

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química

Área de Concentração
Departamento de Desenvolvimento de Processos Químicos

**ESPECTROMETRIA DE RAIOS-X ALIADA A QUIMIOMETRIA NA DETERMINAÇÃO
DE PARÂMETROS DE PETRÓLEO**

Autor: Claudete Bernardo Henriques

Orientador: Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Izabel M. S. Bueno

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Agosto - 2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

H395e Henriques, Claudete Bernardo
 Espectrometria de raios-X aliada a quimiometria na
 determinação de parâmetros de petróleo / Claudete
 Bernardo Henriques. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

 Orientadores: Rubens Maciel Filho, Maria Izabel Maretti
 Silveira Bueno.

 Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de
 Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

 1. Espectrometria de raios-x. 2. Quimiometria. 3.
 Asfalteno. 4. Petróleo. I. Maciel Filho, Rubens . II. Bueno,
 Maria Izabel Maretti Silveira. III. Universidade Estadual de
 Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Título em Inglês: X-ray spectrometry allied to chemometrics in the determination of
 petroleum parameters

Palavras-chave em Inglês: X-ray spectrometry, Chemometrics, Asphalthenes,
 Petroleum, API degree

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos

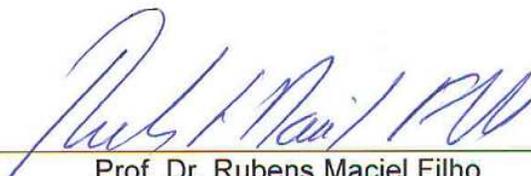
Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Jarbas José Rodrigues Rohwedder, César Benedito Batistella

Data da defesa: 05/08/2008

Programa de Pós Graduação: Engenharia Química

Dissertação de mestrado defendida por Claudete Bernardo Henriques e aprovada em 05 de agosto de 2008 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



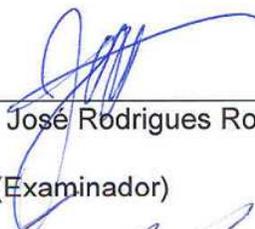
Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

(Orientador)



Prof.ª Dr.ª Maria Izabel Maretti Silveira Bueno

(Co-orientadora)



Prof. Dr. Jarbas José Rodrigues Rohwedder

(Examinador)



Dr. César Benedito Batistella

(Examinador)

Este exemplar corresponde à redação final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química defendida pela aluna Claudete Bernardo Henriques.



Prof. Dr. Rubens Maciel Filho

(Orientador)

Se fôssemos infinitos

“Fôssemos infinitos

Tudo mudaria

Como somos finitos

Muito permanece”

Bertold Brecht

DEDICATÓRIA

Ao meu companheiro

Valter,

Aos meus filhos

Gabriel e Giuliano,

com amor

Currículo

Experiência:

1986 Petróleo Brasileiro S A UN- REPLAN, Paulinia - SP

Técnico Químico de Petróleo

- Atua na área de Desenvolvimento e Pesquisa.

Formação:

1985 -1988 Universidade Santa Cecília dos Bandeirantes, Santos, SP,
Bacharelado em Química.

2005 UNICAMP – Mestrado em Engenharia Química – Desenvolvimento de
Processos Químicos

Trabalhos divulgados:

HENRIQUES, C. B.; BUENO, M.I.M.S.; Asphaltene determination in crude oil by X-ray Scattering Spectrometry allied to Chemometrics. In: EXRS 2006 - European Conference on X-ray Spectrometry, 2006, Paris. Book of abstracts - EXRS 2006 - European Conference on X-ray Spectrometry, 2006. v. 1. p. 239-239.

HENRIQUES, C.B.; BUENO, M.IM.S; Comparing Near Infrared - Fourier Transform Spectroscopy and X-Ray Spectroscopy to preview the aniline point of petroleum products using Partial Least Square Regression. In: 10th International

Conference on Chemometrics in Analytical Chemistry, 2006, Águas de Lindóia.
Book of Abstracts - CAC 2006, 2006. p. PO34-PO34.

Determinação do Número de Cetano e aditivo “melhorador” de cetano por infravermelho próximo, VIII Seminário de Química da Petrobras, dezembro 2004.

