbonetos em um espectro NIR típico de petróleo	8
FIGURA 3.	Diagrama de Jablonski (Refl. Lakowics, 2006).	11
FIGURA 4.	Espectro de fluorescência de uma amostra de petróleo (Fluorescência Sincronizada)	13
FIGURA 5.	Espectro de massa MALDI TOF de uma amostra de asfaleno	17
FIGURA 6.	Efeito do alisamento no espectro NIR	18
FIGURA 7.	Comparação entre o espectro NIR original (linha azul) e o espectro de sua primeira derivada (linha verde) de uma amostra de petróleo cru	18
FIGURA 8.	Representação esquemática do processo de decomposição do método PCA	19
FIGURA 9.	Gráfico de paridade de modelos NIR usando PCR (a) viscosidade; (b) densidade API de amostras de petróleo cru (ambos gráficos com seis componentes principais) (López-Gejo J. et al. 2008)	20
FIGURA 10.	Gráficos de paridade usando NIR e PLS para predizer viscosidade (a) e densidades API (b) de amostras de petróleo bruto. Ambos modelos tem 3 componentes principais (López-Gejo J. et al. 2008)	21
FIGURA 11.	Ilustração teórica da validação de um modelo	22
FIGURA 12.	Representação esquemática do <i>loop</i> de petróleo localizado no térreo do semi-industrial CESQ – USP	28
FIGURA 13.	Preparação da amostra de asfaleno para ser analisada pelo MALDI TOF	31
FIGURA 14.	Esquema do procedimento SARA	33
FIGURA 15.	Espectros NIR de alguns compostos puros voláteis presentes no petróleo:(a) Benzeno, (b) Ciclohexano	38

FIGURA 16.	Espectros NIR medidos em intervalos de 3 minutos (sensor ATR)	39
FIGURA 17.	Espectros NIR medidos em intervalos de 3 minutos na faixa 4500 – 8000 cm^{-1} (sensor ATR)	39
FIGURA 18.	Derivada primeira dos espectros NIR correspondentes a uma amostra medida em intervalos de 3 minutos (sensor ATR)	40
FIGURA 19.	Desvio padrão relativo (linha vermelha) comparado com os seis espectros NIR do respectivo conjunto (linha preta) utilizando sensor ATR	40
FIGURA 20.	Espectros de petróleo bruto com CCl_4 como <i>background</i>	41
FIGURA 21.	Derivada primeira de espectros de petróleo bruto com CCl_4 como <i>background</i>	41
FIGURA 22.	Espectros de CCl_4 e MgO com <i>backgrounds</i> MgO e CCl_4 respectivamente	42
FIGURA 23.	Espectros de ciclohexano + CaCl_2 utilizando fibra óptica	42
FIGURA 24.	Espectros de ciclohexano + CaCl_2 sem fibra óptica	43
FIGURA 25.	Espectros NIR medidos no intervalo de 3 min na faixa de 4500 a 8000 cm^{-1} (Sensor de transmitância).	44
FIGURA 26.	Derivada primeira dos espectros NIR medidos em intervalos de 3 min. (sensor de transmitância)	44
FIGURA 27.	Desvio padrão relativo (linha vermelha) comparado com os espectros NIR (linha preta) utilizando sensor de transmitância	45
FIGURA 28.	Espectros NIR medidos em dias diferentes	45
FIGURA 29.	Derivada primeira de espectros NIR medidos em dias diferentes	46
FIGURA 30.	Comparação de espectros NIR antes e depois do T.T. a 15°C no mesmo dia	47
FIGURA 31.	Derivada primeira dos espectros NIR antes e depois do T.T a 15°C no mesmo dia.	47
FIGURA 32.	Espectros NIR no tratamento térmico (procedimento 1)	48

FIGURA 33.	Derivada primeira dos espectros NIR no tratamento térmico (procedimento1)	49
FIGURA 34.	Espectros NIR no tratamento térmico (procedimento 2)	49
FIGURA 35.	Derivada primeira dos espectros NIR no tratamento térmico (procedimento2)	50
FIGURA 36.	Espectros NIR no tratamento térmico (procedimento 3)	51
FIGURA 37.	Derivada primeira dos espectros NIR no tratamento térmico (procedimento3)	51
FIGURA 38.	Comparação da derivada primeira dos espectros NIR no tratamento térmico	52
FIGURA 39.	Efeito da sonicação a 15°C nos espectros NIR	53
FIGURA 40.	Efeito da sonicação a 50°C nos espectros NIR	53
FIGURA 41.	Efeito da sonicação a diferentes temperaturas nos espectros NIR	53
FIGURA 42.	(a) Espectros NIR de uma amostra de petróleo a seis temperaturas diferentes em seu comprimento total. (b) Derivada primeira do espectro apresentado em (a).	55
FIGURA 43.	Espectros NIR de uma amostra de petróleo a seis temperaturas diferentes em duas faixas espectrais. (a) 4500 – 4700 cm^{-1} e (b) 5600 – 6100 cm^{-1}	56
FIGURA 44.	Derivada primeira dos espectros NIR de uma amostra de petróleo a seis temperaturas diferentes em duas faixas espectrais. (a) 4500 – 4700 cm^{-1} e (b) 5600 – 6100 cm^{-1} .	57
FIGURA 45.	Efeito da variação dos pontos da janela espectral na derivada primeira de três espectros NIR de petróleos diferentes, com grau de polinômio fixo em 3. (a) 5 pontos, (b) 15 pontos, (c) 25 pontos, (d) 35 pontos e (e) 45 pontos.	58
FIGURA 46.	Derivada primeira de três espectros NIR com diferente grau no polinômio de alisamento (a) grau 3 e (b) grau 4	59
FIGURA 47.	Espectro NIR ingressado para realizar os modelos de calibração	60

FIGURA 48.	Representação esquemática da medição espectral no <i>loop</i>	61
FIGURA 49.	Espectros NIR no <i>loop</i> (vazão = 0.30 m ³ /h)	62
FIGURA 50.	Efeito da vazão nos espectros NIR no <i>loop</i> a 15°C	63
FIGURA 51.	Efeito da vazão nos espectros NIR no <i>loop</i> a 20°C	64
FIGURA 52.	Espectros NIR residuais referentes ao efeito da vazão no <i>loop</i>	65
FIGURA 53.	Efeito da temperatura nos espectros NIR no <i>loop</i> a 0.30 m ³ /h	66
FIGURA 54.	Efeito total da temperatura nos espectros NIR no <i>loop</i>	66
FIGURA 55.	Espectros NIR residuais referentes ao efeito da temperatura no <i>loop</i>	67
FIGURA 56.	Possíveis posições do sensor NIR no <i>loop</i>	68
FIGURA 57.	Espectros NIR com diferente posição do sensor	68
FIGURA 58.	Derivada primeira dos espectros NIR com diferente posição do sensor	68
FIGURA 59.	Espectros NIR <i>on-line</i> versus <i>off-line</i> (comparação tipo I)	69
FIGURA 60.	Espectros NIR <i>on-line</i> versus <i>off-line</i> (comparação tipo II)	69
FIGURA 61.	Espectros NIR <i>on-line</i> versus <i>off-line</i> (comparação tipo III)	70
FIGURA 62.	Espectro convencional do petróleo a $\lambda_{\text{exc}} = 285$ nm. (a) amostra de petróleo cru diluída; (b) amostra de petróleo cru puro; (c) amostra de petróleo cru puro com configuração da superfície frontal do recipiente	71
FIGURA 63.	Espectro de fluorescência normalizado diluído (1:525). Curva sólida em um recipiente de superfície frontal. Curva sublinhada recipiente a 90°. $\lambda_{\text{excitação}} 337$ nm	72
FIGURA 64.	Espectro de emissão de fluorescência convencional de amostras de petróleo cru com diferentes densidades API ($\lambda_{\text{excitação}} 370$ nm)	73
FIGURA 65.	Espectros normalizados de fluorescência de amostras de petróleo com diferentes graus API ($\lambda_{\text{excitação}} 370$ nm)	74
FIGURA 66.	Gráficos de contorno de duas amostras de petróleo estudado por fluorescência total	75

FIGURA 67.	Espectros de fluorescência Total de uma amostra de petróleo cru – API 32.98 (a) Diagrama topográfico em 3D; (b) Mapa de contorno	76
FIGURA 68.	Espectros de fluorescência Total de uma amostra de petróleo cru – API 25.13 (a) Diagrama topográfico 3D; (b) Mapa de contorno	77
FIGURA 69.	Espectros de fluorescência total sincronizada de duas amostras de petróleo (a) API = 32.23; (b) API = 29.34	78
FIGURA 70.	Decaimento da emissão de duas amostras de petróleo de diferentes densidades, excitado a 371 nm e registrando a emissão a 475 nm. Curva preta, API 33.5; Curva cinza, API 25.1.	79
FIGURA 71.	Espectro de fluorescência resolvida no tempo de dois petróleos de diferente densidade API. (a) API = 32.98; (b) API = 25.13	80
FIGURA 72.	Espectros de massa de uma amostra de petróleo (a) Com matriz de 1,8,9 – Anthracenetriol (b) Sem matriz	82
FIGURA 73.	Espectro de massa de uma amostra de petróleo analisada em diferentes meses (a) Março; (b) Abril e (c) Maio.	83
FIGURA 74.	Espectro de massa pela técnica MALDI TOF (a) amostra de petróleo (b) respectivo asfalteno da amostra de petróleo	84
FIGURA 75.	Classificação de picos de duas amostras de asfaltenos (2%) através de histogramas. a) p356, viscosidade (40°C) = 8,2316 cSt; b) p171, viscosidade (40°C) = 16,0337 cSt	85
FIGURA 76.	Classificação de picos de duas amostras de asfaltenos (4%) através de histogramas. a) p237, viscosidade (40°C) = 17,4637 cSt; b) p197, viscosidade (40°C) = 18,2147 cSt	86

FIGURA 77.	Classificação de picos de três amostras de asfaltenos (6%) através de histogramas.a) p221, viscosidade (40°C) = 22,1730 cSt; b) p194, viscosidade (40°C) = 22,3360 cSt, c) p162, viscosidade (40°C) = 22,788 cSt	87
FIGURA 78.	Espectro de fluorescência sincronizada (a) espectro original; (b) espectro desdobrado	88
FIGURA 79.	(a) Comparação dos erros de calibração e previsão e (b) Comparação dos valores medidos (pontos pretos) versus previstos (pontos vermelhos) para a viscosidade no modelo NIR	90
FIGURA 80.	Comparação dos erros de calibração na modelagem do conteúdo de Saturados (% peso) nas amostras de petróleo bruto	91
FIGURA 81.	Comparação da performance de calibração das espectroscopias NIR e de fluorescência na modelagem do conteúdo de Saturados (% peso)	92
FIGURA 82.	Comparação da performance de calibração das espectroscopias NIR e de fluorescência na modelagem do conteúdo de Asfaltenos (% peso)	92
FIGURA 83.	Erro de calibração do modelo a T = 150°C	95
FIGURA 84.	Gráfico de paridade de uma temperatura da curva SimDis (T = 125°C)	96

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.	Medidas do fluxo volumétrico do petróleo analisadas através dos espectros NIR.	63
TABELA 2.	Comparação da estatística R^2 para os modelos desenvolvidos	89
TABELA 3.	Comparação do erro de previsão (RMSEP) para a viscosidade e API	89
TABELA 4.	Repetibilidade da amostra p226	93
TABELA 5.	Erros de avaliação do modelo	95

LISTA DE SIGLAS

API	Instituto Americano de petróleo - <i>American Petroleum Institute</i>
ASTM	<i>American Society for testing and Materials</i>
AET	Temperatura equivalente atmosférica
ATR	Refletância Total Atenuada – <i>Attenuated Total Reflectance</i>
ACTH	Peptídeo de calibração padrão
CG	Cromatógrafo gasoso
DTGS	Sulfato de triglicina Deuterada - <i>Deuterated triglycine sulfate</i>
EFT	Espectro de fluorescência total
EEx	Espectro de excitação de fluorescência
EFS	Espectro de fluorescência sincronizada
EFRT	Espectro de fluorescência resolvida no tempo
EEm	Espectro de emissão de fluorescência
EPUSP	Escola politécnica da USP
FID	Detector de ionização de chama
FTNIR	Transformada de Fourier NIR
GOR	Gás Oil
LDI	Desorção com laser
LED	Diodo emissor de luz - <i>Light emission diode</i>
LV	Variáveis latentes
MALDI	Fonte de íons por Laser de desorção / ionização assistida por matriz – <i>Matrix assisted laser desorption / ionization</i>
MIR	Infravermelho médio
MS	Espectrômetro de massa
NIPALS	Iteração não linear por mínimos quadrados parciais
NIR	Infravermelho próximo
PC	Componentes principais

PCA	Análises por componentes principais
PCR	Regressão por componentes principais
PLS	Mínimos quadrados parciais
PRESS	Soma dos quadrados dos erros de previsão
PVT	Pressão, Volume, Temperatura
RMSEP	Raiz quadrada do erro médio de predição
RMSECV	Erro médio quadrático por validação cruzada
SARA	Método para determinar saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
SEC	Cromatografia de exclusão molecular
SimDis	Destilação Simulada
SPC	Contagem por fóton isolado - <i>Single photon counting</i>
TBP / PEV	Ponto de ebulição verdadeiro
TOF	Analisador de massa por tempo de voo
TT	Tratamento térmico
UV	Espectroscopia no Ultravioleta

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação e Justificativa

A caracterização remota em linha e a classificação do petróleo cru em tempo real é um desafio importante que a indústria petroquímica e as agências ambientais enfrentam atualmente. A análise convencional para classificação de petróleo é a destilação TBP (TrueBoiling Point), a qual fornece informações químicas de grande importância para o ajuste em tempo real dos parâmetros críticos da refinaria, permitindo uma otimização do processo (López-Gejo et al. 2008). O inconveniente da destilação TBP é o fato de ser um método demorado, envolvendo equipamentos de alto custo e mão de obra especializada. A situação torna-se mais complexa porque a maioria das refinarias utiliza uma ampla gama de crus, que estão sujeitos a mistura natural nos tanques de armazenamento e posterior estratificação. Isto faz com que a composição do cru alimentado no processo varie frequentemente, tornando difícil controlar a qualidade dos produtos em tempo real.

Infravermelho (NIR, MIR) (Hannisdal et al. 2005), fluorescência (Ryder 2005; EllingsenandForgues 1998) e Espectrometria de Massa (Millan et al. 2005; RobinsandLimbach 2003) estão tendo aplicação na indústria do petróleo com sucesso. O fato da maioria destas técnicas não precisar de uma instalação de custo elevado e de exigir uma mínima preparação das amostras as tornam muito atraentes para a indústria. Contudo, estas técnicas têm limitações quando se trabalha com amostras muito complexas, como o petróleo, mas a aplicação da quimiometria para dados espectroscópicos tem ajudado a desenvolver modelos matemáticos que permitem extrair maior quantidade de informações, a fim de prever propriedades físicas sem a necessidade de experimentos complicados e demorados.

Estas técnicas espectroscópicas são apresentadas como uma poderosa ferramenta porque permitem a aquisição em tempo real das propriedades de maior importância no processo de otimização (López-Gejo et al. 2008). Estas propriedades podem ser usadas no controle de

qualidade dos produtos do petróleo e otimizar as condições de operação na refinaria, com conseqüente ganho em tempo e custo.

1.2. Objetivo do projeto

O objetivo geral do projeto é o desenvolvimento da confiabilidade de inferências para a caracterização do petróleo e o estudo de diagnóstico de falhas durante o processo de destilação. As inferências são correlações matemáticas cujo objetivo é fornecer uma estimativa da propriedade de interesse, a partir de medidas em linha do processo.

Para atingir nosso objetivo, primeiro foi realizado o estudo de novas técnicas analíticas que permitissem melhoras significativas nas condições de operação das colunas de destilação, diminuindo custos e possíveis perdas de especificação dos produtos. As análises NIR, iniciadas no período do mestrado, continuaram sendo realizadas e outras duas técnicas analíticas foram incorporadas ao estudo, ambas apresentam resultados satisfatórios na indústria do petróleo: a espectroscopia de fluorescência nas análises do petróleo cru e a espectrometria de massas nas análises de asfaltenos. Neste projeto, as amostras de petróleo foram fornecidas pela Refinaria REVAP – Petrobrás S.A.

1.3. Estrutura da Tese

Quanto à apresentação, o trabalho está dividido em 7 capítulos, contando com esta introdução.

No capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica sobre os temas abordados no trabalho: Caracterização convencional do Petróleo, Petróleo e Espectroscopia NIR, Petróleo e espectroscopia de Fluorescência, Petróleo e Espectrometria de Massas e Técnicas Quimiométricas.

No capítulo 3 é apresentada a descrição da metodologia experimental e computacional do trabalho, assim como os materiais utilizados neste estudo.

No capítulo 4 é mostrada a discussão dos resultados obtidos até este momento pelas três metodologias espectrométricas.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões do trabalho quanto à aplicabilidade das técnicas espectroscópicas em estudo.

No capítulo 6 é apresentado a divulgação do trabalho de pesquisa em revistas, jornais, livros e congressos nacionais e internacionais.

Finalmente, no capítulo 7, é apresentada propostas para a continuação da pesquisa que visaria aplicação futura de novas metodologias no processo de caracterização do petróleo através de técnicas espectroscópicas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Introdução

As técnicas padrões analíticas para as análises em linha, “in situ” - remoto e tempo real - e a caracterização do petróleo são importantes tópicos de pesquisa. Para a indústria do petróleo, a relação sinal (espectro) e parâmetros físicos, como a densidade API ou a composição química, pode ser o início de um modelo de correlação que economize tempo e dinheiro no processo de refinação. Com este modelo é possível prever as propriedades físicas ou químicas que caracterizem o petróleo e aperfeiçoem os parâmetros de trabalho da coluna de destilação.

As técnicas espectroscópicas podem fornecer, em tempo real, dados valiosos na determinação de parâmetros como pressão – volume – temperatura (PVT) nos diagramas de fase, a vazão gás – oil (GOR), porcentagem de asfaltenos, viscosidade e API - informações básicas do petróleo cru. Maximizar a recuperação de hidrocarbonetos e aceleração da produção é apenas duas das vantagens do uso correto das técnicas em linha, aplicadas no momento certo. É assim que técnicas espectroscópicas têm sido utilizadas “in situ” com grande sucesso para determinar a vazão e a pressão de comunicação em reservatórios (Permanyeret al. 2002), arquitetura de reservatórios (Mullis et al. 2006), determinação GOR (Mullis et al. 2001), fotodegradação de petróleo cru (Nicodem, 1998), durabilidade da engenharia de lubrificantes e adulteração de combustíveis (Caneca et al 2006; Patraet al.2002; Oliveira et al. 2007), entre outros.

Por outro lado, as agências de proteção ambiental estão constantemente trabalhando conjuntamente com o governo no desenvolvimento de técnicas para a detecção de derramamentos de óleos (Fingasand Brown, 1997), identificação, concentrações de petróleo, óleos e hidrocarbonetos nas águas residuais (Johnson, 1984; Liebermanet al., 1991) e solos. As técnicas espectroscópicas foram escolhidas para estas aplicações devido a sua versatilidade, simplicidade, resposta rápida e baixo custo. No presente trabalho, apresentamos os desenvolvimentos da caracterização do petróleo com espectroscopia vibracional (NIR), espectroscopia eletrônica (Fluorescência) e espectrometria de massa.

2.2. Caracterização convencional do petróleo

A caracterização das frações do petróleo ou do petróleo cru é uma técnica que, através de dados de laboratório disponíveis, pode calcular os parâmetros básicos necessários para determinar-se a qualidade e as propriedades do fluido. A caracterização de frações de petróleo, petróleo cru e reservatórios de fluidos é um estado-da-arte do cálculo e tem um papel importante na estimativa das propriedades físicas destas misturas complexas. Existem muitos métodos de caracterização sugeridos na literatura ou em simuladores de processo e cada método gera diferentes parâmetros de caracterização que, por sua vez, fornecem resultados diferentes das propriedades físicas finais estimadas, impactando no desenho e operação das unidades relacionadas. Decidir o método de caracterização e os parâmetros de entrada depende muito do conhecimento do usuário e da experiência nesta área (Riazi 2005).

A análise do petróleo convencional é realizada através de seu fracionamento através do Ponto de Ebulição Verdadeiro ou “TrueBoiling Point” (PEV/TBP) ou o método cromatográfico de Destilação Simulada (SimDis). Estas técnicas serão detalhadas posteriormente.