Phenols in Petroleum Products by HPLC, The Pittsburg Conference, PITTCON 2003.

Determinação de Nitroparafinas em Diesel por Infravermelho, VII Seminário de Química Analítica, Petrobras, dezembro de 2002.

Determination of chlorine in naphta using x-ray fluorescence by dispersive wavelength, The Pittsburg Conference, PITTCON 2001.

Desenvolvimento de um Método Utilizando a Técnica de Fluorescência de Raios X por Comprimento de Onda Dispersivo e Energia Dispersiva para Análise de Enxofre em Coque Verde de Petróleo, VI Seminário de Química Analítica, Petrobras, dezembro de 2000.

Cálculo de Goma Potencial em Nafta Craqueada a partir do Valor de Mercaptans, VI Seminário de Química Analítica, Petrobras, dezembro de 2000.

Determinação do Teor de Umidade em Amostras Gasosas por Karl Fischer Coulométrico, V Seminário de Química Analítica, Petrobras, novembro 1998.

Avaliação do cálculo para conversão de densidade com base no *PETROLEUM MEASUREMENT TABLES ASTM D-1255*, com referência aos dados da tabela de conversão da Petrobrás, IV Seminário de Química Analítica, Petrobras, novembro 1996.

Estudo Comparativo entre Metodologias para Análise de Metais em Catalisadores utilizados em Unidades de Craqueamento Catalítico por

Espectroscopia de Absorção Atômica e Plasma de Argônio Induzido, 10º Seminário de Laboratório, Instituto Brasileiro de Petróleo, novembro 1991.

Patentes

PI 9803133-3 - Processo de nitrificação contínua de águas residuais, depósito de patente no Instituto Nacional de Propriedade Industrial (2001).

PI 0502763-2 - Método de quantificação de parâmetros da indústria petrolífera por espalhamento de raios-X e quimiometria (2005).

PI 0605464-1 - Método para predição de derivados de petróleo e produção de seus derivados (2006).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por ter me dado força, sabedoria e um destino a ser cumprido.

A minha querida família pelo apoio, carinho e amor.

Agradeço imensamente a minha co-orientadora, Profa. Dra. Maria Izabel Maretti Silveira Bueno ao apoio nas valiosas discussões de resultados durante todo o processo e, principalmente, pelo apoio incondicional.

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Rubens Maciel Filho, por esta oportunidade, e por ter creditado sua confiança no meu trabalho, durante o qual trocou várias vezes idéias e dessas surgiu esta dissertação.

A Petrobras pela liberação para execução do mestrado, em particular ao Mauro Jose Lauro e Ana Clélia Ferreira, pelo incentivo.

Agradeço aos meus amigos Karen, Thais, Alexandre, Gisele, Fabiola do Grupo de Espectrometria de Raios-X (GERX) pela amizade, confiança e pela paciência de ter compartilhado comigo os momentos de diálogos deste trabalho, onde conseguimos trocar idéias e conseguimos juntos colocá-las exposta no papel.

Aos amigos Alessandra, Érika, Aline, Profa. Dra. Maria Regina Wolf Maciel, e a todos os colegas do LOPCA (Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado), pelo ambiente agradável de trabalho e pela disposição em ajudar no surgimento de dúvidas e problemas.

Obrigada a todos os colegas do laboratório da REPLAN que compartilharam o dia-a-dia comigo, acompanhando as dificuldades, os desafios, me ajudando, me fazendo companhia. Percebi que vocês são muito especiais.

Enfim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram e ajudaram-me com suas dicas.

RESUMO

No mundo inteiro, a demanda por petróleo tem aumentado ao mesmo tempo em que as reservas de petróleos leves têm diminuído drasticamente. Neste cenário, a alternativa de exploração de óleos pesados, principalmente oriundos de águas profundas localizadas em regiões costeiras, tem se intensificado. Esta alternativa altera em muito os procedimentos padrão de refinarias, como também tem exigido uma rápida e confiável forma de caracterização destas amostras, que têm como características principais baixos valores de grau API, alta viscosidade, altos teores de asfaltenos e resinas, assim como a presença de compostos oxigenados, nitrogenados, organometálicos e impurezas oleofóbicas. Para preencher parte desta lacuna, esta dissertação apresenta um novo método analítico, adequado para análises de rotina, baseado na correlação de Espectrometria de Raios-X e alguns dos parâmetros mencionados acima, como determinação do teor de asfaltenos, de metais, de grau API, assim como a classificação dos petróleos em leves e pesados. As correlações são obtidas através de modelamento quimiométrico dos espectros com dados obtidos através de métodos padrão IP 143-1984(89) e/ou ASTM D6560-00 para o teor de asfaltenos, ASTM D 5708-05 e ISO 14597-97(E) para o teor de níquel, vanádio e ferro por ICP (do inglês, *inductively coupled plasma*) e XRS (do inglês, *X-ray Spectrometry*), respectivamente. Estes métodos padrão são inadequados para análise de rotina, já que se apresentam, em alguns casos, como laboriosos, demandando tempo, uso exaustivo de reagentes, gerando, portanto, resíduos quase sempre tóxicos. O uso do espalhamento raios X como sinal analítico para a determinação do teor de asfaltenos é fundamental para abrir uma nova perspectiva em se empregar a XRS (do inglês, *X-ray Spectrometry*) para análise desta propriedade, apresentando resultados que superaram os até então obtidos para correlação com o método de referência IP 143-1984 (89). Os modelos foram obtidos pelas ferramentas PCA (do inglês, *Principal Component Analysis*) e PLS (do inglês, *Partial Least Square Regression*), obtendo-se correlações acima de 0,9 entre os valores previstos e medidos pelos métodos padrão. Assim, esta dissertação é pioneira, já que visa incentivar o desenvolvimento de novos trabalhos correlatos.

ABSTRACT

In the whole world, the petroleum demand is increasing whereas light oils reserves are deeply decreasing. In this scenery the exploration of off-shore heavy oils in coastal deep waters is urgent. This alternative deeply alters the standard procedures in petroleum refineries and requires fast and reliable sample characterization methods. The samples present as main features low API degrees, high viscosity, high asphaltene and resin contents, the presence of oxygenated, nitrogenated and organometallic compounds, as well as oleophobic impurities. To fill a part of this blank, this work shows the development of a new analytical method, nicely applicable to routine, based on the correlation of X-ray Spectrometry (XRS) and some of the parameters mentioned above, as the determination of asphaltene and metal contents, of API degree, as well as the classification of samples as light or heavy petroleums. The correlations are reached through chemometric modelling between the spectra and data obtained by standard methods IP 143-1984(89) and/or ASTM D6560-00 for asphaltene content, ASTM D 5708-05 and ISO 14597-97(E) for nickel, vanadium and iron determinations by ICP (*Inductively Coupled Plasma*) and XRS (*X-ray Spectrometry*), respectively. All the standard methods are inadequate for routine analysis, since they are laborious, extremely reagent- and time-consuming, generating toxic residuals. The use of X-ray scattering as analytical signal to determine asphaltene content is fundamental to open a new perspective in X-ray Spectrometry, showing better performance than reference method (IP 143-1984(89)). The models were obtained by applying chemometric tools, as PCA (*Principal Component Analysis*) and PLS (*Partial Least Square Regression*), with correlation coefficients above 0.99 between measured and previewed values. So, this work is pioneer, opening new possibilities for future simultaneous applications in petroleum and co-products characterizations.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS	xxi
LISTA DE TABELAS	xxv
LISTA DE FIGURAS	xxix
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	
1.1 Introdução	3
1.1.2 Caracterização dos asfaltenos	21
1.2 Objetivos Gerais	23
1.2.1 Objetivos Específicos	23
1.3 Escopo e Organização da Dissertação	24
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA-ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X	
2.1 Fluorescência de Raios-X (XRF)	29
2.2 O Espectro de Raios-X	42

2.2.1 Condições necessárias para geração dos picos característicos	44
2.3 Tipos de efeitos interelementares provocados em espectroscopia de fluorescência de raios-X	50
2.3.1 Efeito de absorção	50
2.3.2 Efeitos relacionados com os aspectos físicos da amostra	51
2.4 Métodos Matemáticos para Correção do Efeito Matriz	52
2.4.1 Método de Parâmetros Fundamentais (FP)	52
2.4.2 Métodos que são fundamentados em procedimentos utilizando o Coeficiente de Influência	53
2.5 Teoria sobre o Espalhamento Raman	60