2.2.1. Ponto de Ebulição Verdadeiro (*TrueBoiling Point* – TBP)

Dois procedimentos constituem a metodologia clássica para a determinação das curvas de destilação TBP: a norma ASTM D2892 (sob pressão atmosférica), para componentes que entram em ebulição a temperaturas menores que 400°C e a norma ASTM D5236 (sob pressão reduzida), para componentes que entram em ebulição a temperaturas maiores que 400°C (Falla, 2006). Estes procedimentos podem ser usados para análises de misturas de hidrocarbonetos, petróleo cru, condensados e frações de petróleo.

As análises TBP são realizadas pela destilação de uma amostra de petróleo cru ou fração em uma coluna de fracionamento padronizada submetida a condições específicas de operação. De forma geral, uma curva TBP representa a percentagem em volume de cru destilado para diferentes

temperaturas. A partir dela, é possível prever o rendimento em termos de produtos daquele petróleo analisado (Falla, 2006).

A forma da curva TBP depende do tipo e quantidades de hidrocarbonetos que compõem a mistura a ser analisada. Desta forma descreve uma curva única de petróleo bruto em termos da composição química da amostra analisada (Behrenbruch, 2007).

Este método de caracterização é considerado o mais confiável para a predição do processo de refino através de simuladores de processo, no entanto, as análises são demoradas, os equipamentos utilizados têm custo elevado, além de envolver mão de obra especializada.

2.2.2. Destilação Simulada (SimDis)

Na década de 60 introduziu-se o conceito de destilação simulada (SimDis), que passou a fornecer informações bastantes confiáveis para indústria do petróleo em um intervalo menor de tempo (Pantoja P. A., 2006). Esta técnica de separação é baseada no fato dos componentes da amostra serem eluídos na coluna cromatográfica em ordem dos seus pontos de ebulição. O cromatógrafo a gás é usado para a geração das curvas de destilação e para determinar a composição dos hidrocarbonetos gasosos ou líquidos da mistura. Nas análises da mistura, por cromatografia gasosa, esta é separada em seus compostos individuais de acordo com a atração relativa de seus componentes pela fase estacionária e pela fase móvel (Riazi, 2005).

A técnica foi padronizada pela ASTM, sendo apresentados vários métodos de eluição com diferentes pontos finais de ebulição (ASTM D2887, ASTM D5307, ASTM D7169). A Figura 1 apresenta um exemplo ilustrativo de uma curva SimDis de um petróleo brasileiro, com seus respectivos cortes.

FIGURA 1.Esquema da curva SimDis de uma amostra de petróleo brasileiro.

2.3. Petróleo e Espectroscopia NIR

A faixa de comprimento de radiação do infravermelho próximo (NIR) situa-se entre 780 a 2500 nm ($14000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), a interação provém principalmente de sobretons e combinações de transições fundamentais associadas à níveis energéticos vibracionais de grupos de átomos (Bokobza, 1998). O avanço da espectroscopia no infravermelho próximo, como técnica para análises quantitativa, deve-se à combinação da transformada de Fourier e da nova geometria dos espectrofotômetros com a utilização do interferômetro de Michelson, tornando-os mais rápidos e robustos (Eikrem, 1990).

A interpretação das características dos espectros NIR, no petróleo e derivados, está baseada nas vibrações das ligações C-H de diferentes grupos funcionais e em diferentes ambientes moleculares que originam as distintas transições de absorção que resultam em contribuições únicas de picos de absorção no infravermelho próximo dos hidrocarbonetos. Portanto, as propriedades de misturas de hidrocarbonetos podem ser estimadas caso exista um relacionamento entre a estrutura química e as propriedades (Kelly e Callis, 1990). Esta característica é o fator de maior importância para o sucesso da aplicação do NIR na indústria do petróleo.

Nos hidrocarbonetos, as bandas mais importantes estão na faixa de $5665 - 5900 \text{ cm}^{-1}$, que correspondem ao primeiro sobreton das ligações C-H das vibrações fundamentais na faixa de $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ e das misturas CH_3/CH_2 .

Além disso, os picos de menor intensidade do segundo sobreton C-H e de suas combinações aparecem nas faixas de $8150 - 8700 \text{ cm}^{-1}$ e $6950 - 7350 \text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Os aromáticos estão em 8750 cm^{-1} (segundo sobreton C-H), 6915 cm^{-1} , 7050 cm^{-1} (combinações C-H, 5950 cm^{-1}), e $4550 - 4650 \text{ cm}^{-1}$ (combinações C-H, C=C) segundo Hannisdale *et al.* (2005). Na Figura 2 apresentam-se as faixas de absorção dos compostos principais dos hidrocarbonetos em um espectro típico de petróleo cru.

FIGURA 2. Principais bandas de absorção dos hidrocarbonetos em um espectro NIR típico de petróleo.

A estimativa de propriedades relevantes de produtos destilados incentivou o início das investigações quanto ao potencial do NIR na caracterização em linha do petróleo cru, com o intuito da carga de uma torre de destilação atmosférica ser mais bem caracterizada, refletindo o

cenário real do processo e ajudando, portanto, na tomada de decisões visando à otimização da unidade.

Trabalhos reportados na literatura (Chunget *al.* 2000; Askeet *al.* 2001; Fallaet *al.* 2005) descrevem metodologias de correlação entre espectros NIR de petróleo e propriedades físico-químicas (tais como densidade e curvas de destilação) com sucesso. Falla (2006) aplicou o NIR na estimativa de curvas de destilação de petróleo proveniente de uma refinaria brasileira e utilizou estes resultados na simulação do processo, obtendo resultados promissores.

Na pesquisa da dissertação de mestrado de Pantoja (2006) estendeu-se a análise espectral NIR com a utilização de um sensor ATR.

Nos últimos anos, Chung (2007) fez uma análise da aplicação do NIR, para as refinarias de petróleo, fazendo um estudo inicial da sensibilidade de várias regiões do espectro, a relação sinal - ruído e a resolução espectral, para o petróleo cru e seus principais produtos: gasolina, diesel e nafta.

2.3.1. NIR através do sensor ATR (*Reflexão Total Atenuada*)

Na década passada, a espectroscopia NIR em combinação com técnicas de calibração multivariada têm recebido bastante atenção por suas múltiplas vantagens dentro dos procedimentos químicos para a determinação de parâmetros físico-químicos de uma amostra (Hongfuet *al.*, 2006). A tecnologia NIR é utilizada na procura de propriedades de produtos de petróleo, como o número de octano, tipos de composições de grupos de hidrocarbonetos em gasolinas (Kelly e Callis, 1990) etc.

A técnica ATR se caracteriza pelas múltiplas reflexões da radiação infravermelha que ocorrem no interior de cristais com alto índice de refração, interagindo apenas com a amostra que estiver

na superfície do cristal. Este cristal deve ser composto por um material com alto índice de refração para que somente uma pequena parte do feixe de radiação incidente seja refletida ao atingi-lo (Harrick, 1987).

A aplicação do ATR na faixa NIR foi desenvolvida inicialmente por Fahrenfort (1961) e Hart (1962) para determinar a umidade em sementes. Nas últimas décadas seu estudo foi desenvolvido para caracterização de proteínas, óleos, lipídios em produtos agrícolas, obtendo-se bons resultados. Wiltet *al.* (1998) estudaram a determinação do conteúdo de asfaltenos no petróleo bruto, através do ATR e MIR. Chunget *al.* (2000) determinou a densidade API do resíduo atmosférico com o sensor ATR na faixa MIR e o método PLS (*PartialLeastSquares*, Mínimos Quadrados Parciais). Askeet *al.* (2001) determinou através do ATR e MIR componentes SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) do petróleo bruto.

Com estas aplicações e os resultados promissores obtidos por Pantoja (2006) através da técnica ATR, o estudo visa avaliar sua aplicabilidade na caracterização do petróleo em linha.

2.4. Petróleo e Espectroscopia de Fluorescência

A espectroscopia de fluorescência está sendo amplamente usada na indústria do petróleo para as análises e classificação de diferentes amostras. A literatura oferece uma série de comentários que descreve as vantagens e desvantagens inerentes à técnica (Ryder 2005; Ellingsen 1998). Parâmetros de fluorescência típica (intensidade, comprimento de onda de emissão, tempo de vida) têm sido relacionados com as características físicas do petróleo, tais como composição química, densidade (gravidade API) e viscosidade.

A fluorescência é um fenômeno mais complexo que a absorção Infravermelha. É a propriedade de uma substância (fluoróforo) de emitir luz quando é exposto a radiações (ultravioleta, raios catódicos ou raios X). O processo de fluorescência consiste na absorção de energia por um elétron, passando do estado fundamental (S_0) para o estado excitado (S_1); este elétron ao retornar ao estado fundamental é acompanhado pela liberação de energia em excesso através da emissão de radiação. O processo total envolvido é muito curto (milionésimas de segundo, 10^{-8} seg.) e este

tempo é a principal diferença da fosforescência. O fenômeno é mostrado graficamente através do diagrama de Jablonski (Figura 3), que explica o processo entre a luz de absorção e emissão. O diagrama ilustra os estados energéticos de uma molécula e as transições entre eles. Os estados são arranjados verticalmente por energia e agrupados horizontalmente por multiplicidade de spin. Os estados fundamentais vibracionais de cada estado eletrônico são indicados por linhas grossas e os estados vibracionais mais altos por linhas mais finas. A molécula em estado fundamental (S_0) é a que absorve a radiação eletromagnética visível ao infravermelho e é promovida a um estado excitado (S_1). A estabilidade do estado excitado depende do entorno em que a molécula esteja.

FIGURA 3. Diagrama de Jablonski(Ref. Lakowicz, 2006)

Um mesmo fluoróforo tem distintos tempos de vida e máximos da emissão no espectro de fluorescência dependendo do solvente. O “quenching” é o processo de desativação (decréscimo da intensidade) do fluoróforo em estado excitado que pode acontecer por diferentes mecanismos de colisão. No processo de quenching as moléculas não são quimicamente alteradas. Uma consequência do quenching é uma diminuição da intensidade de emissão e do tempo de vida.

O espectro típico de fluorescência (espectro de emissão, Em) se obtém mantendo fixo o comprimento de onda de excitação (λ_{exc}) enquanto o comprimento de onda de emissão (λ_{em}) é verificado ao longo de um determinado intervalo. Se este processo é repetido para várias longitudes de onda de excitação se obtém o mapa em três dimensões, denominado espectro de fluorescência total (EFT).

Quando mantemos a emissão constante enquanto o comprimento de onda de excitação é variado em um determinado intervalo, obtemos o espectro de excitação de fluorescência (EEx). Este espectro tem informação similar a um espectro de absorção.

Se os dois comprimentos de onda (λ_{em} e λ_{exc}) são verificados simultaneamente variando a diferença $\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{exc}$ entre ambas em um intervalo determinado, obtemos o chamado espectro de fluorescência sincronizada (EFS).

Para o caso da Fluorescência Resolvida no Tempo (EFRT) são realizadas as medidas de fluorescência através de fontes de excitação por pulso.

O fato de precisar-se de mais parâmetros além de processos envolvidos na técnica, comparado com o NIR, torna-se uma desvantagem. A contribuição de todos estes processos na emissão do espectro de fluorescência proporciona uma impressão digital da amostra, que pode ser utilizado para sua caracterização (López-Gejo J. et al. 2008). Outra desvantagem é a falta de normas técnicas internacionais com parâmetros de análise específicos para cada técnica de fluorescência.

Do ponto de vista matemático, temos que a principal vantagem da espectroscopia de fluorescência é o fato de fornecer sinais de três dimensões, com muito mais informação do que as espectroscopias com sinais bi-dimensionais, como no caso dos espectros de absorção. Além disso, a precisão da fluorescência é muito menor que do Infravermelho, o que é uma clara

vantagem da técnica de fluorescência baseada na análise de derramamento de óleo e controle da qualidade da água (EllingsenandForgues, 1998).

No caso do petróleo, a comparação das análises de fluorescência pode ser realizada para amostras da mesma concentração, mas não é factível comparações com diferentes solventes (Apicella et al. 2004) devido as características intrínsecas das medidas mencionadas. No presente trabalho, foram utilizados quatro modos de fluorescência (estado estacionário convencional, fluorescência total, fluorescência sincronizada e fluorescência resolvida no tempo) para examinar e comparar seu potencial para as correlações das propriedades básicas de petróleo cru. A Figura 4 mostra o espectro de fluorescência de uma amostra de petróleo, pela técnica de fluorescência sincronizada.

FIGURA 4. Espectro de fluorescência de uma amostra de petróleo (Fluorescência Sincronizada)

2.4.1. Espectroscopia de Fluorescência Total (EFT)

Embora os espectros de emissão sejam simples, as amostras complexas como o petróleo cru que tem várias espécies absorvendo e emitindo, possuem um espectro de fluorescência muito complexo. Deste modo, ao mudar o comprimento de onda de excitação, diferentes espécies podem ser excitadas seletivamente mudando assim o espectro. No EFT, um comprimento de onda de excitação é selecionado e a emissão é registrada na faixa do comprimento de onda de interesse. Um novo comprimento de onda de excitação é escolhido e a faixa de emissão é verificada novamente. Desta forma, os dados EFT são apresentados como um mapa tridimensional: a intensidade de fluorescência no “eixo z”, a função de excitação e o comprimento de onda de emissão nos eixos “x” e “y” respectivamente. EFT tem sido utilizado para as análises de petróleo cru, produtos de petróleo e para determinação de poluição da água por petróleo (Dudelzak *et al.*, 1991; Liping *et al.*, 2005) No entanto, o procedimento é relativamente demorado, o que se torna uma clara limitação para sua aplicação no processo industrial.

2.4.2. Espectroscopia de Fluorescência Sincronizada (EFS)

Outra abordagem similar ao EFT é o EFS. Em EFS, porém, tanto a excitação e o comprimento de onda de emissão são digitalizados simultaneamente durante a aquisição do espectro. Iniciando as análises, são selecionados: um comprimento de onda de excitação (λ_{exc}), um comprimento de onda de emissão (λ_{em}) onde a diferença entre ambas será $\Delta\lambda$ ($\Delta\lambda = \lambda_{em} - \lambda_{exc}$). Depois de todas as leituras $\Delta\lambda$ é incrementado e iniciado novamente todo o processo. Os dados EFS fornecem superfícies de resposta de três dimensões para a intensidade de fluorescência. As características dos espectros EFS são usualmente mais acentuadas que os espectros convencionais de fluorescência devido à compreensão da largura de banda espectral e que não apresentam estes equipamentos devido ao espalhamento Rayleigh e Raman. EFS tem várias vantagens sobre a espectroscopia de fluorescência padrão para as análises de amostras complexas como o petróleo e derivados (Wakeham, 1977) e é intensamente usado nas análises de petróleo cru, derivados do petróleo e aromáticos, assim como na identificação de derramamento de óleo, controle na

adulteração de gasolina, classificação de petróleo cru e estudos de fotodegradação de petróleo (PatraandMishra, 2002a, PatraandMishra, 2002b, Guangjunet *al.*, 2006.).

2.4.3. Espectroscopia de Fluorescência Resolvida no tempo (EFRT)

Esta é a mais recente técnica de fluorescência aplicada à indústria petroquímica. O método utiliza uma fonte de excitação por impulsos, e mede direta ou indiretamente, o decaimento da intensidade da fluorescência em função do tempo após o pulso. O parâmetro medido é a intensidade em função do tempo. Um ajuste do perfil de decaimento nos outorgará o tempo de vida de fluorescência ou o tempo médio que a molécula permanece no estado excitado antes de decair para o estado fundamental eletrônico de emissão. Espécies com espectros de emissão na mesma região visível podem aparecer sobrepostos nas medidas de fluorescência do estado estacionário (EEm, EEx, EFT, EFS), mas podem ser discriminados através de suas diferenças de tempos de vida. Os dados EFRT podem ser representado convenientemente como um mapa tridimensional da intensidade de fluorescência em função do comprimento de onda de emissão e o tempo de cada comprimento de excitação. Para petróleo cru, o tempo de vida da fluorescência mostrou-se muito dependente da densidade API (Quinn *etal.*, 1988). EFRT tem sido usado para caracterizar e classificar vários grupos de compostos de petróleo (Hegaziet *al.*, 2005, HegaziandHamdan, 2002, Hegaziet *al.*, 2001) e os mapas EFRT têm sido aplicados com sucesso na identificação de produtos de petróleo como querosene, gasolina e diesel (SaitohandTakeuchi, 2006).

2.5. Petróleo e Espectrometria de Massa

A espectrometria de massas é aplicada na identificação de compostos desconhecidos, determinação da composição isotópica, determinação estrutural, quantificação de compostos. Existem várias técnicas de aplicação em espectrometria de massas. O método a ser desenvolvido no trabalho é com a metodologia MALDI – TOF.

MALDI é a fonte de íons que produz vaporização e ionização de macromoléculas, direto da fase sólida a fase gasosa. O analito é misturado com uma matriz, a qual é geralmente um composto orgânico de baixa massa molecular, que co-cristalizam com o analito. A presença da matriz protege o analito de degradação, transferindo parte da energia vinda do laser às macromoléculas, resultando em uma leve ionização, permitindo a detecção do composto em sua forma intacta (De Hoffmann, 1996; Pash H. and Schrepp, 2003).

TOF é o analisador que separa os íons formados na fonte através do uso de diferentes velocidades assumidas por esses íons, após serem acelerados por um potencial de voltagem. A velocidade é dependente da massa do íon, sendo assim, quando uma nuvem de íons é submetida a um potencial, os íons adquirem velocidades diferentes de acordo com sua massa e viajam por uma região de campo livre de potencial elétrico ou magnético e sob alto vácuo, chegando ao detector em diferentes intervalos de tempo. Dessa forma, a relação massa/carga de um íon no analisador TOF é calculada a partir do tempo (t_{TOF}) decorrido entre a irradiação do laser e a detecção dos íons, por simples relação quadrática (Watson, J. T. and Sparkman, 2007).

Trabalhos com caracterização de frações pesadas de petróleo por MALDI TOF foi tema de pesquisa nos últimos anos. Robins and Limbach (2003), analisaram as frações pesadas do petróleo usando a técnica de MALDI TOF e fizeram comparações de diferentes matrizes, entre polares e não polares, para otimizar quais proporcionaram melhor resposta nas análises (tempo de co-cristalização, transferência de energia de ionização, proteção do analito, entre outras). Millan et al., 2005, também analisaram estas frações para comparar o MALDI TOF com a Cromatografia de exclusão molecular – SEC, concluindo no bom desempenho da técnica MALDI TOF para este tipo de amostras. Outro aporte importante para frações pesadas de petróleo é o trabalho de Strausz et al., (2002), e Suelves et al., (2001) que também fizeram comparações da técnica MALDI TOF com Ionização por Desorção com Laser – LDI e espectroscopia no ultravioleta UV, respectivamente. A Figura 5 apresenta o espectro de massas MALDI TOF de uma amostra de asfalteno em uma faixa de 100 – 800 Da. A figura mostra uma boa definição dos picos, embora a resolução deles não possa ser visualizada.

FIGURA 5. Espectro de massa MALDI TOF de uma amostra de asfalto.

2.6 Técnicas Quimiométricas

A rápida evolução das aplicações da espectroscopia em processos de análises, controle e otimização torna possível o desenvolvimento paralelo dos métodos quimiométricos, ou métodos estatísticos aplicados à química (Hoge, F. E., 1980). Em geral, a quimiometria extrai a informação química relevante a partir de dados medidos. No caso das medidas espectroscópicas do petróleo cru, esta é especialmente importante porque a informação química encontra-se mascarada em múltiplas sobreposições de bandas de absorção. Por isso, a quimiometria envolve uma apropriada escolha de técnicas ou ferramentas para extrair a melhor informação dos dados espectrais.

2.6.1. Pré-tratamentos

Os pré-tratamentos do sinal são um passo importante antes da calibração. A qualidade dos dados de entrada no sistema determina a exatidão e o nível de predição na construção do modelo do sistema. Portanto, uma alta razão sinal/ruído e uma alta reprodutibilidade são consideradas parâmetros importantes para obter predições satisfatórias. Várias operações de pré-tratamento são aplicadas nos espectros para melhorar a qualidade dos dados. É importante discriminar entre flutuações no espectro que correspondem ao ruído daquelas que contêm informação crítica

importante da amostra (Martens and Naes, 1989). Os pré-tratamentos utilizados no presente trabalho são: diferenciação, que acentua as diferenças contidas nos espectros (deve-se ter cuidado para não acentuar o ruído espectral); o alisamento: técnica que reduz o ruído espectral; e média centrada, que centraliza todos os espectros no espectro médio deles. As Figuras 6 e 7 mostram dois pré-tratamentos utilizados no presente trabalho: o alisamento e a derivada primeira respectivamente. A Figura 6 mostra a curva alisada com os pontos do espectro e a Figura 7 apresenta o espectro original eo espectro pré-tratado. Pode-se apreciar a melhor definição dos picos depois de realizado o pré-tratamento. Isto vai ajudar a extrair maior informação contida nos espectros no momento da calibração propriamente dita.

FIGURA 6. Efeito do alisamento no espectro NIR

FIGURA 7. Comparação entre o espectro NIR original (linha azul) e o espectro de sua primeira derivada (linha verde) de uma amostra de petróleo cru

2.6.2. Calibração

Uma vez que a informação espectral foi devidamente pré-tratada, o próximo passo é a modelagem. A predição de relevantes propriedades físico-químicas de um petróleo cru desconhecido a partir de informações de referência sobre essas propriedades é o principal objetivo da construção de modelos de calibração. A fim de obter um modelo robusto, a qualidade do conjunto de calibração (amostras de petróleo cru) é crucial porque as amostras devem apresentar o intervalo de variabilidade do conjunto de calibração e também ser representantes das amostras que serão analisadas.

2.6.2.1. Análises por Componentes Principais (PCA)

Em geral, a informação espectral é composta por um grupo de centenas de variáveis (números ou comprimentos de onda e suas correspondentes absorbâncias ou emissões). O método do PCA reduz as dimensões dos dados e representa a informação espectral da melhor forma. Este método é a base da técnica de calibração linear multivariada. O objetivo é comprimir as variáveis originais, agrupando-as sem perda de informação significativa, para obter um novo grupo de um número muito menor de variáveis, chamado de “componentes principais (PC)”, “fatores” ou “variáveis latentes” (Martens and Naes, 1989).

FIGURA 8. Representação esquemática do processo de decomposição do método PCA

Os componentes principais são combinações lineares das variáveis originais. Por este caminho, problemas como seletividade (uso de todas as variáveis) e colinearidade (muitas variáveis que contém informação similar) são eliminados. Os coeficientes das combinações lineares são chamados de “loadings” ou “pesos” e representam a relação entre variáveis (contribuição de cada

variável do total de variância ou informação). As coordenadas do espectro no novo sistema são chamadas de “scores” e representam a relação entre as amostras. A Figura 8 apresenta o esquema de decomposição da informação original para obter o sistema comprimido. “E” representa a informação “não modelada”.

2.6.2.2. *Regressão por Componentes Principais (PCR)*

Este método de calibração consiste em duas etapas: primeiro, análises PCA e segundo, uma regressão linear múltipla entre as variáveis dependentes, “Y” e as selecionadas pelos componentes principais. PCR usa só informação espectral para comprimir a base de dados originais, sem considerar informação nenhuma das propriedades a serem preditas. A Figura 9 é um exemplo da aplicação do PCR para uma amostra de petróleo cru usando espectroscopia NIR. Esta representa a comparação entre os valores medidos e os valores preditos pelo modelo para medidas de viscosidade (cP) e densidade API usando seis componentes principais.

FIGURA 9. Gráfico de paridade de modelos NIR usando PCR (a) viscosidade; (b) densidade API de amostras de petróleo cru (ambos gráficos com seis componentes principais) (López-Gejo J. *et al.* 2008)

2.6.2.3. *Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)*

A regressão PLS é uma das técnicas de calibração amplamente usada nas análises de petróleo cru (Hannisdal, A. et al. 2005; Kallevik, H. et al. 2000; Brown, C. E. et al. 1996; Castagnoli, F. et al. 1986). Esta técnica usa a informação contida na variável dependente (Y) para a decomposição do grupo de dados originais. Por este caminho, PLS emprega os componentes principais que não só capturam a informação espectral, como o PCR, mas também simultaneamente maximizam a correlação entre a informação espectral X e Y. O algoritmo NIPALS (Iteração não linear por mínimos quadrados parciais) é comumente usada para os cálculos por PLS (Haaland et al. 1998; Martens and Naes, 1989) porque este fornece componentes principais ortogonais. A vantagem da aplicação do PLS é a possibilidade de obter modelos de calibração que são mais simples que os obtidos através do PCR. A interpretação gráfica dos modelos é útil porque muitas das informações relevantes em Y estão relacionadas com a informação espectral que é modelada pelos primeiros componentes principais.

FIGURA 10. Gráficos de paridade usando NIR e PLS para prever viscosidade (a) e densidades API (b) de amostras de petróleo bruto. Ambos modelos tem 3 componentes principais (López-Gejo J. et al. 2008)

A Figura 10 mostra os resultados do modelo de calibração do NIR usando a técnica PLS para a predição de viscosidade e densidade API. Os dados são os mesmo usados na calibração PCR da Figura 9. A principal diferença observada entre os dois métodos lineares é a complexidade do

modelo final. Os resultados PLS apresentam um modelo mais simples (usando somente três componentes principais) que a calibração PCR (seis componentes principais).

2.6.3. Validação

A validação é o processo pelo qual a qualidade de previsão do modelo de calibração é avaliada em função de sua complexidade. Isto é realizado através do modelo para prever as propriedades de amostras que não foram utilizadas no desenvolvimento do mesmo. As qualidades das previsões são traduzidas em um índice de erro de previsão que é usado para determinar a complexidade do modelo. No caso de PCR e PLS, um importante parâmetro para determinar a complexidade do modelo é o número de componentes principais. Um comportamento típico de um índice de erro de previsão pode ser representado por uma curva como a da Figura 11.

FIGURA 11. Ilustração teórica da validação de um modelo

No presente trabalho, a técnica implementada foi a validação cruzada, que utiliza o algoritmo PLS para as calibrações e previsões sucessivas. É importante entender conceitualmente a curva obtida através deste tipo de validação. Na Figura 11 pode-se observar que o erro de previsão é composto de duas contribuições, o erro sistemático devido a fenômenos não modelados nos dados espectrais e o erro aleatório devido ao ruído proveniente de várias fontes (Martens e Naes, 1989). Estas duas contribuições têm tendências opostas conforme a complexidade do modelo aumenta, sendo assim, o erro sistemático diminui quando uma maior quantidade de fenômenos é modelada, mas, ao mesmo tempo, o erro aleatório aumenta devido ao maior número de

parâmetros independentes estimados a partir dos dados. Isto ocasiona a falta de ajuste e o sobre ajuste do modelo, respectivamente (Falla F. S., 2006).

De forma teórica, o erro mínimo de previsão que indica a complexidade adequada do modelo, é obtido quando ambos efeitos atingem o equilíbrio. A inspeção visual destas curvas é, portanto, uma importante ferramenta para seleccionar a complexidade do modelo.

A validação de um modelo pode ser feita com um conjunto de “n” elementos independentes do conjunto de calibração, calculando-se a raiz quadrada do erro médio de predição RMSEP (“root meansquareerrorofprediction”) através da equação 1:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \hat{c}_i)^2}{n}} \quad (1)$$

Onde, c_i é o valor medido e $\hat{c}_i$ é o valor predito para cada elemento do conjunto de validação, ou usando somente os elementos do conjunto de calibração, que é a validação cruzada. Esta é uma metodologia utilizada para o número de variáveis latentes baseada na avaliação da magnitude dos erros de previsão de um dado modelo de calibração. Esta avaliação é feita pela comparação das previsões das propriedades previamente conhecidas, seguindo os seguintes passos:

- Remove-se uma ou mais amostras “i” do conjunto de calibração e constrói-se o modelo como anteriormente;
- Usa-se o novo modelo para prever os dados removidos;
- Calcula-se a soma dos quadrados dos erros de previsão: PRESS (eq. 2) ou a raiz quadrada RMSECV (eq. 3), que é, na realidade, um desvio padrão onde “n” é o número de amostras do conjunto de calibração.

$$PRESS = \sum_{i=1}^n (c_i - \hat{c}_i)^2 \quad (2)$$

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (c_i - \hat{c}_i)^2}{n}} \quad (3)$$

O processo é repetido para modelos com uma, duas e assim por diante, componentes principais. Para cada sistema em estudo, o número mais adequado de fatores “k” será o correspondente ao menor valor PRESS ou RMSECV.

Os modelos também foram avaliados através do coeficiente de determinação linear representado por R^2 , que mede a relação entre a reta dos mínimos quadrados e os dados conhecidos. Varia entre 0 e 1; dizemos que os dados seguem um modelo fortemente linear se $R^2 \geq 0,8$. Neste caso, o ajuste linear é um bom ajuste aos dados do problema. Caso contrário, dizemos que a relação entre os dados não é bem explicada por um modelo linear.

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,prev_cal} - y_{i,med_cal})^2}{\sum_{i=1}^n (y_{i,med_cal} - \bar{y}_{med_cal})^2} \quad (4)$$

3. METODOLOGIA

A metodologia adotada no presente trabalho esta baseada em duas partes: a parte experimental, que envolve cinco técnicas analíticas: duas técnicas espectroscópicas (NIR e fluorescência), uma espectrométrica (massas), a cromatografia gasosa e a metodologia empregada para as análises SARA (cromatografia líquida); e a parte computacional ou modelagem matemática, que extrai a informação relevante dos métodos analíticos empregados através de técnicas quimiométricas que estimam as propriedades do petróleo cru, levando em consideração mudanças comuns no ambiente industrial (variação de temperatura e vazão, por exemplo).

3.1. Metodologia Experimental

A metodologia experimental apresenta inicialmente a procedência das amostras de petróleo, também são descritos os equipamentos utilizados nas análises de laboratório e finalmente é descrita a metodologia empregada em cada técnica analítica utilizada (espectroscopia NIR, espectroscopia de fluorescência, espectrometria de massas, cromatografia a gás e cromatografia líquida – método SARA).

3.1.1. Origem das amostras

As amostras de petróleo são provenientes da Refinaria Henrique Lage (REVAP – Petrobrás). São coletadas antes do processo de dessalgação, armazenadas em garrafas de vidro escuro de 1L, seladas, identificadas e transportadas para o laboratório de Engenharia Química da USP, onde são analisadas. As amostras são armazenadas em geladeira, com temperatura inferior a 5°C, para reduzir a perda de componentes leves e o processo de degradação natural. A densidade API do petróleo fornecido está na faixa de 23,0 – 32,0.

3.1.2. Instrumentação

- ***Espectrômetro NIR***

As análises no NIR foram realizadas no espectrômetro de transformada de Fourier (FTNIR) modelo FTLA2000 – 160 (ABB Bomem – Canadá), na faixa de 4000 – 14000 cm^{-1} . O equipamento utiliza um detector DTGS com fonte de Tungstênio.

- ***Fibras ópticas***

Dois tipos de fibra óptica foram utilizados na realização dos experimentos. A primeira é do modelo 041.202 – NIR de 6m de comprimento, utilizada nos testes *off-line*. A segunda é do modelo 041.302 – NIR de 50m de comprimento, utilizada nos experimentos do *loop* de petróleo. Ambas fibras são de quartzo produzidas pela Hellma.

- ***Sensores NIR***

Para a realização dos experimentos NIR foram utilizados dois sensores: Transmitância, modelo 661.760-NIR com caminho óptico de 1 mm e ATR, modelo 661.812 com prisma de três superfícies de safira. Ambos os sensores são da Hellma.

- ***Celas de precisão***

As medidas de diferente caminho óptico foram obtidas através de três celas de quartzo de 1, 2 e 5 mm de precisão da Hellma.

- ***Espectrômetros de Fluorescência***

As análises de fluorescência Total (EFT) e a fluorescência convencional foram realizadas no fluorímetro Hitachi, modelo F – 4500. Para a coleta dos espectros de fluorescência sincronizada (EFS) foi utilizado um fluorímetro Perkin Elmer, modelo LS50. Para as medidas dos espectros EFRT foi utilizado um espectrômetro laser flash fotólisis, modelo LP900 da Edinburgh Instruments, operado em modo fluorescência.

- ***Espectrômetro de Massa***

O equipamento MALDI TOF adquirido para as análises de massa é da Shimadzu: MALDI-TOF-MS *confidence*. O equipamento conta com gerador de íons (laser UV e íons positivos e negativos), portal de íons (branco para íons de baixa massa e seleção da faixa de massa de íons), analisador de massas do tipo TOF (tempo de voo), podendo trabalhar no modo linear ou modo “reflectron” (modo linear: 1 – 500kDa, modo reflectron: 1 a 80kDa). O software é “Launchpad v.2.8 - AximaConfidence”.

- ***Cromatógrafo gasoso***

O Cromatógrafo gasoso (CG) é da Tecnologia Agilent modelo 7890A, está equipado com uma coluna de entrada fria (COC), um detector de ionização de chama (FID) e um sistema de criogenia. Um dispositivo da Tecnologia Agilent foi usado na linha de gás de arraste (Hélio) para remover traços de oxigênio. O detector de sinal foi registrado como intervalos de área (intervalos de tempo) para tempos de retenção que aumentam consecutivamente. Foi usado o software da *AgilentChemstation* modelo B.03.01 para a aquisição dos dados e o software de destilação simulada (Wasson) para o processamento dos dados, seguindo a distribuição de seus pontos de ebulição. A distribuição dos pontos de ebulição para cada número de carbono padrão é desde C₅ até C₁₂₀ (AnalyticalControls) que foram obtidos usando uma coluna capilar de megaboro modelo MXT – 500 Sim Dist de 6,0 m de comprimento e 0,53 mm de diâmetro interno, com 0,15 mm de espessura de filme (Restek).

- ***Densímetro***

Através do densímetro modelo DMA 4500/5000 da Anton – Paar foram obtidas as medidas de densidade (g/cm³) e de API, que corrige automaticamente os erros relativos à influência da viscosidade na medição.

- **Viscosímetro**

O viscosímetro Stabinger, modelo SVM 3000/G2 versão 2.0.8 da Anton – Paar foi utilizado para obter as medidas de viscosidade a diferentes temperaturas. Este viscosímetro cumpre todas as exigências da norma ASTM D445.

- **Loop de petróleo**

Com a finalidade de reproduzir o comportamento do petróleo em condições reais, está instalado no Departamento de Engenharia Química de EPUSP (CESQ - USP), um circuito modelo para a aquisição dos espectros em linha, apresentado na Figura 12. O *loop* de petróleo é composto por um tanque que alimenta uma bomba de deslocamento positivo (modelo NE20A da Netzsch). A bomba é impulsionada por um motor “Weg” controlado por um acionador de velocidade variável Siemens MM440. O petróleo circula em circuito fechado.

FIGURA 12. Representação esquemática do *loop* de petróleo localizado no térreo do semi-industrial CESQ – USP.

Na linha de alimentação estão instalados um trocador de calor, tipo casco tubo, e um banho termocriostático (modelo Q-214S2 da Quimis). Ambos permitem o controle da temperatura do sistema.

As linhas do *loop* são de aço inoxidável 304, onde estão instalados dois sensores de temperatura (PT100 da IOPE). O circuito tem duas saídas: uma para a drenagem e outra para a coleta de amostras.

3.1.3. Técnicas analíticas

- ***Espectroscopia NIR***

No início do trabalho continuamos com os estudos realizados no mestrado. Foram realizadas análises NIR com o sensor de transmitância e o sensor ATR, analisando com maior detalhe o desempenho do sensor de transmitância no *loop* de petróleo. As recomendações de agitação das amostras para uma boa homogeneização, a boa limpeza do sensor e a utilização do ar como *background* continuaram vigentes na metodologia empregada na coleta dos espectros NIR. Os parâmetros utilizados no espectrômetro NIR com o sensor de transmitância foram de 32 *scans*, com fase de correção Gaussiana e uma resolução de 4 cm^{-1} . A faixa espectral de coleta foi de $14000 - 4000\text{ cm}^{-1}$. Com o sensor ATR, mudou o número de *scans* a 256, todos os outros parâmetros permaneceram iguais. O *background* do ATR foi novamente avaliado.

- ***Espectroscopia de Fluorescência***

Foram quatro as técnicas de fluorescência empregadas para as análises de petróleo cru. Uma boa homogeneização da amostra para a coleta da amostra representativa a ser analisada, continua sendo um fator importante. Os parâmetros de trabalho para as diferentes técnicas empregadas foram as seguintes:

- Os espectros de fluorescência convencionais foram de 337nm de comprimento de onda de excitação em uma faixa de emissão de 350 – 650nm (intervalos de 5 nm) com 5 nm na fenda de excitação e 2,5 nm na fenda de emissão e uma razão de *scans* de 60 nm/s.
- Os espectros EFT foram de uma faixa de excitação de 230 – 600 nm (intervalos de 5nm) e uma faixa de emissão de 300 – 750nm (intervalos de 5nm) com 5nm de fenda e uma razão de *scans* de 1200 nm/min.

- Para as análises no EFS foi utilizada uma faixa de excitação entre 250 – 650 nm, 15 nm de fenda de excitação e 10nm de fenda de emissão, com uma razão de *scans* de 500 nm/min.
- As amostras no EFRT foram excitadas com pulsos de 5ns no terceiro harmônico (355 nm, energia de 40 mJ/s) de pulso laser Nd-YAG.

- ***Espectrometria de Massa***

As análises foram feitas no espectrômetro de massas, sob a técnica MALDI TOF. Para determinar a faixa de trabalho m/z , foi realizada uma varredura inicial assim como as condições de operação. A matriz utilizada foi 1,8,9 - Anthracenetriol, que foi a melhor avaliada nas referencias bibliográficas para as análises com hidrocarbonetos (H. Paschand W. Schrepp, 2003). As análises foram realizadas sem adição de solvente. A calibração foi realizada em três pontos (757,3 Da; 1046,5 Da e 2465,1 Da) sendo realizada esta calibração todos os dias das análises. O tempo de leitura de cada amostra é no máximo 1 minuto. O maior gasto de tempo foi na preparação das amostras, a matriz e o calibrante. A matriz e a amostra de asfalto são misturadas em razão de 250:1 respectivamente, antes de ser depositada no poço da placa de amostragem. O procedimento está esquematizado na Figura 13. Os compostos utilizados na calibração são peptídeos padrões: ACTH fragmento 18-39 (2465,1989 Da), P14R (1532,8582 Da) e Bradicinina fragmento 1-7 (756,3997 Da). O calibrante é dissolvido em uma solução de acetonitrila a 50%. A matriz utilizada na calibração foi o ácido cinâmico, também dissolvido em uma solução de acetonitrila a 50%, contendo 0,2 % de ácido fórmico. Calibrante e matriz são colocadas na placa de análise - 0,8 μ L de solução de calibrante, esperar secar e em seguida se adiciona 0,8 μ L de solução de matriz, após nova secagem os espectros são coletados.

FIGURA 13. Preparação da amostra de asfalto para ser analisada pelo MALDI TOF.

- ***Cromatografia gasosa – Destilação Simulada (SimDis)***

As análises de destilação simulada foram realizadas seguindo a norma ASTM D7169. Antes da injeção, a amostra foi diluída em 2% em peso de dissulfeto de carbono com baixo conteúdo de benzeno (Vetec). Dissulfeto de carbono de alta pureza foi usado como solvente devido a sua miscibilidade com resíduos, ponto de ebulição baixo, e baixo fator de resposta no FID. Os volumes de injeção foram de 0,1 µL. O forno do GC foi programado a uma rampa de temperatura de -20 a 425°C a razão de 15°C/min. Padrões externos de referência de gás oil (Wasson) foram usados, por serem semelhantes às amostras de petróleo cru utilizadas. Também foram diluídos em dissulfeto de carbono próximo a 2% em peso. Foram realizadas análises de compensação de linha base, exatamente como para uma análise convencional. A análise do branco é necessária devido à ocorrência habitual de instabilidade inicial cromatográfica, devido às condições extremas de temperatura que fazem a coluna suscetível ao sangramento. As análises do branco devem ser realizadas periodicamente entre medidas de amostras porque a linha base varia significativamente de amostra para amostra.

- ***Cromatografia líquida – Método SARA***

Método de separação das diferentes frações (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) do petróleo cru com ponto de ebulição maior a 200°C. A obtenção destas frações tem várias metodologias de análises. No presente trabalho foram utilizadas duas técnicas: a primeira, descrita por Jokutyet al. (2000), foi empregada para a correlação matemática destas frações com as técnicas NIR e de fluorescência. As análises da segunda técnica, descrita pelo ASTM D6560 (ou IP 143), foram utilizadas para as correlações dos espectros de massa (MALDI TOF) dos asfaltenos.