CAPÍTULO 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - MÉTODOS DE ANÁLISE MULTIVARIADA

3.1 Métodos de Análise Multivariada	73
3.1.1 Definição	73
3.2 Ferramentas Quimiométricas Aplicadas neste Estudo	76
3.2.1 Planejamento Experimental	76
3.2.2 Calibração	77

3.3 Métodos de Regressão	79
3.3.1 Regressão Linear Múltipla (MLR)	79
3.3.2 Regressão por Componentes Principal (PCR)	80
3.3.3 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)	81
3.3.4 Análise por Componentes Principais (PCA)	83
3.3.5 Análise por Agrupamento Hierárquico (HCA)	85
3.4 Método de Classificação	86
3.4.1 SIMCA	87
3.5 Validação dos Modelos	91
3.6 Pré-Processamentos	97
3.6.1 Correções de linha base	97
3.6.2 Derivadas	97
3.6.3 Suavização	98
3.6.4 Centralização na Média	99

CAPÍTULO 4 - PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Estudo do Espalhamento de Raios X	103
4.2 Parte Experimental	106
4.2.1 Equipamento e materiais para coleta dos espectros	106
4.3 Descrição do Método IP 143-1984 (1989) - Determinação de asfaltenos (Insolúveis em Heptano) em petróleos e seus produtos	107
4.3.1 Aparelhagem e Materiais	107
4.3.2 Reagentes, Solventes e Soluções	108
4.3.3 Preparo da Amostra	109
4.3.4 Procedimento e Cálculos	109
4.4 Procedimento e materiais para determinação da densidade e calcular o Grau API (ASTM D5002-99 /2005)	112
4.4.1 Materiais e Reagentes	112
4.4.2 Procedimento e Cálculo	112
4.5 Procedimentos para determinação de ferro, níquel e vanádio em amostras de petróleo foram aplicados dois procedimentos distintos.	113

4.5.1 Determinação de ferro, níquel e vanádio através da técnica espectroscópica de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (em inglês, inductively coupled plasma, ICP) e aplicando a norma ASTM D 5708-05	113
4.5.1.1 Materiais e Reagentes	113
4.5.1.2 Equipamentos	113
4.5.1.3 Procedimento e Cálculos	114
4.5.2 Determinação de ferro, níquel e vanádio através da técnica espectroscópica de fluorescência de raios-X por dispersão do comprimento de onda (WDXRF, wavelength dispersive X-ray fluorescence) e aplicando a norma ISO 14597-97(E)	114
4.5.2.1 Materiais, Reagentes	114
4.5.2.2 Equipamentos	115
4.5.2.3 Procedimento e Cálculos	115
4.6 Planejamento para otimização de experimentos (planejamento fatorial 2^k)	118
4.6.1 Otimização das condições de varredura	118

CAPÍTULO 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados obtidos na otimização dos parâmetros de análise em relação às variáveis (massa e tempo)	123
5.2 Tratamento dos dados para Análise Exploratória	126
5.3 Desenvolvimento de um modelo multivariado para previsão do Grau API em amostras de petróleo	138
5.4 Desenvolvimento de um modelo multivariado para previsão do teor de asfaltenos em amostras de petróleo	144
5.5 Determinação de ferro, níquel e vanádio por fluorescência em amostras de petróleo aplicando quimiometria	153
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	169
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	173

LISTA DE ABREVIATURAS

AES – Espectrometria de Emissão Atômica (AES, do inglês, *atomic emission spectroscopy*)

ANOVA – Análise de variância

API – *American Petroleum Institute*

°API – Grau API

ASTM – *American Standard Test and Methods*

C5I – Insolúveis em Pentano

C5S – Solúveis em Pentano

C7I – Insolúveis em Heptano

C7S – Solúveis em Heptano

CENPES – Centro de Pesquisa da Petrobras

CV – Validação cruzada (CV, do inglês, *Cross Validation*)

ED-XRF – Fluorescência de Raios-X por Dispersão de Energia (ED-XRF, do inglês, *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*)

FT-NIR – Espectroscopia no Infravermelho Próximo com Transformada de Fourier (FT-NIR, do inglês, *Fourier Transform Near Infrared Spectroscopy*)

GERX – Grupo de Espectrometria de Raios X – Instituto de Química da Unicamp

HCA – Análise por Agrupamento Hierárquico (HCA, do inglês, *Hierarchical Cluster Analysis*)

ICP – Plasma de Acoplamento Indutivo (ICP, do inglês, *Inductively Coupled Plasma*)

ICP-AES – Espectrometria de Emissão Óptica com Acoplamento de Plasma Induzido (ICP-AES, do inglês, *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*)

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma de Argônio Induzido (ICP-OES, do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)

IP – *Institute of Petroleum*

iPLS – Métodos de Mínimos Quadrados Parciais por Intervalo (iPLS, do inglês, *Interval Partial Least Square*)

LNLS – Laboratório Nacional Luz Síncrotron – Campinas – SP

LOPCA – Laboratório de Otimização, Projetos e Controle Avançado – Faculdade de Engenharia Química - Unicamp

MLR – Regressão linear múltipla (MLR, do inglês, *Multiple Linear Regression*).

MPLC – Cromatografia líquida de média pressão (MPLC, do inglês, *Medium Pressure Liquid Chromatography*).

NBS – National Bureau of Standards (NBS)

OPEP – Organização dos Países Exportadores de Petróleo

PAHs – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (PAH, do inglês, *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*)

PC – Componente Principal – (PC, do inglês, *Principal Component*)

PCA – Análise por componentes principais (PCA, do inglês, *Principal Component Analysis*)

PCR – Regressão por componentes principais (PCR, do inglês, *Principal Components Regression*)

Petrobras – Petróleo Brasileiro SA

PHD – Sistema Seletor de Pulso (PHD, do inglês, *Pulse Height Discriminator*)

PLS – Regressão por mínimos quadrados parciais (PLS, do inglês, *Partial Least Squares*)

PNA – Parafínicos, Naftênicos e Aromáticos

RDA – Análise discriminatória (RDA, do inglês, *Regularized Discriminant Analysis*)

REPLAN – Refinaria de Paulínia

RMSECV – Raiz Quadrada da Soma dos Erros da Validação Cruzada (RMSECV, do inglês, *Root Mean Square Error of Cross Validation*)

RMSEC – Erro Quadrático Médio de Calibração (do inglês, *Root Mean Square Error of Prediction*)

RMSEP – Erro Quadrático Médio de Validação (do inglês, *Root Mean Square Error of Validation*)

SARA – Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos

SFC – Cromatografia de fluido crítico (SFC, do inglês, *Supercritical Fluid Chromatography*)

SIMCA – Método para classificação (SIMCA, do inglês, *Soft Independent Modelling of Class Analogies*)

TLC - FID – Cromatografia de camada delgada acoplada a um detector de ionização de chama (TLC-FID, do inglês, *Thin Layer Chromatography – Flame Ionization Detector*)

UNEQ – Modelagem (do inglês, *Unequal Class Modelling*)

UVE – PLS – Método de Mínimos Quadrados Parciais com Eliminação de Variáveis não Informativas (UVE-PLS, do inglês, *Elimination of Uninformative Variables in Partial Least Square*)

VL – Variável Latente

WD-XRF – Fluorescência de Raios-X por Comprimento de Onda Dispersivo (WD-XRF, do inglês, *Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence*)

XANES – Espectroscopia de Absorção de raios-X (do inglês, *X-Ray Absorption Near-Edge Spectroscopy*)

XPS – Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios-x (do inglês, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*)

XRRS – Espectroscopia Raman de Raios-X (XRRS, do inglês, *X-ray Raman Spectroscopy*)