Método 1.

O método empregado consiste em dissolver 2 g de petróleo cru em 25 mL de pentano. Depois de agitar, decanta-se por 12 horas. O precipitado é formado por asfaltenos, que são removidos por filtração e pesados. O filtrado (contendo os solúveis) são os maltenos, que serão fracionados na coluna cromatográfica (empacotada com 30 g de sílica gel sob hexano). Uma alíquota de 2 mL de maltenos é adicionada na coluna e os componentes apolares são os primeiros a eluir, acrescentado 100 mL de hexano. Os aromáticos, compostos de baixa polaridade ou não polares (Morrison, 1992), são eluídos com 100 mL de benzeno. Finalmente, a parte mais pesada dos maltenos, as resinas, são eluídos com 200 mL da mistura etanol/diclorometano (1:1). Todos os solventes das diferentes frações foram eliminados por destilação em vácuo e as frações pesadas em um evaporador rotativo por 30 min. a 50°C. A fração dos saturados é um líquido incolor, a fração dos aromáticos é um líquido amarelo alaranjado e as resinas, a fração mais densa ou quase sólida, é um depósito marrom. A Figura 14 apresenta o esquema da extração de cada fração: primeiro a separação de asfaltenos e maltenos através do pentano, seguida da extração do pentano dos maltenos para obter as frações de saturados, aromáticos e resinas através de solventes de diferente polaridade.

FIGURA 14. Esquema do procedimento SARA

Método 2.

A amostra é sonicada por 20 min e após ter sido tratada com n-heptano é deixada em repouso por 12 horas em um ambiente escuro, obtendo-se assim, por decantação, os asfaltenos iniciais. A amostra é centrifugada, separando-se os asfaltenos, os quais são lavados consecutivamente com n-heptano até não apresentar mais traços de malteno. São necessárias de 4 a 5 lavagens por amostra, aproximadamente. O asfaleno, assim obtido, é solubilizado em tolueno.

3.1.4. Loop de petróleo

Um dos objetivos do projeto é contribuir para a implementação da metodologia de otimização em tempo real, em refinarias, para a caracterização das correntes de alimentação do processo. Especificamente o projeto baseia-se na caracterização do petróleo na faixa de temperatura de 30 - 50°C, denominada área fria, situada na zona inicial do processo, na entrada da unidade. Com a finalidade de reproduzir o comportamento do petróleo em condições reais está instalado no Departamento de Engenharia Química de EPUSP (CESQ-USP) o circuito modelo, “loop”, descrito no item 3.1.2. As análises no *loop* precisam de aproximadamente cinco litros de amostra.

3.2. Modelagem Matemática

A construção de um modelo de calibração envolve três etapas importantes: o pré-tratamento espectral, a construção propriamente dita e a validação do modelo construído. Para cada etapa existem diversas técnicas quimiométricas, as que foram utilizadas no presente trabalho foram descritas no item 2.6. A modelagem matemática foi efetuada através do toolbox PLS 5.2 na linguagem de programação Matlab v7.4 (R2007), para todos os modelos desenvolvidos.

A parte da modelagem matemática foi dividida em três grandes grupos: modelos de calibração NIR, modelos de calibração de fluorescência - que compreende cada técnica desenvolvida (convencional, EFT, EFS e TRF) - e modelos MALDI TOF, que envolve a predição de asfaltenos.

3.2.1. Modelos NIR

Na primeira etapa: pré-tratamento espectral, foram utilizados algoritmos de alisamento, derivadas (primeira e segunda) e média centrada, baseado no procedimento de Savitzky e Golay (1964). O alisamento e a derivação teve um ajuste polinomial de grau 3 por mínimos quadrados parciais e um filtro da amplitude espectral que varia para cada modelo entre 25 e 35 pontos. Para o algoritmo da média centrada foi utilizada a idéia original de Geladi e Grahn (1996), revisada por Wise e Geladi (2000), para mínimos quadrados.

Quanto à segunda etapa, foi construído o modelo PLS, segundo o método NIPALS. Para o desenvolvimento desse método foram revisadas principalmente três referências: Geladi et al. (1986), Martens e Naes (1989) e Kim H. Esbensen (2006).

Na terceira etapa foi implementada a técnica de validação cruzada, utilizando o algoritmo PLS para as calibrações e previsões sucessivas. A escolha do número de componentes principais

(variáveis latentes LV) é através do erro de previsão do modelo, descrito no item 2.6.3 da validação e esquematizada na Figura 10, que explica que se utilizamos muitos componentes, haverá uma redundância de informação em X, causando um sobre ajuste do modelo. Se o número é insuficiente, ocorrerá um sob ajuste, significando que o modelo não é capaz de capturar a variabilidade importante dos dados.

3.2.2. Modelos de Fluorescência

Neste grupo estão quatro conjuntos a serem modelados: fluorescência convencional, fluorescência total, fluorescência sincronizada e fluorescência resolvida no tempo. A metodologia empregada foi similar a modelagem NIR, tendo um passo a mais, que consiste no desdobramento dos espectros tridimensionais para dados bi-dimensionais, sem perda de informação. Alguns trabalhos na literatura (Ross & Laurgans, 1995) propõem a utilização de técnicas multilineares (pré-tratamento e calibração) para manter a natureza original dos espectros. No entanto, preferimos testar o desdobramento dos espectros e seu efeito nos modelos de calibração.

3.2.3. Correlações de Massa pela técnica MALDI TOF

A técnica MALDI TOF foi empregada para as análises dos asfaltenos, compostos mais pesados do petróleo. Os asfaltenos são operacionalmente definidos como material orgânico do petróleo insolúvel em n-pentano ou n-heptano, sua estrutura e quantidade presentes são dependentes do tipo de petróleo. No processamento, os asfaltenos são responsáveis pela formação de lamas, devido a sua floculação, reduzindo o fluxo nos separadores, trocadores de calor e torres. Estes causam envenenamento e redução da atividade das catálises e “hidrocracking”, por seu alto conteúdo de heteroátomos, traças metálicas, e alta tendência de formação de coque (Speight, 1990; Bartholemew, 1994).

As análises dos asfaltenos através do NIR ocasionam uma saturação do sinal, e analisado através da fluorescência não apresenta sinal espectral.

A metodologia de modelagem matemática para os espectros MALDI TOF está baseada na distribuição massa/carga de cada amostra e os espectros são relacionados qualitativamente com cada propriedade física como porcentagem de asfaltenos, curvas SimDis e densidade API.

4. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Este capítulo apresenta os resultados e discussão dos dados assim como os modelos de caracterização do petróleo através das diferentes técnicas analíticas apresentadas (espectroscopia NIR, espectroscopia de fluorescência e espectrometria de massa).

O capítulo está dividido em duas partes: a primeira descreve as análises dos espectros NIR (em linha, fora de linha e comparação entre eles), dos espectros de fluorescência e as correlações dos espectros de massa (MALDI TOF). A segunda parte é a modelagem matemática propriamente dita, que apresenta as correlações matemáticas entre os espectros (NIR e fluorescência: total, sincronizada e resolvida no tempo) e as propriedades físico-químicas do petróleo (viscosidade, API, frações SARA e SimDis).

4.1. Análises espectrais prévias a modelagem matemática

4.1.1. Espectros NIR Off line

4.1.1.1. Análises de compostos puros

Tendo como objetivo identificar picos de compostos puros em espectros do petróleo nas faixas espectrais selecionadas. Realizaram-se análises de transmitância de cinco compostos quimicamente puros: Benzeno, Ciclohexano, Isoctano, Heptano e Tolueno, obtendo-se resultados satisfatórios. Na Figura 15 são apresentados os espectros do benzeno e do Ciclohexano (os espectros dos outros três compostos são mostrados no apêndice). Da mesma forma, os compostos puros estão localizados na faixa de $5660 - 5900\text{ cm}^{-1}$ que correspondem ao primeiro sobretom das ligações CH das vibrações fundamentais, assim como das misturas CH_3/CH_2 . Além disso, os picos de menor intensidade do segundo sobretom CH e de suas combinações aparecem nas faixas de $8150 - 8700\text{ cm}^{-1}$ e $6950 - 7350\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Os aromáticos estão em 8750 cm^{-1} (segundo sobretom CH), 6915 cm^{-1} , 7050 cm^{-1} (combinações C-H, 5950 cm^{-1}), e $4550 - 4650\text{ cm}^{-1}$ (combinações C-H, C=C), conforme está descrito na bibliografia (Hannisdal *et al.*, 2005).

FIGURA 15. Espectros NIR de alguns compostos puros voláteis presentes no petróleo:

(a) Benzeno, (b) Ciclohexano

4.1.1.2. Aplicação do sensor ATR (*Reflexão Total Atenuada*)

Testes de repetibilidade

Para avaliar a repetibilidade espectral do sensor ATR, conjuntos de seis espectros de uma amostra foram medidos a cada três minutos, utilizando como *background* o ar à temperatura de 15°C. (temperatura ambiente). A cada seis espectros foi coletado um novo *background* para observar se existe mudança significativa espectral ao transcorrer um determinado intervalo de tempo. Na Figura 16 são apresentados os espectros NIR correspondentes a novos *backgrounds* do ar para cada medida de uma mesma amostra. Na Figura 17 observa-se que os espectros apresentam uma diferença significativa utilizando como *background* o ar. O deslocamento de

linha base é um efeito que ocorre em medidas desta natureza. A correção deste problema é feita matematicamente através da análise da primeira derivada do espectro.

FIGURA 16. Espectros NIR medidos em intervalos de 3 minutos (sensor ATR)

FIGURA 17. Espectros NIR medidos em intervalos de 3 minutos na faixa 4500 – 8000 cm⁻¹ (sensor ATR)

FIGURA 18. Derivada primeira dos espectros NIR correspondentes a uma amostra medida em intervalos de 3 minutos (sensor ATR)

Na Figura 18 e 19 podemos observar que a primeira derivada do espectro e o desvio padrão do espectro mostraram diferenças em varias faixas de interesse no infravermelho próximo, especialmente em zonas onde se concentram as informações químicas ($4500 - 6100 \text{ cm}^{-1}$). Mostrando que esta técnica apresentou baixa repetibilidade.

FIGURA 19. Desvio padrão relativo (linha vermelha) comparado com os seis espectros NIR do respectivo conjunto (linha preta) utilizando sensor ATR

Influência do background com o sensor ATR

Como nos testes de repetibilidade com o sensor ATR os espectros mostraram uma grande variabilidade, testou-se o ciclohexano tendo como background o ar.

A Figura 20 e 21 mostram os resultados obtidos. O procedimento de coleta dos espectros foi igual que com o petróleo. Três repetições de background foram realizadas para uma mesma amostra de ciclohexano em condições constantes. Os resultados mostram um desvio espectral muito grande, aparentemente sem um padrão definido, pode ser que o ar não é um sistema ideal para ser empregado como background.

FIGURA 20. Espectros do Ciclohexano com ar como *background*

FIGURA 21. Derivada primeira dos espectros do Ciclohexano com ar como *background*

Foram testadas outras substancias como background MgO e CCl₄. Tanto o CCl₄ (Figuras 22 e 23), quanto o MgO, não se mostraram também adequados como padrão de *background*.

Provavelmente esta técnica com o sistema utilizado não é adequada para estes sistemas líquidos, e não sendo um problema de *background* unicamente.

FIGURA 22. Espectros de petróleo bruto com CCl₄ como *background*

FIGURA 23. Derivada primeira de espectros de petróleo bruto com CCl₄ como *background*

Foi realizado um último teste comparando-se a medição espectral ao empregar-se o CCl_4 e o MgO como *background*. Os resultados estão apresentados na Figura 24. Utilizando-se CCl_4 como background obtém-se absorbâncias positivas em relação ao MgO , indicando que o CCl_4 apresenta menor absortividade na faixa NIR, sendo assim melhor candidato que o MgO , mas ainda não aceitável para o sistema em estudo.

Com estes resultados podemos concluir que a metodologia utilizada com o sensor ATR para as análises do petróleo não apresenta resultados satisfatórios.

FIGURA 24. Espectros de CCl_4 e MgO com *backgrounds* MgO e CCl_4 respectivamente

4.1.1.3. Aplicação do sensor de Transmitância

Testes de repetibilidade com o sensor de transmitância

Para avaliar a repetibilidade espectral utilizando o sensor de transmitância, conjuntos de três espectros de uma amostra foram medidos cada três minutos, utilizando o ar como *background*, à temperatura de 15°C.

Na Figura 25 são apresentados espectros de NIR do petróleo. O deslocamento de linha base é corrigido através da derivada primeira como pode ser visualizado na Figura 26.

FIGURA 25. Espectros NIR medidos no intervalo de 3 min na faixa de 4500 a 8000 cm^{-1} (Sensor de transmitância).

FIGURA 26. Derivada primeira dos espectros NIR medidos em intervalos de 3 min. (sensor de transmitância)

Na Figura 27 é apresentado o desvio padrão relativo do espectro na faixa de 4500 a 8000 cm^{-1} . O resultado mostra que a precisão é aceitável.

FIGURA 27. Desvio padrão relativo (linha vermelha) comparado com os espectros NIR (linha preta) utilizando sensor de transmitância

Foi testada a estabilidade do sensor na medição de espectros em intervalos maiores de tempo, considerando que neste intervalo não ocorre mudança apreciável dos espectros de petróleo. A média dos espectros obtidos e suas respectivas derivadas são apresentadas nas Figuras 28 e 29. O deslocamento espectral é corrigido através da derivada primeira dos espectros.

FIGURA 28. Espectros NIR medidos em dias diferentes

FIGURA 29. Derivada primeira de espectros NIR medidos em dias diferentes

Efeito da temperatura do sistema no espectro NIR

No transporte de petróleo dos tanques para o processamento é comum ocorrer variações de temperatura tanto devido à insolação, como por aquecimento do petróleo nos tanques. A avaliação do efeito da temperatura das amostras nos espectros NIR é importante. De forma geral, entende-se este efeito através da relação densidade-temperatura para hidrocarbonetos, na qual um aumento da temperatura provocaria uma diminuição da densidade e, portanto, uma diminuição das moléculas por unidade de volume no feixe de luz NIR que vai ao detector (menor absorbância) e vice-versa.

Com o objetivo de avaliar este efeito, foram realizados ensaios medindo espectros a diferentes temperaturas, em uma faixa entre 15 e 50°C - a qual pode variar noduto entre os tanques de armazenamento do petróleo e o processo de dessalgação

Foi realizado um tratamento térmico na amostra de petróleo, que consistiu em aquecer a amostra à 50°C e resfriá-la à 15°C. Este tratamento térmico foi realizado para verificar se ocorreria alguma modificação na amostra. Nas Figura 30 e 31 apresentam-se espectros NIR e suas derivadas primeira antes e depois do tratamento térmico (T.T.).

Observam-se pequenas diferenças na região $5000 - 5500 \text{ cm}^{-1}$, que foram também identificadas nos testes de repetibilidade. Possivelmente estas diferenças são devido a presença da água nas amostras de petróleo, já que uma das bandas principais da água na região NIR é em 5405 cm^{-1} .

Com o intuito de avaliar o efeito da temperatura na amostra de petróleo, se retiu o tratamento térmico após 48 horas, não ocorrendo mudanças significativas nos espectros.

FIGURA 30. Comparação de espectros NIR antes e depois do T.T. a 15°C no mesmo dia

FIGURA 31. Derivada primeira dos espectros NIR antes e depois do T.T a 15°C
no mesmo dia

Outra forma de avaliar o efeito da temperatura é através dos espectros residuais, que consiste na subtração de todos os espectros entre si a diferentes temperaturas. Com este procedimento, subtraindo um espectro do outro, pode-se avaliar o efeito da alteração da densidade. Destemodo foram calculados os resíduos entre todos os espectros. Os resultados estão apresentados no apêndice para todos os procedimentos onde, por exemplo, um delta igual a 5°C corresponde à diferença entre os espectros medidos a 15 e 20°C, 20 e 25°C, 25 e 30°C.

Os ensaios realizados seguiram as seguintes condições e procedimentos: $T_1 = 15^\circ\text{C}$, $T_2 = 20^\circ\text{C}$, $T_3 = 25^\circ\text{C}$, $T_4 = 30^\circ\text{C}$, $T_5 = 40^\circ\text{C}$, $T_6 = 50^\circ\text{C}$. A amostra de petróleo é representada por “ p_i ” ($i = 1 \dots 6$).

Procedimento 1: (p_1 , T_1 , T_2 , T_3 , T_4 , T_5 , T_6)

É obtido o espectro NIR da mesma amostra de petróleo a temperaturas de 15, 20, 25, 30, 40 e 50°C. Um *background* é medido inicialmente. Durante a variação de temperatura o sensor permanece imerso na amostra. Os resultados são apresentados nas Figuras 32 e 33. Observa-se que mais do que uma tendência decrescente da absorvância com o aumento da temperatura (Figura 32) ocorre um deslocamento de linha base. A alteração da informação contida nos espectros verifica-se nas regiões $5000 - 5500 \text{ cm}^{-1}$ e $7000 - 7500 \text{ cm}^{-1}$ na derivada primeira (Figura 33) principalmente.

FIGURA 32. Espectros NIR no tratamento térmico (procedimento 1)

FIGURA 33. Derivada primeira dos espectros NIR no tratamento térmico (procedimento 1)

Procedimento 2: (p_1, T_1) (p_1, T_2) (p_1, T_3) (p_1, T_4) (p_1, T_5) (p_1, T_6)

A mesma amostra é medida em todas as temperaturas. A cada medida é obtido o *background* e o sensor é limpo. Os resultados são apresentados nas figuras 34 e 35. Estes resultados são similares aos do procedimento 1, porém nas regiões $5000 - 5500 \text{ cm}^{-1}$ e $7000 - 7500 \text{ cm}^{-1}$ observa-se uma melhor relação sinal/ruído (Figura 35).

FIGURA 34. Espectros NIR no tratamento térmico (procedimento 2)

FIGURA 35. Derivada primeira dos espectros NIR no tratamento térmico (procedimento2)

Procedimento 3: (p_1, T_1) (p_2, T_2) (p_3, T_3) (p_4, T_4) (p_5, T_5) (p_6, T_6)

Os espectros NIR são medidos partindo-se de várias porções de um mesmo petróleo para cada temperatura. Os resultados são apresentados nos gráficos 36 e 37. Quanto ao procedimento 3, absorbâncias negativas foram obtidas na região $4600 - 5200 \text{ cm}^{-1}$ aproximadamente (Figura 36), porém nos espectros da derivada primeira evidencia-se uma boa relação sinal/ruído nas regiões $5000 - 5500 \text{ cm}^{-1}$ e $7000 - 7500 \text{ cm}^{-1}$ (Figura 37).

Portanto, pode-se concluir que a qualidade espectral na faixa entre $4500 - 8000 \text{ cm}^{-1}$ melhoram quando são realizadas seguidas medições de *background* e limpeza do sensor a cada ensaio. Isto se confirma na Figura 38 ao comparar os espectros da derivada primeira entre os três procedimentos. É importante mencionar também as regiões que ficaram em evidência nos três procedimentos ($5000 - 5500 \text{ cm}^{-1}$ e $7000 - 7500 \text{ cm}^{-1}$) que pode ser devido a presença de água nas amostras (item 4.1.1.2.)

Porém é o procedimento 1, que em termos práticos, apresenta a vantagem em um processo industrial pela facilidade de manipulação. Concluindo que apesar de se observar uma pequena melhora no sinal espectral quando é utilizado o procedimento 3, esta melhora não justifica adotarmos este procedimento como padrão. Portanto o procedimento adotado foi o de número 1.

FIGURA 36. Espectros NIR no tratamento térmico (procedimento 3)

FIGURA 37. Derivada primeira dos espectros NIR no tratamento térmico (procedimento3)

FIGURA 38. Comparação da derivada primeira dos espectros NIR no tratamento térmico

Efeito da sonicação com o sensor de transmitância

As amostras de petróleo analisadas neste trabalho foram coletadas na refinaria antes do processo de dessalgação, ou seja, nenhuma operação que altera a distribuição do material particulado contido no petróleo havia sido realizada. A única certeza é a decantação das partículas mais pesadas, que é o processo natural que ocorre durante a permanência do petróleo nos tanques de armazenamento. Sendo assim, é possível ocorrer à presença de partículas menores suspensas. A sonicação utiliza energia das ondas sonoras (ultrasom) para acelerar a dissolução dos sólidos, rompendo as interações intermoleculares, dispersando homogeneamente as partículas suspensas. A avaliação do seu efeito nos espectros NIR foi o objetivo deste teste.

Como consequência da interação do ultra-som com a amostra ocorre o aquecimento da mesma. Contudo este aquecimento não influencia no resultado final.

O efeito da sonicação foi testado a duas temperaturas, 15 e 50°C, incidindo ultra-som durante intervalos diferentes de tempo (3, 10 e 20 minutos). As Figuras 39 a 41 apresentam os resultados.

FIGURA 39. Efeito da sonicação a 15°C nos espectros NIR

FIGURA 40. Efeito da sonicação a 50°C nos espectros NIR

Na temperatura de 15°C, observa-se o aparecimento de picos nas regiões 5000 – 5500 cm^{-1} e 7000 – 7500 cm^{-1} , que provavelmente são da água, pelo que a sonicação influenciaria com a dissolução das partículas suspensas. Excetuando estas faixas do espectro em estudo, observa-se que o efeito da sonicação não é significativo a diferentes temperaturas.

FIGURA 41. Efeito da sonicação a diferentes temperaturas nos espectros NIR

4.1.1.4. Análises da faixa espectral

Baseados nos estudos realizados da faixa espectral NIR para compostos de petróleo (Chung, 2000), iniciamos nosso estudo na faixa de $4500 - 8000 \text{ cm}^{-1}$, as quais foram divididas em quatro regiões espectrais para escolher aquelas ricas em informação química (transições eletrônicas fundamentais dos hidrocarbonetos na faixa NIR, item 4.1.1.1.) e que apresentem menor quantidade de ruído. Além disso, evidências tanto teóricas quanto experimentais indicam que a escolha das regiões espectrais pode melhorar significativamente a eficiência das técnicas de calibração.

A Figura 42 (a) são apresentados os espectros NIR de 15 amostras de petróleo de diferente densidade na faixa de $4500 - 8000 \text{ cm}^{-1}$ com sua respectiva derivada primeira, Figura 42(b). Pode-se observar que as intensidades das diferentes amostras são semelhantes e sobrepostas, apresentando informação química de relevância na região de $4500 - 7600 \text{ cm}^{-1}$. No gráfico também se pode apreciar que nas bandas principais da água (5405 e 7353 cm^{-1}) contem maior ruído espectral, como nos gráficos analisados anteriormente.

As quatro regiões a serem estudadas foram escolhidas baseando na intensidade do sinal e na literatura que classifica a região de combinações característica dos sobretons dos hidrocarbonetos e de melhor repetibilidade com efeito desprezível da temperatura para o petróleo (Hannisdal et al., 2005).

(a)

FIGURA 42.(a) Espectros NIR de uma amostra de petróleo 15 amostras de petróleo na faixa de 4500 – 8000 cm^{-1} . (b) Derivada primeira do espectro apresentado em (a).

As regiões espectrais selecionadas são:

- Faixa A: 4500 – 4700 cm^{-1}
- Faixa B: 5000 – 5600 cm^{-1}
- Faixa C: 5600 – 6100 cm^{-1}
- Faixa D: 6600 – 7600 cm^{-1}

Os resultados das faixas A e C são apresentados na Figura 43 (os gráficos das outras faixas são mostrados no apêndice). Observa-se que o gráfico 43(a) é uma região de boa repetibilidade. Esta região corresponde às combinações CH e C=C nos hidrocarbonetos. As faixas B e D não apresentam informação espectral significativa nem boa repetibilidade podendo ser atribuído a presença da água na amostra. O gráfico 43(b) é o que melhor representa informação espectral e repetibilidade. Esta região corresponde ao primeiro sobreton das ligações CH das vibrações fundamentais, assim como das misturas CH_3/CH_2 .

Em todos os gráficos da Figura 43 observa-se deslocamento da linha base, que foi corrigido através da derivada primeira (Figura 44).

FIGURA 43. Espectros NIR de uma amostra de petróleo a seis temperaturas diferentes em duas faixas espectrais. (a) $4500 - 4700 \text{ cm}^{-1}$ e (b) $5600 - 6100 \text{ cm}^{-1}$.

No gráfico 44 (a) pode-se observar pela derivada primeira que os espectros só apresentaram deslocamento da linha base. O gráfico 44 (b) apresenta picos definidos com maior absorbância e boa repetibilidade em todo seu comprimento.

FIGURA 44. Derivada primeira dos espectros NIR de uma amostra de petróleo a seis temperaturas diferentes em duas faixas espectrais. (a) 4500 – 4700 cm^{-1} e (b) 5600 – 6100 cm^{-1} .

Considerando estas observações optou-se por escolher as regiões A e C para os pré-tratamentos matemáticos iniciais.

4.1.1.5. Pré-tratamento dos espectros Off-line

Como primeiro passo foi realizado o alisamento (*smoothing*) dos espectros, para diminuir o ruído espectral, combinado com a derivada primeira, para eliminar o efeito do deslocamento da linha base. Com este objetivo procede-se a otimizar os parâmetros de maior influência no alisamento. O número do filtro da amplitude espectral (número de pontos utilizados para obter uma média) e

o grau do polinômio (polinômio que melhor correlaciona os pontos do espectro) são os parâmetros básicos a serem ajustados.

FIGURA 45. Efeito da variação dos pontos do filtro da amplitude espectral na derivada primeira de três espectros NIR de petróleos diferentes, com grau de polinômio fixo em 3.

(a) 5 pontos, (b) 15 pontos, (c) 25 pontos, (d) 35 pontos e (e) 45 pontos.

A Figura 45 apresenta os resultados obtidos na variação dos pontos do filtro da amplitude. Observa-se que conforme aumenta o número de pontos utilizados no filtro, o ruído diminui, mas temos a probabilidade de perda de informação (gráfico 45(e)). Se forem poucos pontos no filtro (gráficos 45(a) e 45(b)) o ruído espectral é maior. Os gráficos 45(c) e 45(d) não apresentam diferenças significativas.

De forma semelhante realizou-se o procedimento matemático para o polinômio de grau 4. O efeito resultante deste tratamento foi análogo ao do grau 3.

Com o objetivo de observar as diferenças existentes entre os polinômios de grau 3 e 4, e de 25 e 35 pontos do filtro da amplitude espectral, procedeu-se a realizar a derivada segunda dos espectros, pois esta oferece uma discriminação maior da diferença entre dados espectrais.

FIGURA 46. Derivada primeira de três espectros NIR com diferente grau no polinômio de alisamento (a) grau 3 e (b) grau 4

Na figura 46 podem-se observar os resultados obtidos na faixa de $5600 - 6100 \text{ cm}^{-1}$. O polinômio de grau 3 (gráfico 46(a)) mostra os dados com melhor alisamento, observando que para 35 pontos do filtro da amplitude existe uma leve perda de informação na faixa de $5850 - 5950 \text{ cm}^{-1}$. No polinômio de grau 4 (gráfico 46(b)) os espectros apresentam maior ruído, tanto para 25 como para 35 pontos.

Com este resultados podemos concluir que a melhor faixa de trabalho para a calibração é na união das duas faixas A e C, descritas inicialmente, e os melhores pré-tratamentos nesta faixa são: *smoothing* (filtro da amplitude espectral entre 25 e 35 com polinômio 3), seguido da primeira derivada terminando com uma centralização dos dados no espectro médio. Este pré-tratamento varia para cada temperatura SimDis, uma vez ingressadas as amostras na calibração.

Como foram utilizadas conjuntos de informação diferentes, teve-se o cuidado de não acentuar as diferenças na união com a derivada primeira, foi por isto que se optou por eliminar o pico resultante desta união depois de efetuada a derivada primeira. Estas informações foram utilizadas na previsão da destilação simulada. A figura 47 mostra o espectro final que foi utilizado na calibração.

FIGURA 47. Espectro NIR ingressado para realizar os modelos de calibração.

A figura 47 mostra os picos de maior informação química do petróleo: as bandas mais importantes estão na faixa de $5665 - 5900\text{ cm}^{-1}$, que correspondem ao primeiro sobreton das ligações C-H das vibrações fundamentais na faixa de $2800 - 3000\text{ cm}^{-1}$ e das misturas CH_3/CH_2 . Além disso, os picos de menor intensidade do segundo sobreton C-H e de suas combinações aparecem nas faixas de $8150 - 8700\text{ cm}^{-1}$ e $6950 - 7350\text{ cm}^{-1}$ respectivamente. Os aromáticos estão em 8750 cm^{-1} (segundo sobreton C-H), 6915 cm^{-1} , 7050 cm^{-1} (combinações C-H, 5950 cm^{-1}), e $4550 - 4650\text{ cm}^{-1}$ (combinações C-H, C=C) segundo Hannisdale *et al.* (2005).)

4.1.2. Espectros NIR no Looping de petróleo (on-line)

As análises em linha foram desenvolvidas para testar as variações de fatores como temperatura e vazão na medição de espectros NIR na corrente de petróleo.

Foram feitos testes de variação da vazão na faixa de $0.20 - 0.45\text{ m}^3/\text{h}$ (velocidade de escoamento), e variação de temperatura na faixa de $15 - 40^\circ\text{C}$. A Figura 48 representa o esquema da posição do sensor NIR no *loop* para a medição de espectros e o sentido do fluxo de petróleo.

FIGURA 48. Representação esquemática da medição espectral no *loop*

4.1.2.1. Testes de repetibilidade

Para avaliar a repetibilidade espectral no *loop*, conjuntos de seis espectros de uma amostra foram medidos a cada três minutos, utilizando como *background* o ar. A temperatura desejada das análises foi de 15°C , porém observou-se instabilidade no equipamento para se manter numa temperatura constante, principalmente em temperaturas baixas. Isto provocou uma oscilação da temperatura de trabalho entre 15 e 16°C . Cabe ressaltar que esta instabilidade está relacionada

com as condições ambientais do experimento, sendo menos favorável a temperaturas ambientes elevadas.

Os resultados são apresentados na Figura 49 para uma vazão de $0,30 \text{ m}^3/\text{h}$ (gráfico da derivada primeira no apêndice). Os resultados para outras vazões são similares e não serão apresentados neste trabalho. Como no caso dos espectros medidos fora do *loop*, que podem ser chamados de espectros fora de linha ou *off-line*, o principal efeito observado é o deslocamento de linha base que é corrigido com a derivada primeira. Observa-se uma relação sinal ruído levemente menor nas regiões entre $4500 - 5500 \text{ cm}^{-1}$ e $6200 - 8000 \text{ cm}^{-1}$ aproximadamente, se comparados esses espectros com aqueles medidos *off-line* (item 4.1.1.5).

FIGURA 49. Espectros NIR no *loop* (vazão = $0,30 \text{ m}^3/\text{h}$)

4.1.2.2. Efeito da variação da vazão

No transporte do petróleo na faixa em estudo (duto entre os tanques de armazenamento do petróleo e o processo de dessalgação) ocorrem pequenas variações na vazão do escoamento ocasionadas por variações da viscosidade ou densidade do petróleo devido à mudança da temperatura ($15 - 40^\circ\text{C}$) ou pela mudança do petróleo a ser refinado.

Para avaliar o efeito da vazão nos espectros NIR no *loop*, foram analisadas amostras de petróleo bruto para diferentes vazões que poderiam ter nessa regiãoa temperaturas. A Tabela 1 mostra as vazões utilizadas com suas respectivas velocidades de fluxo. As temperaturas foram: $15, 20, 30$ e 40°C .

As vazões foram: 0,20; 0,25; 0,30; 0,40 e 0,45 m³/h.

TABELA 1. Medidas do fluxo volumétrico do petróleo analisadas através dos espectros NIR.

Vazões (m ³ /h)	Velocidade de fluxo (m/min)
0,20	26,32
0,25	32,89
0,30	39,47
0,40	52,63
0,45	59,21

Neste item os resultados são mostrados segundo a distribuição de vazões para cada temperatura. Na Figura 50 apresentam-se os espectros a 15°C. Novamente, o deslocamento de linha base é o principal efeito observado pela variação da vazão no *loop*, sendo corrigido com a derivação, porém apresentando nestes espectros distorção nas faixas 5000 – 5500 cm⁻¹ e 7000 – 7500 cm⁻¹.

É importante ressaltar que nesta temperatura observa-se o deslocamento da linha base no sentido de maior absorbância. Porém, para as outras temperaturas analisadas observou-se o efeito contrário. Isto poderia ser causado pela maior dificuldade de estabilização à temperaturas baixas (principalmente 15°C).

FIGURA 50. Efeito da vazão nos espectros NIR no *loop* à 15°C

Na Figura 51 apresentam-se os resultados do efeito da vazão à 20°C. Observa-se o deslocamento da linha base no sentido de menor absorvância. Porém, independente disso, a derivada primeira dos espectros revela a similaridade entre os espectros medidos a diferentes vazões. Os resultados para as temperaturas 30 e 40°C são semelhantes aos mostrados nestas figuras, motivo pelo qual não são apresentados.

FIGURA 51. Efeito da vazão nos espectros NIR no *loop* a 20°C

Assim como no caso dos espectros fora de linha, calcularam-se os espectros residuais para o efeito da vazão. A Figura 52 apresenta os espectros residuais representativos para todas as possíveis combinações de diferenças. Um delta igual a 0,05 m³/h corresponde à diferença entre os espectros medidos a 0,20 e 0,25 m³/h, 0,25 e 0,30 m³/h, 0,40 e 0,45 m³/h.

FIGURA 52. Espectros NIR residuais referentes ao efeito da vazão no *loop*

Os espectros residuais revelam que o efeito da variação da vazão é quase constante em toda a faixa NIR. Para vazões médias ou elevadas o efeito pode ser considerado desprezível. Vazões pequenas podem influir negativamente na representação espectral.

4.1.2.3. *Efeito da variação da temperatura*

Da mesma forma que com o efeito da vazão, para avaliar o efeito da temperatura nos espectros NIR no *loop*, foram analisadas amostras de petróleo bruto para diferentes temperaturas e vazões. As temperaturas foram: 15, 20, 30 e 40 °C. As vazões foram: 0,20; 0,25; 0,30; 0,40 e 0,45 m³/h.

Neste item os resultados são mostrados segundo a distribuição de temperaturas para cada vazão. A Figura 53 apresenta os espectros à vazão constante de 0,30 m³/h. Os resultados para as demais vazões são similares e seguem o mesmo padrão e não serão apresentados aqui.

Observa-se que a temperatura tem o mesmo efeito de deslocamento de linha base que a vazão. Isto se confirma na Figuras 54, onde se apresenta os resultados totais do impacto da mudança de temperatura. Neste caso, observou-se um deslocamento no sentido de menor absorvância, sendo coerente com o dito no item 4.1.1.6. A instabilidade na temperatura dos espectros, possível causa das discrepâncias observadas, não impede que a derivada primeira represente a informação

espectral contida de forma adequada, dependendo da região espectral, como discutido anteriormente.

FIGURA 53. Efeito da temperatura nos espectros NIR no *loop* a 0,30 m³/h

FIGURA 54. Efeito total da temperatura nos espectros NIR no *loop*

Finalmente, calcularam-se os espectros residuais para o efeito da temperatura. A Figura 55 apresenta os espectros residuais representativos para todas as possíveis combinações. Um delta igual a 5°C corresponde à diferença entre os espectros medidos a 15 e 20°C. Como esperado pelas análises realizadas fora de linha, se observar que não existe mudança significativa nos espectros NIR na faixa em estudo (4500 – 6100 cm⁻¹). Calculando os residuais da derivada primeira dos espectros verifica-se a minimização das diferenças por deslocamento da linha

base observadas na Figura 55. Os pequenos ruídos observados nestes gráficos estão localizados nas bandas principais da água.

FIGURA 55. Espectros NIR residuais referentes ao efeito da temperatura no *loop*

4.1.2.4. *Efeito da posição do sensor*

Como foi apresentada na Figura 48 da representação esquemática da medição no *loop*, a fenda do sensor poderia ser colocado em diferentes posições em relação ao sentido do fluxo do petróleo, por esta razão foi estudado a influencia nos espectros NIR de possibilidade de mudança das posturas do sensor no sistema.

Nos resultados dos testes no *loop* já apresentados o sensor NIR estava posicionado segundo o ilustrado na Figura 48. Contudo, existem outras possibilidades de colocar o sensor no circuito para fazer a medição dos espectros e, possivelmente, observar diferenças entre elas.

Considerando A = direção do caminho óptico e B = direção do fluxo de petróleo, as diferentes posições do sensor na linha de petróleo podem ser representadas segundo a Figura 56, onde se quantifica cada posição através do ângulo entre A e B. A medição de espectros foi realizada a 15°C e vazão de 0,3 m³/h. A comparação entre os espectros é apresentada nas Figuras 57 e 58.

As figuras demonstram que não há ganho ou perda de informação se utilizada quaisquer das posições testadas. O deslocamento de linha base, como em todos os ensaios realizados, é o efeito observado (corrigido na primeira derivada).

FIGURA 56. Possíveis posições do sensor NIR no *loop*

FIGURA 57. Espectros NIR com diferente posição do sensor

FIGURA 58. Derivada primeira dos espectros NIR com diferente posição do sensor

4.1.3. Comparação de espectros on-line e off-line

Os testes realizados neste trabalho visam determinar a metodologia adequada através da qual a medição de espectros NIR em linha seja possível. Com as informações disponíveis, pode-se fazer

uma comparação direta entre os resultados obtidos inicialmente, *off-line* e os obtidos no circuito fechado, *on-line*. A comparação pode ser dividida em três classes diferentes:

Comparação Tipo I. Comparação de espectros medidos à mesma temperatura (15°C) - *off-line* versus *on-line* (réplicas medidas com vazão igual a 0,30 m³/h). Os resultados são apresentados na Figura 59. Obtêm-se resultados similares para as outras vazões analisadas.

Comparação Tipo II. Comparação de espectros medidos à mesma temperatura (15°C) - *off-line* versus *on-line* (vazões diferentes). Os resultados são apresentados na Figura 60.

Comparação Tipo III. Comparação de espectros *off-line* (15°C) versus espectros *on-line* medidos à temperaturas diferentes para uma vazão igual a 0,30 m³/h. Os resultados são apresentados na Figura 61. Obtêm-se resultados similares para as outras vazões analisadas.

FIGURA 59. Espectros NIR *on-line* versus *off-line* (comparação tipo I)

FIGURA 60. Espectros NIR *on-line* versus *off-line* (comparação tipo II)

FIGURA 61. Espectros NIR *on-line* versus *off-line* (comparação tipo III)

Observa-se claramente nas Figuras 59 – 61 que tanto os espectros off-line quanto on-line correspondentes a uma mesma amostra representam, como é desejada, a mesma informação espectral nos testes realizados em condições semelhantes (repetibilidade, tratamento térmico etc.).

4.1.4. Espectros de Fluorescência

Para as medidas de fluorescência em estado estacionário, de amostras de petróleo cru no laboratório, devemos condicionar os parâmetros a serem utilizados. O recipiente de amostragem no fluorímetro é um fator importante a ser analisado. Estes recipientes dependem da amostra a ser analisada. Geralmente o petróleo cru é um fluido preto altamente viscoso e com altocoefficiente de absorção no visível. Este fenômeno conhecido como “efeito de filtro interno” significa que a luz não pode penetrar profundamente na amostra a menos que a concentração seja reduzida, isso pode ser conseguido através da diluição da amostra com um hidrocarboneto alifático. Ciclohexano ou ciclopentano são comumente utilizados nestes casos. A diluição não só modifica o “efeito de filtro interno”, mas também as propriedades espectroscópicas da amostra devido à mudança da concentração dos componentes (seja por diluição ou precipitação). Como o objetivo último de nosso trabalho é o desenvolvimento de um sistema online em tempo real, a operação de diluição está eliminada. Então, devemos buscar a melhor configuração possível para minimizar o efeito de filtro interno e obter um espectro de fluorescência de qualidade. A Figura

62 apresenta os resultados dos espectros coletados de uma mesma amostra com λ_{exc} constante em 285 nm, variando a configuração do recipiente de amostragem. A Figura 62, caso (a) mostra o recipiente convencional de fluorescência (cubeta quadrada de 1 cm x 1 cm) com petróleo diluído. O ponto ótimo de excitação se encontra no ponto médio da cubeta e a radiação incidente (excitação) deve atravessar, desta forma, 0,5 cm de amostra, chegar com suficiente intensidade e provocar uma excitação eficaz das moléculas, com a finalidade de obter uma emissão suficientemente intensa para ser registrada. Da mesma forma, a radiação emitida pelas moléculas no estado excitado deve atravessar novamente 0,5 cm de dissolução altamente adsorvente até chegar ao detector, com uma possível alteração pelos processos de auto-absorção.