XRS – Espectroscopia de raios-X (XRS, do inglês, *X-Ray Spectroscopy*)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Grau API sugerido por algumas fontes (instituições/setores) da indústria petrolífera (Mothé et al., 2007)	7
Tabela 2. Composição dos petróleos que geraram as estruturas propostas na Figura 2, determinadas pelo método SARA (Leon et al., 2000)	9
Tabela 3. Classificação dos petróleos de acordo com Tissot e Welte	10
Tabela 4. Abreviações utilizadas nas equações para os cálculos das intensidades teóricas	55
Tabela 5. Evolução da quimiometria com os fatos relevantes (Adaptado da Tabela 1, página 768, de P. Geladi, 2003)	75
Tabela 6. Condições aplicadas para coleta dos espectros segundo os critérios fornecidos na Tabela 7	106
Tabela 7. Quantidades de n-heptano e amostras de asfaltenos	109
Tabela 8. Condições utilizadas para a construção das curvas de calibração e leituras das amostras	117
Tabela 9. Os efeitos dos níveis a serem abordados, alto e baixo, dos fatores que serão testados com base na variabilidade do ponto central nos níveis (+) e (-)	119

Tabela 10. Matriz do planejamento fatorial 2^2 para estudar o efeito da massa e do tempo sobre a intensidade do espalhamento Compton (Kcps)	119
Tabela 11. Efeitos com seus respectivos erros padrão e seus intervalos de confiança	124
Tabela 12. Análise da Variância (ANOVA)	125
Tabela 13. Características dos petróleos puros e suas respectivas misturas em proporções iguais (% m/m)	128
Tabela 14. Comparação entre os valores previstos (Y previsto) e os valores de referência (Y experimental), através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>Grau API</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras	144
Tabela 15. Características dos petróleos utilizados para construção do modelo de calibração para previsão do teor de asfaltenos	146
Tabela 16. Comparação entre os valores previstos (Y previsto) e os valores de referência (Y experimental) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>asfaltenos</i> , utilizando-se um conjunto externo de amostras	151
Tabela 17. Resultados obtidos por NIR (Blanco et al.,2001) e por este trabalho usando o IP-143 como referência	152
Tabela 18. Resultados obtidos para análise de validação dos ensaios pelas normas ISO 14597:97 (E) e ASTM D 5708-05 para o elemento Ferro	154

Tabela 19. Resultados obtidos para análise de validação dos ensaios pelas normas ISO 14597:97 (E) e ASTM D 5708-05 para o elemento Níquel	154
Tabela 20. Resultados obtidos para análise de validação dos ensaios pelas normas ISO 14597:97 (E) e ASTM D 5708-05 para o elemento Vanádio	155
Tabela 21. Comparação entre os valores previstos (Y previsto) pelo modelo de calibração e os valores de referência (Y experimental) obtidos através do ASTM D 5708-05, utilizando-se a amostra de petróleo da validação para análise do Ferro	159
Tabela 22. Comparação entre os valores previstos (Y previsto) pelo modelo de calibração e os valores de referência (Y experimental) obtidos através do ASTM D 5708-05, utilizando-se a amostra de petróleo da validação para análise do Níquel	160
Tabela 23. Comparação entre os valores previstos (Y previsto) pelo modelo de calibração e os valores de referência (Y experimental) obtidos através do ASTM D 5708-05, utilizando-se a amostra de petróleo da validação para análise do Vanádio	160

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Fluxograma de separação e classificação das frações de petróleo, pelo método **SARA** (**S**aturados, **A**romáticos, **R**esinas e **A**sfaltenos). Adaptado de MacLean et al., 1997 4
- Figura 2. Estrutura das moléculas de asfaltenos estudadas para estabelecer modelos termodinâmicos. Adaptado de Leon et al., 2000 8
- Figura 3. Fluxograma para análise composicional de petróleo proposto por Tissot (Tissot et al., 1984) 10
- Figura 4. Espectros obtidos por FT-NIR (*Fourier-Transform Near Infrared Spectroscopy*) para 16 amostras de petróleo contendo asfaltenos e resinas 14
- Figura 5. (a) Avaliação do perfil de extração acompanhado por espectrometria de absorção no ultravioleta - visível na região de 350-950 nm, das soluções coletadas em três tempos diferentes. (b) Influência do tempo de contato entre a solução de n-heptano e o petróleo nas lavagens sucessivas. Adaptado de Middea, 2006 17
- Figura 6. Processo de separação dos asfaltenos e resinas. Adaptado de Ramos, 2006 18
- Figura 7. Esquema de um tubo Coolidge de raios-X, (K – cátodo, A – ânodo, C – sistema de refrigeração, Win e Wout – entrada e saída de água para refrigeração do tubo). Adaptado do The cathode ray tube site (http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_tube) 29