Os casos (b) e (c) apresentam as duas configurações típicas de recipientes triangulares, que são utilizadas para minimizar os problemas da falta de excitação ou auto-absorção. Este tipo de configuração permite uma excitação direta, já que a radiação incidente atinge diretamente o ponto médio da cubeta sem necessidade de passar através da solução com perda consequente de intensidade. Na configuração do caso (c) foi utilizada a metodologia “front surface” ou superfície frontal de análise, que comumente é utilizada para sólidos. A amostra de petróleo foi colocada em um recipiente de 1 mm de espessura e a superfície da mesma foi analisada. Para evitar o problema de saturação, a superfície foi ligeiramente inclinada desviando a maior parte da radiação refletida e evitando a saturação do detector.

FIGURA 62. Espectro convencional do petróleo a $\lambda_{\text{exc}} = 285$ nm. (a) amostra em cubeta convencional; (b) amostra em cubeta com inclinação de 45° (c) amostra em cubeta de superfície frontal do recipiente

Com a finalidade de determinar a importância da auto absorção, nas análises de fluorescência, uma amostra de petróleo cru (1:525) foi diluída em ciclohexano. A Figura 63 apresenta os espectros dessa amostra analisada com duas técnicas: através de um recipiente de superfície frontal (curva sólida) e através de uma cubeta de geometria tradicional de 90°. Ambos espectros foram normalizados para comparação. A razão sinal/ruído do espectro de superfície frontal é muito melhor que o da configuração convencional. A redução drástica do sinal não é o único efeito. Como podemos observar, o máximo do último espectro é deslocado devido à reabsorção de comprimentos de onda curtos (maior energia) emitidos pela amostra. Empregando a técnica de superfície frontal o problema de baixo sinal/ruído é resolvido e o efeito de filtro interno minimizado. Efeitos similares têm sido observados por Ryder (2004) comparando scans de EFS de uma amostra de petróleo medidos com a geometria de 90° tradicional e o recipiente de superfície frontal.

FIGURA 63. Espectro de fluorescência normalizado diluído (1:525). Curva sólida em um recipiente de superfície frontal. Curva sublinhada recipiente a 90°. $\lambda_{\text{excitação}}$ 337 nm.

4.1.4.1. *Espectros de Fluorescência convencional por emissão(EF)*

Os espectros de emissão convencional em estado estacionário são obtidos utilizando um comprimento de onda fixo de excitação de 337 nm. Como foi dito anteriormente (item 2.4.), na espectroscopia de fluorescência a amostra é excitada por uma radiação eletromagnética de um determinado comprimento de onda (UV-vis), fazendo as moléculas absorventes irem para um

estado excitado e retornarem ao estado fundamental emitindo outra radiação, a qual é registrada. Geralmente o comprimento de onda de excitação é fixado onde o cromóforo de interesse tem o maior coeficiente de absorção. O comprimento de onda recomendado para o petróleo gira em torno de 254 nm, admitindo a excitação dos compostos aromáticos mais leves (Filippova, E. M. et al., 1993). O espectro total é medido (300 – 800 nm) e a intensidade da emissão a diferentes comprimentos de onda é obtida. Este espectro é chamado de espectro de emissão de fluorescência.

No caso do petróleo, amostra complexa com presença de muitos cromóforos distintos, observa-se a sobreposição das bandas de emissão no espectro. Esta sobreposição dos sinais não permite estabelecer bandas de emissão de compostos específicos presentes na amostra (Figura 64). Porém, se observa uma clara correlação entre a intensidade e localização do máximo de emissão e do grau API. Em geral, os petróleos crus leves apresentam bandas de emissão de fluorescência mais intensas do que os petróleos pesados.

FIGURA 64. Espectro de emissão de fluorescência convencional de amostras de petróleo cru com diferentes densidades API ($\lambda_{\text{excitação}}$ 370 nm)

Esta diferença de comportamento é devido à contribuição dos processos de desativação e transferência de energia entre os distintos fluoróforos presentes na amostras. Quando uma

molécula orgânica excitada emite radiação eletromagnética, como no caso da fluorescência, parte desta radiação pode ser reabsorvida por outras moléculas presentes na mistura com o resultado de um aumento da emissão em comprimentos de onda mais longos. Além disso, uma variedade de outros processos físicos e químicos pode acelerar a desativação de um estado excitado. Esses processos incluem reações no estado excitado, formação de complexos e colisão “quenching” por espécies tais como o oxigênio ou íons metálicos. Em petróleos crus pesados, com uma densidade mais elevada, os processos de “quenching” são mais pronunciados, o que se traduz em uma redução da intensidade da fluorescência (Figura 64).

Normalizando estes espectros podemos ver como o máximo de emissão é deslocado até comprimentos de onda mais altos à medida que o grau API aumenta (Figura 65). Este deslocamento é uma forma de provar a existência de fenômenos de transferência de energia dentro das amostras. A molécula excitada transmite energia à outra molécula, o qual implica uma perda de energia total. A molécula receptora passa a um estado excitado e pode emitir, mas essa emissão ocorrerá em longitudes de onda mais altas. Desta forma o deslocamento será mais acentuado quanto mais fenômenos de transferência aconteçam dentro da amostra.

FIGURA 65. Espectros normalizados de fluorescência de amostras de petróleo com diferentes graus API ($\lambda_{\text{excitação}}$ 370 nm)

4.1.4.2. Espectros de Fluorescência Total (EFT)

Como foi descrito no item (3.1.3) da metodologia experimental, a natureza da técnica de fluorescência permite obter vários tipos de sinais tridimensionais, os quais contêm informação distinta. Assim, podemos variar tanto a longitude de onda de excitação quanto à longitude de onda de emissão, conseguindo como resposta uma superfície onde a intensidade de fluorescência é representada pela fusão destes dois parâmetros. Esta é a metodologia de “Total ScanFluorescence Spectrum” ou varredura total do espectro de fluorescência.

Os espectros de duas amostras analisadas por fluorescência total aparecem nas Figuras 66, 67 e 68. De maneira geral pode-se observar que os petróleos em estudo apresentam um máximo de emissão entre 450 e 500 nm quando a amostra é excitada entre 250 e 300 nm. Este máximo de emissão corresponde com o observado nos espectros de emissão registrados. Por sua vez, o mapa de excitação apresenta uma estrutura com grande número de bandas distribuídas ao longo de todo o espectro.

Assim, petróleos pesados apresentam o máximo de emissão a comprimentos de onda maiores, devido aos fenômenos de transferência de energia (item 4.1.4.1) como se podem observar na Figura 66. Cabe destacar a grande diferença de intensidade de emissão observada para petróleo pesados e leves (Figuras 67 e 68). Todas essas informações levam a pensar que os modelos desenvolvidos baseados no sinal tridimensional podem prever melhor que um modelo baseado no espectro de emissão típico, já que contem maior informação da amostra em estudo.

FIGURA 66. Gráficos de contorno de duas amostras de petróleo estudado por fluorescência total.

Mas o espectro de fluorescência apresenta algumas inconveniências. Como foi dito, se mantém fixo um intervalo de excitação e outro de emissão. Por isso, existe um ponto a partir do qual a longitude de onda de excitação é maior que a de emissão e, por conseguinte a amostra não emite neste intervalo. No mapa de contorno de duas amostras que mostra a Figura 66, aparece como uma zona branca sem informação (canto direito inferior). Também há um ponto onde as longitudes de onda coincidem e, portanto, é registrada a radiação proveniente da lâmpada que é refletida na direção do detector. Isto é observado como uma diagonal sobre o mapa. As outras duas diagonais correspondem aos harmônicos da longitude de onda de excitação. Estas diagonais apresentam uma intensidade alta, já que é a proveniente da radiação direta da lâmpada, que é uma desvantagem para o posterior desenvolvimento do modelo matemático, porque a maior parte da informação utilizada vem da reflexão da radiação incidente e não das medidas das propriedades espectroscópicas da amostra. Com um tratamento matemático do sinal prévio, a modelagem, pode eliminar essas regiões sem informação ou com ruído, embora este seja um procedimento trabalhoso. A Figura 66 apresenta os mapas de contorno de duas amostras sem pré-tratamento. As Figuras 67 e 68 mostram o espectro de duas amostras depois do pré-tratamento do sinal.

FIGURA 67. Espectros de fluorescência Total de uma amostra de petróleo cru – API 32.98

(a) Diagrama topográfico em 3D; (b) Mapa de contorno.

FIGURA 68. Espectros de fluorescência Total de uma amostra de petróleo cru – API 25.13

(a) Diagrama topográfico 3D; (b) Mapa de contorno

4.1.4.3. Espectros de Fluorescência Sincronizada (EFS)

Seguindo a metodologia experimental (item 3.1.3) na fluorescência sincronizada os dois monocromadores se encontram em movimento ao mesmo tempo. Assim uma faixa de longitude de onda é fixa para a excitação e uma defasagem com respeito a essa primeira é determinada para a emissão. Uma vez registrado o espectro de fluorescência sincronizada, a defasagem entre excitação e emissão é variada e se registra um novo espectro. Como resultado, uma superfície de resposta é obtida, com longitude de excitação em um eixo e a defasagem de longitude de emissão com respeito a de excitação no outro eixo (Figura 69).

FIGURA 69. Espectros de fluorescência total sincronizada de duas amostras de petróleo
(a) API = 32.23; (b) API = 29.34

Como se pode observar na Figura 69, o sinal obtido aporta uma importante informação espectral, e não apresentam os inconvenientes da fluorescência total (item 4.1.4.2): zonas brancas (porque a longitude de onda de excitação é sempre maior que a de emissão); e as diagonais procedentes das lâmpadas e aos harmônicos das mesmas, já que em nenhum momento a defasagem entre os monocromadores é zero ou igual a longitude de onda de excitação, o qual resultaria na diagonal de excitação dos harmônicos. Estas vantagens diminuem o tratamento matemático dos espectros antes da calibração propriamente dita.

4.1.4.4. *Espectros de Fluorescência Resolvida no Tempo (EFRT)*

Para determinar-se o potencial da fluorescência resolvida no tempo para a caracterização e classificação de petróleos, experimentos prévios de medida dos tempos de vida de diversos petróleos foram planejados. Para isto, foi utilizado um equipamento SPC (Single Photon Counting) com uma longitude de excitação de 370 nm e registrando a emissão a 475nm até obter 5000 contagens como máximo.

FIGURA 70. Decaimento da emissão de duas amostras de petróleo de diferentes densidades, excitado a 371 nm e registrando a emissão a 475 nm. Curva preta, API 33.5; Curva cinza, API 25.1.

A Figura 70 mostra o comportamento de duas amostras de petróleo de densidades diferentes. O petróleo mais pesado (curva cinza) apresenta um tempo de vida mais curto e a intensidade de fluorescência decai mais rapidamente ao longo do tempo. A intensidade do petróleo mais leve (curva preta) decai mais lentamente, o que significa que as espécies emissoras em estado excitado têm um tempo de vida maior. Este resultado revela o potencial da fluorescência resolvida no tempo para a caracterização e classificação de petróleos.

A diferença entre os tempos de vida das diversas espécies presentes em uma amostra permite desenvolver uma nova estratégia com a finalidade de evitar a já mencionada sobreposição do sinal. Espécies com emissão na mesma região do espectro, mas com diferentes tempos de vida, podem ser diferenciadas utilizando técnicas com resolução temporal. Empregando um comprimento de onda de excitação fixa e registrando decaimentos a distintos comprimentos de emissão vamos obter um sinal tridimensional no qual a intensidade de emissão será representada em função da longitude de onda de emissão em nanômetros e o tempo em nano segundo. Esta técnica é conhecida como fluorescência resolvida no tempo. Evidentemente a instrumentação

necessária para adquirir um sinal deste tipo é muito mais complexa e cara que um fluorímetro padrão. Do ponto de vista tecnológico, a diferença principal é a necessidade de uma fonte de excitação pulsada. Atualmente, com o rápido desenvolvimento dos diodos LED (light emission diode), encontram-se no mercado uma ampla gama de fontes de emissão pulsada monocromática a um preço bastante reduzido, permitindo introduzir a fluorescência resolvida no tempo no grupo de técnicas com possível aplicação industrial.

FIGURA 71. Espectro de fluorescência resolvida no tempo de dois petróleos de diferente densidade API. (a) API = 32.98; (b) API = 25.13

A Figura 71 apresenta dois mapas de fluorescência resolvida no tempo para dois petróleos de diferente densidade. Uma vez mais as diferenças entre as duas respostas são evidentes. Como esperado, o petróleo mais pesado mostra uma intensidade menor que a do petróleo mais leve. Também é observado que enquanto no petróleo leve o máximo encontra-se a uma longitude de onda próxima a 520 nm, no petróleo mais pesado o máximo, de menor intensidade, é deslocado a longitudes de onda maiores entre 580 – 600 nm. Este resultado é uma evidência a mais dos fenômenos de transferência de energia que são dominantes nos petróleos pesados. Pode-se

apreciar também que o tempo de vida das espécies emissoras é maior para petróleos leves (30 ns) de que para petróleos pesados (20ns). No entanto, além da informação de intensidade e deslocamento do máximo de fluorescência, de forma similar às obtidas com técnicas de estado estacionário, esta técnica nos proporciona uma variável temporal. É de esperar uma melhor caracterização e classificação de petróleos uma vez aplicada os métodos matemáticos oportunos nestes dados experimentais.

4.1.5. Espectros de Massa – MALDI TOF

A base de dados está composta por 30 amostras de petróleo dentro de uma faixa de densidade API de 24,46 – 34,18. Inicialmente foi realizada uma análise espectral para determinar a faixa de coleta dos espectros. A maioria de picos significativos das amostras esteve entre 100 a 1200 Da sendo a faixa escolhida para as análises.

4.1.5.1. Influencia da matriz

Em seguida foi realizada uma análise da influência da matriz nos espectros. A matriz tem como função separar as moléculas do analito para prevenir interações moleculares (ou iônicas) analito – analito durante o processo de ionização. O papel chave da matriz é de absorver a radiação, para proteger o analito dos danos da radiação. Mas a matriz selecionada não só têm que ter boa absorção da energia de ionização, é muito importante que suas características de solubilidade sejam semelhantes as do analito, sendo MALDI uma técnica de ionização suave. Sendo assim que os atributos desejáveis da matriz são:

- Que as moléculas da matriz devem ter alta absorvidade para a radiação laser, e
- A matriz deve ser capaz de formar um solido cristalino fino com o analito.

Baseado nestes critérios foi escolhido como matriz de análises o 1,8,9 –Anthracenetriol, com massa molar de 226,23 Da. Mas a massa molar da matriz encontra-se na faixa de analises do petróleo pelo que inicialmente foi considerado realizar a subtração matemática do espectro da

matriz do espectro da amostra, mas análises posteriores baseadas na literatura recente (Ancheyta J. et al. 2009) demonstraram que o MALDI TOF é capaz de ler as amostras do petróleo e dos asfaltenos sem a presença da matriz. A Figura 72 apresenta os espectros de uma amostra de petróleo obtida com matriz (a) e a outra sem matriz (b). Observamos que os espectros apresentam os mesmos picos com matriz e sem ela, variando a intensidade dos picos em cada caso. A intensidade do espectro MALDI da amostra analisada com matriz é maior enquanto mais homogênea e refinada seja a morfologia da formação de cristais dentro da matriz. Neste caso a amostra de petróleo sem matriz apresenta maior intensidade que o espectro MALDI com matriz na faixa menor a 1000 Da, confirmando que a intensidade dos picos no espectro não se vem afetadas significativamente com a matriz.

FIGURA 72. Espectros de massa de uma amostra de petróleo (a) Com matriz de 1,8,9 – *Anthracenetriol* (b) Sem matriz

4.1.5.2. Testes de repetibilidade

Para determinar a repetibilidade espectral, começamos a analisar os espectros de duas amostras de petróleo primeiro em diferentes pontos da placa de amostragem e seguidamente em dias diferentes. Como a repetibilidade obtida foi aceitável nos dois casos, foi realizada a análise da repetibilidade do espectro em meses diferentes. Realizou-se o estudo da repetibilidade em três meses consecutivos, para duas amostras de petróleo, obtendo-se resultados satisfatórios. Os

resultados são apresentados na Figura 73. Pode-se observar graficamente que só existe diferença na intensidade dos picos, mas não na distribuição de massa das mesmas. A mesma tendência foi apresentada para a outra amostra analisada.

FIGURA 73. Espectro de massa de uma amostra de petróleo analisada em diferentes meses (a) Março; (b) Abril e (c) Maio.

4.1.5.3. Correlação entre os espectros de massa e as propriedades físicas do petróleo

Foram comparados os espectros de massa do petróleo com seu respectivo espectro de asfalto, com a finalidade de obter a distribuição mássica de cada um deles e determinar suas diferenças espectrais. Os resultados dos espectros MALDI obtidos para cada amostra de petróleo e de seu respectivo asfalto foram analisadas por triplicata. O grupo analisado foi de 30 amostras. A Figura 74 apresenta o espectro de uma amostra de petróleo e de seu asfalto analisada na faixa de 100 – 1000 Da. Pode-se observar que o espectro do petróleo contém maior quantidade de picos na sua distribuição espectral, confirmando-se uma boa discriminação espectral dos espectros de massa. Cabe ressaltar que era esperada uma maior quantidade de picos de baixa massa molecular (100 – 500 Da) no espectro de petróleo, acontecendo o efeito contrário.

FIGURA 74. Espectro de massa pela técnica MALDI TOF (a) amostra de petróleo (b) respectivo asfalteno da amostra de petróleo.

Seguidamenteprocurou-se a relação correspondente entre os espectros de massa e as propriedades físicas convencionais do petróleo. MALDI TOF determina massas molares de macromoléculas, pelo que utilizamos osasfaltenos (composto mais pesado do petróleo) para as análises iniciais através desta técnica.

Foi trabalhado um grupo de 30 amostras, sendo obtidosanálises de viscosidade a 40C, porcentagem de asfaltenos, densidade API e SimDis, como propriedades físicas convencionais. Como os valores da densidade API das amostras analisadas são muito próximos, dificultando a discriminação das amostras, foi utilizado a porcentagem de asfaltenos, viscosidade e SimDis como propriedades físicas a serem correlacionadas.

Antes de iniciar as correlações dos espectros MALDI, as intensidades espectrais foram normalizadas com a finalidade dehomogeneizar a relação das intensidades relativas dos espectros.

Seguidamente foi realizado o histograma do número de picos de cada amostra para classificar estes por faixas espectrais. As faixas mássicas utilizadas na classificação foram: 100 – 200; 200 – 300; 300 – 400; 400 – 500; 500 – 600; 600 – 700; 700 – 800; 800 – 900; 900 – 1000; 1000 – 1100; 1100 – 1200; 1200 – 1300; 1300 – 1400 e 1400 – 1500 m/z. A Figura 75 e 76 apresentam a distribuição de picos de duas amostras de asfaltenosa 2% e 4% respectivamente, com diferentes viscosidades. Observamos que a distribuição de picos de massa alta aumenta com a viscosidade. Esta tendência é apresentada na maioria das amostras agrupadas por percentagens de asfaltenos, menos com 6%. Neste caso (Figura 77) as viscosidades das amostras escolhidas para o estudo apresentam viscosidades muito próximas, pelo que não podemos ter uma análise conclusiva de este grupo de dados.

O histograma de todas as amostras de asfaltenos é apresentado no apêndice.

FIGURA 75. Classificação de picos de duas amostras de asfaltenos (2%) através de histogramas.

a) p356, viscosidade (40°C) = 8,2316cSt; b) p171, viscosidade (40°C) = 16,0337 cSt

FIGURA 76. Classificação de picos de duas amostras de asfaltenos (4%) através de histogramas.

a) p237, viscosidade (40°C) = 17,4637 cSt; b) p197, viscosidade (40°C) = 18,2147cSt

FIGURA 77. Classificação de picos de três amostras de asfaltenos (6%) através de histogramas. a) p221, viscosidade (40°C) = 22,1730cSt; b) p194, viscosidade (40°C) = 22,3360cSt, c) p162, viscosidade (40°C) = 22,788cSt

4.2. Modelagem Matemática

4.2.1. Modelos com Viscosidade, API e frações SARA

A base de dados estava composta por 50 amostras de petróleo bruto. Este conjunto foi utilizado para construir o modelo (conjunto de calibração). Foram coletadas outras 5 amostras, para aplicar o modelo inicialmente construído e testar a sua performance (conjunto de previsão). O procedimento descrito acima foi utilizado na modelagem da viscosidade e da densidade. No caso da análise SARA, foram analisadas 22 amostras, na qual todas elas foram utilizadas como conjunto de calibração. Os espectros NIR foram medidos na faixa de 4500 a 6100 cm^{-1} .

Modelos NIR

Antes da construção dos modelos, foi realizado o mesmo pré-tratamento espectral (centralização, alisamento e derivada primeira) para todas as técnicas (item 4.1.1.9). Todos os algoritmos computacionais utilizados foram implementados em Matlab. Os modelos foram construídos pela técnica PLS e a validação foi realizada pela técnica de validação cruzada (modo

leaveone out) através da qual se determinam o número de fatores a utilizar no modelo, ou seja, determina a complexidade do mesmo.

Modelos de fluorescência

As mesmas amostras utilizadas para a calibração com os espectros NIR foram utilizados para os espectros de fluorescência (Emissão, TF, SF e TRF). Os parâmetros da coleta para cada técnica foi especificado na metodologia experimental (item 3.2.1).

Os espectros de fluorescência (TF, SF e TRF) foram inicialmente desdobrados de sua forma matricial (tridimensional) para vetor (bidimensional). A Figura 78 mostra o espectro de fluorescência sincronizada de uma amostra de petróleo antes e depois do desdobramento. Esta técnica é uma das recomendadas pela bibliografia para o tratamento de espectros tridimensionais (Lopez et al. 2008) embora os últimos anos se estejam utilizando com maior frequência técnicas de correlações matemáticas com os espectros tridimensionais originais (por exemplo o PARAFAC).

Depois de convertidos os espectros, são tratados da mesma forma que os espectros NIR, com os pré-tratamentos convencionais descritos.

FIGURA 78. Espectro de fluorescência sincronizada (a) espectro original; (b) espectro desdobrado

Resultados da Modelagem

Os resultados são apresentados nas Tabelas 2 e 3, os quais foram obtidos utilizando o número de fatores determinados pela validação do modelo.

TABELA 2. Comparação da estatística R^2 para os modelos desenvolvidos

	Viscosidade	API	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos
NIR	0.941	0.948	0,74	0,52	0,47	0,88
SF	0.973	0.972	0,98	0,81	0,89	0,79
TRF	0.997	0.894	0,99	0,88	0,94	0,99

TABELA 3. Comparação do erro de previsão (RMSEP) para a viscosidade e API

	Viscosidade	API
NIR	1.3311	0.2074
SF	1.0782	0.3665
TRF	0.68151	0.9999

Na modelagem para previsão propriedade do petróleo, viscosidade, a espectroscopia FTR apresentou os melhores resultados, com exceção no API. O valor superior de R^2 no modelo TRF revela um bom ajuste na calibração; contudo, a capacidade de previsão no API é inferior à apresentada no modelo NIR e SF, conforme a Tabela 3. Isto é representado na Figura 79, onde pode ser observado também que o NIR permite uma modelagem adequada através da boa definição dos limites de construção do modelo para evitar o sobre ajuste do mesmo.

Na modelagem para previsão propriedade do petróleo, densidade API, o TRF também apresentou os melhores resultados (na calibração e previsão). Embora o erro de previsão nas três técnicas espectroscópicas tenha sido pequeno.

FIGURA 79. (a) Comparação dos erros de calibração e previsão e (b) Comparação dos valores medidos (pontos pretos) versus previstos (pontos vermelhos) para a viscosidade no modelo NIR

Na modelagem para previsão das propriedades composicionais do petróleo (análise SARA), dois aspectos limitaram a abrangência do estudo: o primeiro, a baixa repetibilidade da análise experimental associada à dificuldade da sua execução (ASTM D4124) e, o segundo, o número reduzido de amostras disponíveis que tornou difícil avaliar a capacidade da previsão dos modelos. Entretanto, os resultados obtidos revelam de forma geral que a calibração pode apresentar bons resultados (conforme a Tabela 3), ressaltando o fato que as técnicas de fluorescência, SF e TRF, apresentam erros menores que a espectroscopia NIR. Esta tendência é ilustrada na Figura 80, para o caso dos saturados.

FIGURA 80. Comparação dos erros de calibração na modelagem do conteúdo de Saturados (% peso) nas amostras de petróleo bruto

A melhor performance das técnicas de fluorescência em relação ao NIR observou-se também (além do caso dos saturados) nas frações de aromáticos e resinas. Experimentalmente, estas três frações são determinadas através da cromatografia líquida na análise SARA. Na Figura 81 apresentam-se os resultados da calibração para o caso dos saturados comparando as três técnicas espectroscópicas. Para os asfaltenos, cuja determinação depende simplesmente do processo de decantação após reação com n-pentano, a validação do modelo indica a espectroscopia NIR como a que melhor representa o conjunto modelado. Isto é ilustrado na Figura 82. O valor alto de R^2 para TRF pode ser devido ao sobre ajuste do modelo, o que poderia ser melhor avaliado com um conjunto de calibração maior.

FIGURA 81. Comparação da performance de calibração das espectroscopias NIR e de fluorescência na modelagem do conteúdo de Saturados (% peso)

FIGURA 82. Comparação da performance de calibração das espectroscopias NIR e de fluorescência na modelagem do conteúdo de Asfaltenos (% peso)

Finalmente, deve-se ressaltar o fato de que os espectros de fluorescência medidos, os quais são dados tridimensionais, foram reduzidos em duas dimensões para serem aplicadas as técnicas quimiométricas bidimensionais utilizadas, no caso do NIR. Trabalhos reportados na literatura (Leurgans e Ross, 1992; Christensen, J. et al. 2005; Niazi, A. e Yazdanipour, A. 2007) propõem a aplicação de outras técnicas de calibração no caso da fluorescência, de maneira multilinear, com o objetivo de preservar a natureza original dos dados.

4.2.2. Modelos NIR com SimDis

Dados SimDis

Para as curvas SimDis foi realizado uma análise de repetibilidade de todas as amostras. Algumas amostras foram realizadas em datas diferentes. Cada amostra foi analisada mais de uma vez para verificar a sua repetibilidade. Desta forma há amostras com 5 curvas SimDis, por exemplo, analisadas em datas diferentes. A repetibilidade foi analisada conforme ao ASTM D 7169/05.

Só as amostras dentro do desvio aceito pela norma foram colocadas dentro do modelo de calibração. A Tabela 4 mostra todas as análises cromatográficas de uma amostra e o procedimento para ser avaliada. A amostra p226 foi analisada em duas datas diferentes 11 e 23 de Fevereiro do 2010, sendo realizadas 3 análises, como mostra a tabela. As três curvas estão dentro da repetibilidade que o método exige, sendo arbitrariamente escolhida a p226 B como informação a ser introduzidas no modelo.

TABELA 4.Repetibilidade da amostra p226.

Data de análises	11-Feb-10, 19:33:42	23-Feb-10, 13:53:37	23-Feb-10, 12:44:37
Desvio Padrão ASTM (°C)	P 226 A	P 226 B	P 226 C
0.55	71.7049	72.3576	72.4014
1.40	102.0589	104.1559	103.9723
1.30	148.7375	150.6658	149.6691
1.90	192.0834	193.7275	192.5614
2.60	230.0282	231.7617	229.9538
2.90	262.2801	263.2634	261.7384
3.00	293.1489	293.8294	292.1018
3.30	320.7117	322.1222	318.9441
3.50	352.6141	353.7515	350.9231
4.30	383.5266	384.5658	380.8954
4.70	414.7781	415.5686	411.9125
5.30	441.6328	442.0883	438.5937
6.40	467.9400	468.2844	463.9250
7.20	499.4670	499.4531	493.8725
8.60	534.3803	533.8154	527.0984
9.40	573.1176	571.8998	564.2772
11.60	614.1243	612.4363	603.5497
16.70	657.2107	654.7921	644.8627

Modelagem

A base de dados utilizada na modelagem é composta por 39 amostras de petróleo bruto. Este conjunto foi utilizado para construir o modelo (conjunto de calibração). Foram coletadas outras 6 amostras, para aplicar o modelo inicialmente construído e testar a sua performance (conjunto de previsão).

Para a construção do modelo de calibração foram consideradas três etapas: o pré tratamento espectral (item 3.2.1), a construção propriamente dita e a validação do modelo. Para cada etapa existem diversas técnicas quimiométricas, para as quais foram utilizados os algoritmos do toolbox PLS 5.2 do Matlab v7.4. (R2007).

Quanto à segunda etapa, foi utilizado o PLS (mínimos quadrados parciais) como técnica de calibração, segundo o método NIPALS. As principais referências para a construção dos modelos do algoritmo PLS ortogonal (que fornece componentes principais ortogonais entre si) para uma variável dependente “y”, foram Martens e Naes (1989), Geladi et al. (1986), Haaland e Thomas (1988), Projeto de tese de doutorado Francisco Falla (2006) e Pantoja, P. A. et al.(2009). Quanto à terceira etapa, foram utilizadas amostras independentes do modelo de calibração para testar o modelo construído.

O PLS é uma técnica de calibração linear que tem a vantagem de considerar a informação em Y para a construção dos modelos, o que permite representar melhor a informação contida nos espectros NIR em relação às propriedades físicas analisadas (Temperaturas SimDis). Foram modeladas 17 temperaturas SimDis entre 125 e 675°C.

Na figura 83 é apresentado o gráfico dos erros de calibração de uma temperatura do modelo. Este gráfico é uma das ferramentas que nos ajudam a decidir o número de variáveis latentes do

modelo de calibração, para evitar o sobreajuste. Para o presente modelo foram usadas 4 variáveis latentes (LVs).

FIGURA 83. Erro de calibração do modelo a $T = 150^{\circ}\text{C}$

Para avaliar a performance dos modelos construídos foram calculados os erros de calibração (Equação 3) e erros de previsão (Equação 1). Estes resultados são apresentados na Tabela 5, os quais foram obtidos utilizando as variáveis latentes correspondentes a cada modelo.

TABELA 5. Erros de avaliação do modelo.

T (°C)	LV	R2	RMSECV	RMSEP	RMSEC
125	3	0.677	0.32357	0.22735	0.15147
150	6	0.674	0.6125	0.1936	0.2955
175	10	0.931	0.8892	0.4430	0.1787
200	10	0.931	1.0724	0.6366	0.2151
225	8	0.889	1.1029	0.6321	0.3857
250	8	0.891	1.3350	0.7470	0.4572
300	8	0.898	2.0538	1.3079	0.5593
325	4	0.629	2.2386	0.9549	1.4771
350	9	0.929	2.1574	0.8838	0.6453
400	8	0.896	2.8387	1.3251	0.8575

425	8	0.898	2.9419	1.2631	0.8816
450	13	0.952	3.2215	1.5855	0.4448
500	5	0.729	2.8101	1.5218	1.5339
550	4	0.783	3.1125	2.7594	1.2480
600	10	0.8340	3.0542	4.1047	0.6224
650	9	0.8000	3.4169	4.8331	0.8925
675	6	0.7040	3.9361	4.7146	1.8115

A figura 84 apresenta a linearidade dos valores calculados e experimentais do modelo a algumas temperaturas. Podemos observar que o gráfico apresenta uma boa correlação entre os dados medidos e previstos ($R^2 \cong 0,8$). Porém, é importante realçar a necessidade de um conjunto de calibração mais robusto em termos de características composicionais.

FIGURA 84. Gráfico de paridade de uma temperatura da curva SimDis ($T = 125^{\circ}\text{C}$)

Os gráficos de paridade de cada temperatura correspondentes a SimDis são apresentados no apêndice.

5. CONCLUSÕES

NIR - Sensor ATR

Foram testadas diferentes backgrounds (ar, MgO e CCl₄) com a finalidade de melhorar os sinais espectrais, indicando que o CCl₄ apresenta menor absortividade na faixa NIR, sendo assim o melhor candidato, mas também não apresentavam repetibilidade. Concluímos que com o sistema e a metodologia empregados, o sensor ATR não era adequado para o sistema em estudo.

NIR - Sensor Transmissão

O sensor de transmissão demonstrou ser mais robusto que o sensor ATR, não somente pela manipulação e cuidados necessários menos exigentes, mas principalmente pela qualidade de extração e representação da informação NIR contida nos espectros de amostras de petróleo bruto. Com este sensor, os espectros NIR apresentam boa repetibilidade principalmente na faixa entre 4500 – 8000 cm⁻¹, região onde está contido o maior número de informações químicas do petróleo.

A técnica da sonicação não apresentou mudanças significativas nos espectros NIR na faixa de interesse (4500-4700 cm⁻¹ e 5600 a 6100 cm⁻¹).

O circuito fechado (experimentos do “loop” de petróleo) permitiu avaliar o efeito de fatores como as variações de temperatura e vazão, que poderiam ocorrer no ambiente industrial de uma refinaria. A repetibilidade foi analisada, e os resultados foram satisfatórios, como no caso off-line. As condições ambientais aumentam o ruído da medida espectral que, no entanto é atenuada através de tratamento matemático dos espectros (suavizar a curva “smoothing” e aplicação da primeira derivada).

As variações de temperatura e vazão provocam principalmente deslocamentos de linha base nos espectros. Os espectros residuais revelaram que dependendo da faixa espectral escolhida, ambos os efeitos podem considerar-se desprezíveis.

Finalmente, a posição do sensor (relativo ao posicionamento da fenda, frente ao escoamento do petróleo) não mostra alterações significativas na faixa de interesse (5600 a 6100 cm^{-1}).

A comparação realizada entre os resultados obtidos através da análise *off-line* e *on-line* (considerando as faixas espectrais de interesse) mostra as vantagens da utilização do sensor de transmitância *on-line* na aplicação em escala industrial.

Correlações NIR - SimDis

Neste trabalho, a análise SimDis de amostras de petróleo bruto processado numa refinaria brasileira foi satisfatoriamente estimada quando a técnica PLS foi aplicada na construção dos modelos de predição a partir do NIR nas faixas espectrais sinaladas (4500 – 4700 cm^{-1} e 5600 – 6100 cm^{-1}). Foi mostrado que o NIR é uma técnica que permite extrair informações relevantes do petróleo bruto, permitindo a predição das condições de operação das unidades de uma refinaria de petróleo. Esta predição é obtida a partir da utilização da curva SimDis reconstruída a partir do espectro NIR graças aos modelos PLS construídos no desenvolvimento do trabalho.

Espectroscopia de Fluorescência

A espectroscopia de Fluorescência foi capaz de fornecer informações químicas de amostras complexas como o petróleo cru e suas frações (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), podendo a partir dessas informações identificar diferentes propriedades do petróleo. Diversas técnicas de fluorescência foram testadas com um extenso grupo de amostras de petróleo. Dispomos hoje, de um banco de dados espectroscópicos de fluorescência de petróleos.

Enquanto aos modelos matemáticos usando distintas ferramentas (PLS) baseadas nos dados experimentais obtidos na etapa experimental apresentam o potencial da fluorescência em termos de previsão. Não obstante, a qualidade da predição atual não é ainda aceitável.

Espectrometria de Massa

A análise inicial realizadas por espectrometria de massa, quanto a sua distribuição de massa, além de fornecer informações químicas importantes, é capaz de se relacionar satisfatoriamente com as propriedades físicas convencionais, como a porcentagem de asfaltenos e a viscosidade do petróleo, obtendo-se uma discriminação aceitável entre as amostras, tanto no caso da viscosidade como a da SimDis.

Geral

Metodologias alternativas de caracterização de petróleo através da calibração de modelos de previsão de propriedades físicas e físico-químicas foram desenvolvidas com resultados satisfatórios. A espectroscopia NIR comprova ser uma ferramenta analítica poderosa apresentando os melhores resultados na modelagem da viscosidade e da densidade. A espectroscopia EFRT apresenta resultados promissores na modelagem das frações SARA, onde é necessário verificar a capacidade de previsão da técnica, principalmente no caso dos saturados, aromáticos e asfaltenos, tornando-se indispensável um conjunto maior de amostras. Para o tratamento dos espectros de fluorescência, tem-se a possibilidade de aplicar técnicas quimiométricas multilíneares que permitam manter a natureza tridimensional dos perfis espectrais.

6. DIVULGAÇÃO DOS RESULTADOS DA PESQUISA

6.1. CAPÍTULOS DE LIVROS PUBLICADOS:

6.1.1. Petroleum Science Research Progress. Chapter X.Pags. 187 – 233

Título: Electronic and Vibrational Spectroscopy for Remote and On-line Analysis and Classification of Crude Petroleum.

Autores: Juan López-Gejo, **Patricia Araujo Pantoja**, Francisco Falla Sotelo, Galo A. Carrillo Le Roux, Frank H. Quina, Claudio Augusto Oller do Nascimento.

Editor: Korin L. Montclair. 2008 Nova Science Publishers, Inc. ISBN 978-1-60456-012-1.

6.2. ARTIGOS COMPLETES PUBLICADOS EM PERIÓDICOS:

6.2.1. Brazilian journal of petroleum and gas.Vol 2, No 2 (2008).Pags. 63 – 71.

Título: Application of Fluorescence Spectroscopy for Spectral Discrimination of Crude Oil Samples

Autores: Juan López-Gejo, **Patricia Araujo Pantoja**, Francisco Falla Sotelo, Galo A. Carrillo Le Roux, Frank H. Quina, Cláudio Augusto Oller do Nascimento.

6.3. TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

6.3.1. PSE'2009 – 10th International Symposium on Process Systems Engineering. Salvador. Computer Aided Chemical Engineering Amsterdam. Elsevier 2009, v27. Pag. 339 – 344.

Título: Improving accuracy of refinery optimization by the on-line characterization of crude oil

Autores: **Patricia Araujo Pantoja**, Francisco Falla Sotelo, Anderson C. Gatti, Mariana F. Ciriaco, Antonio C. Katata, Galo A. Carrillo Le Roux, Cláudio A. Oller do Nascimento.

6.3.2. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Recife. Anais do XVII COBEQ 2008.

Título: Comparação entre os sensores ATR e Transmitância na medição de espectros NIR de petróleo bruto.

Autores: **Patricia Araujo Pantoja**, Juan López-Gejo, Francisco Falla Sotelo, Valmir José Camolesi, Galo A. Carrillo Le Roux.

6.3.3. Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Recife. Anais do XVII COBEQ 2008.

Título: Estimação da viscosidade de amostras de petróleo bruto através da espectroscopia NIR.

Autores: **Patricia Araujo Pantoja**, Juan López-Gejo, Francisco Falla Sotelo, Valmir José Camolesi, Galo A. Carrillo Le Roux.

6.3.4. Rio Oil&GasConference 2008. Rio de Janeiro. Rio Oil&Gas Expo – Trabalhos Técnicos, 2008.

Título: Caracterização espectral do petróleo utilizando fluorescência (sincronizada e resolvida no tempo) e NIR.

Autores: Francisco Falla Sotelo, **Patricia Araujo Pantoja**, Juan López-Gejo, Galo A. Carrillo Le Roux, Frank H. Quina, Cláudio Augusto Oller do Nascimento.

6.4. RESUMOS EXPANDIDOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS:

6.4.1. Analytical Chemistry. Montpellier-France. CAC 2008 – 11th Conference on Chemometrics. Supagro, 2008. V2. Pags. 173 -176.

Título: Comparison of NIR and Fluorescence Spectroscopy techniques for the real time characterization of crude oil.

Autores: Francisco Falla Sotelo, Galo A. Carrillo Le Roux, **Patricia Araujo Pantoja**, Juan López-Gejo, Frank H. Quina, Cláudio Augusto Oller do Nascimento, Valmir José Camolesi, A.C. Katata.

6.5. ARTIGOS SUBMETIDOS PARA REVISTAS:

6.5.1. Toxicon – Elsevier

Título: Inflammatory effects of the toxic cyanobacterium *Geitlerinema amphibium*

Autores: Camila Ranzatto Dogo, Fernanda Miriane Bruni, Fabiana Elias, Marisa Rangel, **Patricia Araujo Pantoja**, Célia Leite Sant' Anna, Carla Lima, Monica Lopes-Ferreira, Luciana Retz de Carvalho

7. PROPOSTAS PARA A CONTINUAÇÃO DA PESQUISA

No presente trabalho foram desenvolvidas metodologias de caracterização de petróleo bruto através de técnicas espectrométricas como Espectroscopia NIR, Espectroscopia de Fluorescência e Espectrometria de Massa através da técnica MALDI TOF.

Propostas de aprofundamento da pesquisa realizada:

1. Desenvolver metodologias de caracterização utilizando os espectros de fluorescência resolvida no tempo (que apresentou os melhores resultados nos modelos de calibração) através de técnicas tridimensionais de calibração como PARAFAC e multiway-PLS (Christensen, J. et al. (2005); Niazi, A. e Yazdanipour, A. (2007)) para a construção dos modelos de calibração.
2. Desenvolver a metodologia das análises SARA, para a obtenção da composição química dos maltenos (compostos solúveis em n-heptano), através de HPLC (Cromatografia líquida de alta eficiência) técnica cromatográfica que usa a fase móvel a alta pressão, que permite a redução do diâmetro das partículas da fase estacionária, promovendo uma separação mais eficiente dos componentes da amostra (saturados, aromáticos e resinas). Além disso, a técnica promete uma melhora significativa na repetibilidade das frações obtidas por seu alto grau de precisão.
3. Estudo mais detalhado da caracterização do petróleo através da espectrometria de massa baseado na técnica MALDI TOF: primeiro aumentando o número de amostras de estudo com maior heterogeneidade em sua composição, para obter resultados mais robustos; segundo realizar análises das tendências dos picos dos espectros obtidos com outras propriedades do petróleo (curvas SimDis, SARA, entre outras).

4. Estudar por espectrometria de massa através de técnicas como MALDI TOF/TOF, GC-MS e GC/GC/MS a composição química das frações do petróleo (saturados, aromáticos e resinas) com a visão de quantificar seus compostos químicos.
5. Utilizar a caracterização do petróleo para desenvolvimento de inferências de propriedades dos produtos oriundo de sua destilação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A

APICELLA, B., CIAJOLO, A., TREGROSSI, A. Fluorescence Spectroscopy of complex aromatic mixtures. *Anal. Chem.* 76, 2138-2143., 2004

ASKE N., KALLEVIK H., SJÖBLOM J., Determination of Saturate, Aromatic, Resin, and Asphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Means of Infrared and Near-Infrared Spectroscopy, *Energy & Fuels* 15, p. 1304 – 1312, 2001.

ASTM - METHOD D2887 Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, in *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Material Philadelphia, PA, vol.05.02.,1997.

ASTM - METHOD D5307 Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography, in *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Material Philadelphia, PA, vol.05.03., 1997.

ASTM - METHOD D7169 Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography, in *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Material Philadelphia, PA, vol.05.03., 2005.

B

BOKOBZA, L., Near Infrared Spectroscopy. *J. Near Infrared Spectrosc.*, 6, p. 3 – 17, 1998.

BEHRENBRUCH P. AND DEDIGAMA T., “Classification and characterization of crude oils based on distillation properties”; *Journal of petroleum science and engineering* 57, 166 – 180, 2007.

BROWN, C. E., NELSON, R. D., FINGAS, M. F., MULLIN, J. V. Laser Fluorosensor overflights of the Santa Barbara Oil Seeps. *Spill Science and Technology Bulletin*, 3(4), 227-230, 1996.

C

CANECA, A. R., PIMENTAL, M. F., GALVÃO R. K. H., DA MATTA, C. E., DE CARVALHO, F. R., RAIMUNDO, I. M., PASQUINI, C., ROHWEDDER, J. J. R. Assessment of infrared spectroscopy and multivariate techniques for monitoring the service condition of diesel-engine lubricating oils. *Talanta*, 70, 344-352; 2006

CASTAGNOLI, F., CECCHI, G., PANTANI, L., PIPPI, I., RADICATI, B., MAZZINGHI, P. (1986). A Fluorescence lidar for Land and sea remote-sensing – Laser radar technology and applications. Proc. SPIE, 663, 212-216; 1986.

CHUNG H. E KU, M.S., Comparison of Near – Infrared, Infrared, and Raman Spectroscopy for the analysis of Heavy Petroleum Products, J. Applied Spectrosc., Vol.54, Num 2, p. 239 – 245, 2000.

CHUNG, H. Applications of Near-Infrared Spectroscopy in Refineries and Important Issues to Address. App. Spect. Rev., 42: 251-285, 2007.

CHRISTENSEN, J., MIQUEL BECKER E., FREDERIKSEN, C. S., Fluorescence spectroscopy and PARAFAC in the analysis of yogurt. In: Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 75, 201-208; 2005.

D

DE HOFFMANN, E., CHARETTE J. AND STROOBANT, V. Mass spectrometry – Principles and applications, 1996.

DUDELZAK, A. E.; BABICHENKO, S. M.; PORYVKINA, L. V.; SAAR, K. J. Total luminescent spectroscopy for remote laser diagnostics of natural water conditions. Applied Optics, v.30(4), p. 453-458, 1991.

E

EIKREM, L.O. Process Fourier Transform infrared spectroscopy, Anal. Chem., 9, 107 - 109, 1990.

ELLINGSEN, L.; FERY-FORGUES, S. Application de la spectroscopie de fluorescence à l'étude du pétrole: le défi de la complexité. Revue de l'Institut Français du Pétrole, v.53, p. 201-216, 1988.

F

FALLA, F. S., LARINI, C., LE ROUX, G. A. C., QUINA, F. H., MORO, L. F. L., NASCIMENTO, C. A. O., Characterization of crude petroleum by NIR, Journal of petroleum science and engineering, 127 – 137, 2005.

FALLA, F.S. Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização do petróleo. Simulação de uma unidade de destilação atmosférica, 2006. Tese Doutorado – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, 2006.

FAHRENFORT, J. Attenuated Total Reflection – A new principle for the production of useful infrared reflection spectra of organic compounds. Spectrochim. Acta, 17, pp. 698 – 709, 1961.

FILIPPOVA, E. M.; CHUBAROV, V. AND FADEEV, V. “New Possibilities of Laser Fluorescence Spectroscopy for Diagnostics of Petroleum Hydrocarbons in Natural Water”. J. Appl. Spectrosc., 38, 139–144, 1993.

FINGAS, M. F., BROWN, C. E. Review of oil spill remote sensing. Spill Sci. and Technol. Bull. 4 (4), 199-208, 1997.

G

GUANGJUN, T.; ZHIYONG, W.; XUHUI, T.; YONGHONG, L.; JINSHAN, S. Parameterization of three-dimensional fluorescence spectra based on singular values and oils clustering analysis. Proceedings of SPIE, v.6280, 628032, 2006.

H

HAALAND, D.M., THOMAS, W.V. Partial least-squares methods for spectral analyses. Relation to other quantitative calibration methods and the extraction of qualitative information. Anal. Chem. 60 (11), p. 1193-1202, 1988.

HANNISDAL A., HEMMINGSEN P.V. AND SJÖBLOM J., Group-Type Analysis of Heavy Crude Oils Using Vibrational Spectroscopy in Combination with Multivariate Analysis, Ind. Eng. Chem. Res., 44, p. 1349 – 1357, 2005.

HARRICK, N.J. Internal Reflection Spectroscopy, Harrick Scientific Corporation Third Printing 1987.

HART, J.R., NORRIS, K. H. AND GOLUMBIC, C. Determination of the moisture content of seeds by near – infrared spectrophotometry of their methanol extracts. Cereal Chem. 39. pp. 94 – 99, 1962.

HEGAZI, E., HAMDAN, A., MASTROMARINO, J. New approach for spectral characterization of crude oil using time-resolved fluorescence spectra. *Applied Spectroscopy*, v. 55(2), p. 202-207, 2001.

HEGAZI, E., HAMDAN, A. Estimation of crude oil grade using time-resolved fluorescence spectra. *Talanta*, v. 56, p. 989-995, 2002.

HEGAZI, E.; HAMDAN, A.; Mastromarino, J. Remote fingerprinting of crude oil using time-resolved fluorescence spectra. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 30(1B), p. 3-12, 2005.

HOGGE, F. E., SWIFT, R. N. Oil film thickness measurement using airborne laser – induced water Raman backscatter. *Appl. Opt.* 19 (19), 3269-3281, 1980.

HONGFU Y., XIAOLI C., HAORAN L., YUPENG X. Determination of multi-properties of residual oils using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy. *Fuel* 85, pp. 1720 – 1728, 2006.

J

JOHNSON, C. R., ASHER, S. A. Ultraviolet Resonance Spectrometry for detection and speciation of trace polycyclic aromatic hydrocarbons. *Anal. Chem.* 56, 720-724, 1984.

JOKUTY, P., WHITICAR, S., WANG, Z., FINGAS, M., FIELDHOUSE, B., LAMBERT, P., MULLIN, J. *Properties of crude oils and oil products*, 2000.

K

KALLEVIK, H., KVALHEIM, O. M., SJÖBLOM J. 2000. Quantitative determination of asphaltenes and resins in solution by means of near-infrared spectroscopy. Correlations to emulsion stability. *Colloid. Interfac. Sci.* 225, 494-504; 2000.

KELLY, J. J.; CALLIS, J. B., Nondestructive analytical procedure for simultaneous estimation of the major classes of hydrocarbon constituents of finished gasolines, *Anal. Chem.* 62, p. 1444 – 1451, 1990.

KIM H. ESBENSEN, DOMINIQUE GUYOT, FRANK WESTAD AND LARS P. HOUMOLLER. Multivariate Data analysis – in Practice. An introduction to multivariate data analysis and experimental design, 5th edition, 2006.

L

LAKOWICS J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy – 3th edition, 2006.

LIEBERMAN, S. H., INMAN, S. M., THERIAULT, G. A. Laser-Induced fluorescence over optical fibers for real-time in situ measurement of petroleum hydrocarbons in seawater. Oceans, 1, 509-514, 1991.

LIPING, S.; XIANYONG, L.; XIAOXUAN, X.; JINGJUN, X. Three-dimensional fluorescence spectra of mineral oil and extraction method of characteristic parameters. Proceedings SPIE, v.5634, p.153-159, 2005.

LÓPEZ-GEJO, J., ARAUJO-PANTOJA, P., FALLA-SOTELO, F., CARRILLO LE ROUX, G. A., QUINA, F. H., OLLER DO NASCIMENTO, C. A. Electronic and Vibrational Spectroscopy for Remote and On-line Analysis and Classification of Crude Petroleum. In: K. L. Montclair (Eds.), Petroleum Science Research Progress, Nova Science Publisher, p. 187-232; 2008.

LÓPEZ-GEJO, J., ARAUJO-PANTOJA, P., FALLA-SOTELO, F., CARRILLO LE ROUX, G. A., QUINA, F. H., OLLER DO NASCIMENTO, C. A. Application of Fluorescence Spectroscopy for Spectral Discrimination of Crude Oil Samples. In: Brazilian journal of petroleum and gas. Vol 2, No 2, pags. 63 – 71; 2008.

M

MARTENS, H., NAES, T. “Multivariate Calibration”, 1989.

MILLAN, M., BEHROUZI, M., KARAKA, F., MORGAN, T. J., HEROD, A. A., KANDIYOTI, R., Characterising high mass materials in heavy oil fractions by size exclusion chromatography and MALDI-mass spectrometry. Catalysis Today; 109, pag. 154 – 164, 2005.

MORRISON R. E BOYD R. “Química Orgânica”, 1992.

MULLINS, O. C., RODGERS, R. P., WEINHEBER, P., KLEIN, G. C., VENKATARAMANAN, L., ANDREW, A. B., MARSHALL, A. G. Oil Reservoir characterization via crude oil analysis by downhole fluid analysis in oil wells with visible-near-infrared spectroscopy and by laboratory analysis with electrospray ionization Fourier Transform Ion Cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy and Fuels*, 20, 2448-2456, 2006.

MULLINS, O. L., DAIGLE, T., CROWELL, C., GROENZIN, H., JOSHI, N. B. Gas Oil ratio of live crude oils determined by near-infrared spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 55(2), 197-201, 2001.

N

NIAZI, A. and YAZDANIPOUR, A. PLS and PARAFAC applied to determination of noscapine in biological fluids by excitation – emission matrix fluorescence. In: *Pharmaceutical Chemistry Journal*, Vol. 41, N°3, 2007.

NICODEM, D. E., GUEDES, C. L. B., CORREA, R. J. Photochemistry of petroleum I. Systematic study of a Brazilian intermediate crude oil. *Mar. Chem.* 63, 93-104, 1998.

O

OLIVEIRA, F. C. C., BRANDÃO, C. R. R., RAMALHO, H. F., DA COSTA, L. A. F., SUAREZ, P. A. Z., RUBIM, J. C. Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetables oil as determined by Fourier transform (FT) near infrared spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, 587, 194-199, 2007.

P

PANTOJA, P.A. Aplicação da espectroscopia de infravermelho próximo na caracterização da carga de petróleo para o processo de destilação atmosférica, 2006, Dissertação Mestrado – Escola Politécnica – Universidade de São Paulo, 2006.

PANTOJA, P.A., FALLA-SOTELO, F., GATTI, A. C., CIRIACO, M.F., KATATA, A. C., CARRILLO LE ROUX, G. A., OLLER DO NASCIMENTO, C. A. Improving accuracy of refinery optimization by the on-line characterization of crude oil. In: *Computer Aided Chemical Engineering Amsterdam. Elsevier*, v27. Pag. 339 – 344, 2009.

PASH H. AND SCHREPP W. Book: MALDI-TOF mass spectrometry of synthetic polymers, 2003.

PATRA, D.; MISHA, A. K. Total synchronous fluorescence scan spectra of petroleum products. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v.373, p. 304-309, 2002a.

PATRA, D.; MISHRA, A. K. Study of diesel fuel contamination by excitation emission matrix spectral subtraction fluorescence. *Analytica Chimica Acta*, v.454, p. 209-215, 2002b.

PERMANYER, A., DOUIFI, L., LAHCINI, A., LAMONTAGNE, J., KISTER, J. FTIR and SUVF spectroscopy applied to reservoir compartmentalization: a comparative study with gas chromatography fingerprints results. *Fuel*, 81(7), 861 – 866, 2002.

Q

QUINN, M. F.; JOUBIAM, S.; AL-BAHRANI, F.; AL-ARURI, S.; ALAMEDDINE, O. A deconvolution technique for determining the intrinsic fluorescence decay lifetimes of crude oils. *Applied Spectroscopy*, v. 42(3), p. 406-410, 1988.

R

RIAZI, M. R. Characterization and properties of Petroleum Fractions. 1st edição. 2005.

ROBINS, C. AND LIMBACH, P. A. The use of nonpolar matrices for matrix – assisted laser desorption / ionization mass spectrometric analysis of high boiling crude oil fractions. *Rapid Communications in mass spectrometry*, 17: 2839 – 2845, 2003.

ROSS, R. T AND LEURGANS, S. Component resolution using multilinear models. *Biochem. Spect.* 246 - 679, 1995.

RYDER A. G. Assessing the maturity of Crude Petroleum oils using Total Synchronous Fluorescence Scan Spectra, *Fluoresc*, 14(1), 99-104, 2004.

RYDER, A. G. Analysis of crude petroleum oils using fluorescence spectrometry. *Rev. Fluoresc.* 2, 169 – 198, 2005.

S

SAITOH, N.; TAKEUCHI, S. Fluorescence imaging of petroleum accelerants by time-resolved spectroscopy with a pulsed Nd-YAG laser. *Forensic Science International*, v. 162, p. 38-50, 2006.

SKOOG, D. A., HOLLER, J. F., NIEMAN, T. A. Principios de Análisis Instrumental, Quinta Edição 2001.

SUELVE, I., ISLAS, CARLOS A., HEROD, ALAN A., KANDIYOTI, RAFAEL, Comparison of fractionation methods for the structural characterization of petroleum residues. Energy and Fuel, (15), pag. 429 – 437, 2001.

STRAUSZ, O. P., PENG, P., MURGICH, J., About the colloidal nature of asphaltenes and the MW of covalent monomeric units. Energy and Fuel, 16, pag. 809 – 822, 2002.

W

WAKEHAM, S. G. Synchronous fluorescence spectroscopy and its application to indigenous and petroleum-derived hydrocarbons in lacustrine sediments. Env. Sci. Technol. 11(3), 272-276, 1977.

WATSON, J. T. AND SPARKMAN. Book: Introduction to mass spectrometry : instrumentation, applications, and strategies for data interpretation. 4ta. Edition, 2007.

WILT B. K., WELCH W. T. AND RANKIN G. J. Determination of asphaltenes in petroleum crude oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Energy and Fuels, 12, pp. 1008 – 1012, 1998.

Apêndice

Apêndice 1 : Análises dos compostos puros

FIGURA A1. Espectros NIR de alguns compostos puros voláteis presentes no petróleo: (a) Isooctano; (b) Tolueno; (c) n-heptano.

Apêndice 2 : Influência do background com o sensor ATR

FIGURA A2. Espectros do ciclohexano com MgO como *background*

FIGURA A3. Derivada primeira dos espectros do ciclohexano com MgO como *background*

FIGURA A4. Espectros de petróleo bruto com MgO como *background*

FIGURA A5. Derivada primeira de espectros de petróleo bruto com MgO como *background*

Apêndice 3 : Influência da fibra óptica com o sensor ATR

FIGURA A6. Derivada primeira dos espectros de ciclohexano + CaCl_2 utilizando fibra óptica

FIGURA A7. Derivada primeira dos espectros de ciclohexano + CaCl_2 sem fibra óptica

Apêndice 4 : Testes de repetibilidade com o sensor de transmitância

FIGURA A8. Espectros NIR medidos em intervalos de 3 minutos (sensor de transmitância)

Apêndice 5: Efeito do tratamento térmico com o sensor de transmitância

FIGURA A9. Espectros NIR residuais do procedimento 1

FIGURA A10. Espectros NIR residuais do procedimento 2

FIGURA A11. Espectros NIR residuais do procedimento 3

Apêndice 6: Efeito da sonicação com o sensor de transmitância

FIGURA A12. Efeito da sonicação a 15°C na derivada primeira dos espectros NIR

FIGURA A13. Efeito da sonicação a 50°C na derivada primeira dos espectros NIR

FIGURA A14. Efeito da sonicação a diferentes temperaturas na derivada primeira dos espectros NIR

Apêndice 7: Análises da faixa espectral

FIGURA A15. Espectros NIR de uma amostra de petróleo a seis temperaturas diferentes em quatro faixas espectrais. (a) 4500 – 4700 cm⁻¹ (b) 5000 – 5600 cm⁻¹, (c) 5600 – 6100 cm⁻¹ e (d) 6600 – 7600 cm⁻¹

FIGURA A16. Derivada primeira dos espectros NIR de uma amostra de petróleo a seis temperaturas diferentes em quatro faixas espectrais. (a) 4500 – 4700 cm⁻¹, (b) 5000 – 5600 cm⁻¹, (c) 5600 – 6100 cm⁻¹ e (d) 6600 – 7600 cm⁻¹

Apêndice 8: Espectros NIR no Looping de petróleo (on-line)

8.1. Testes de repetibilidade

FIGURA A17. Derivada primeira dos espectros NIR no *loop* (vazão = 0.30 m³/h)

8.2. Efeito da variação de vazão

FIGURA A18. Efeito da vazão na derivada primeira dos espectros NIR no *loop* a 15°C

FIGURA A19. Efeito da vazão na derivada primeira dos espectros NIR no *loop* a 20°C

8.3.Efeito da variação de temperatura

FIGURA A20. Efeito da temperatura na derivada primeira dos espectros NIR no *loop* a 0.30 m³/h

FIGURA A21. Efeito total da temperatura na derivada primeira dos espectros NIR no *loop*

Apêndice 9: Comparação de espectros on-line e off-line

FIGURA A22. Derivada primeira dos espectros NIR *on-line* versus *off-line* (comparação tipo I)

FIGURA A23. Derivada primeira dos espectros NIR *on-line* versus *off-line* (comparação tipo II)

FIGURA A24. Derivada primeira dos espectros NIR *on-line* versus *off-line* (comparação tipo III)

Apêndice 11: Gráficos de paridade das temperaturas da curva SimDis

Apêndice 11: Distribuição dos picos dos espectros de massa dos asfaltenos através de histogramas

2% de asfalto

FIGURA A25. Distribuição de picos de massa com 2% de asfalto.

3% de asfalto

FIGURA A26. Distribuição de picos de massa com 3% de asfalto.

4% de asfalto

FIGURA A27. Distribuição de picos de massa com 4% de asfalteno

5% de asfaltenos

FIGURA A28. Distribuição de picos de massa com 5% de asfalto

6% de asfaltenos

(c)

FIGURA A29. Distribuição de picos de massa com 6% de asfalto

7% de asfaltos

(a)

(b)

(c)

FIGURA A30. Distribuição de picos de massa com 7% de asfalto