- Figura 8. (a) Efeitos dominantes que dependem da intensidade de energia fornecida e do coeficiente de absorção de massa (diretamente relacionado com o número atômico, Z). (b) Diagrama do coeficiente de absorção, μ , para quatro tipos de interação com a matéria em MeV. PE= Efeito Fotoelétrico; C= Espalhamento Compton; PP= Produção de Pares; R= Espalhamento Rayleigh; PD= Fotodesintegração (Energias características do Cobre, 8 KeV)
Adaptado de Connollis, 2005 30
- Figura 9. Geometria de excitação – detecção em equipamentos de ED-XRF(ED-XRF,do inglês - *energy dispersive X-ray fluorescence*) 31
- Figura 10. Geometria de excitação – detecção em equipamentos de WD-XRF (WD-XRF, do inglês -*wavelength dispersive X-ray fluorescence*) 31
- Figura 11. Representação esquemática da geometria de excitação para feixe de radiação eletromagnética em fluorescência de raios-X 33
- Figura 12. Dependência do coeficiente de absorção de massa em função da energia, para elementos Alumínio, Ferro e Chumbo 34
- Figura 13. Fenômeno fotoelétrico que é a base principal da XRS (XRS, do inglês *X- Ray Spectroscopy*), (A) fóton incidente chega ao átomo, (B) elétron de camada interna é ejetado deixando vacância, (C) elétron de camada mais energética decai e ocupa a vacância emitindo fluorescência. Adaptado de Belmonte, 2005 35
- Figura 14. Interpretação do fenômeno de espalhamento estabelecido por Compton. Adaptado de Belmonte, 2005. 38
- Figura 15. Seção de choques σ_i na camada K para a criação de uma vacância para elementos com número atômico $Z= 82$ (superior) e número atômico $Z = 20$ (inferior) em diferentes processos de fotoionização em função da energia 41

do fóton. Adaptado de Pratt, 2004

Figura 16. Representação do contínuo da radiação causado pelo freamento de elétrons da fonte geradora dos raios-X (Rh) coletados por ED-XRF (ED-XRF, do inglês - *energy dispersive X-ray fluorescence*) 43

Figura 17. Nomenclatura das transições de raios-X (a) Níveis, subníveis, números quânticos e quantidade de elétrons. (b) Diagrama de transições de níveis e subníveis de energia. Adaptado de Belmonte, 2005 46

Figura 18. Diagrama simplificado representando a configuração de um espectrômetro de XRF, onde um fóton incidente (λ) choca com a superfície da amostra a um ψ . Os raios-X penetrantes excitam os átomos do elemento i emitindo os fótons característicos (λ_i). A intensidade I_i representa a emissão característica do elemento i 51

Figura 19. Representação dos espalhamentos Compton, Rayleigh (elastic peak) e Raman de uma amostra de grafite à direita e o processo XRS (XRS, do inglês X - Ray Scattering Spectrometry) à esquerda, Adaptado de Ning, 2007 (**Observação:** No artigo original, a escala está errada: a energia deveria estar decrescendo no eixo x) 61

Figura 20. (a) Comparação entre os espectros obtidos através da técnica XANES na região 282 – 320 eV (linha sólida) e os obtidos através do espalhamento Raman de raios-X (linhas tracejadas) para uma amostra de grafite (parafina). (b) A comparação de três espécies orgânicas com o uso da espectroscopia XANES usando a técnica Raman para a parafina (alto), o coronene (médio), e o asfalteno (fundo). Os espectros foram normalizados e aplicado à correção background para se obter o mesmo salto da borda. Adaptado de Bergmann, 2000 63

- Figura 21. (a) Espectro de raios-X de uma amostra de grafite com fonte de emissão de 6,46 keV, coletados através da técnica XRRS e fornecido em escala absoluta de energia. (b) Espectro de uma amostra de coroneno ($C_{24}H_{12}$) apresentando a transição $1s \rightarrow \pi^*$ dos orbitais moleculares e a energia está representada em unidade arbitrária (incidência de raios-X – energia do espalhamento Rayleigh) 66
- Figura 22. (a) Pico de quatro tipos diferentes de policíclico aromáticos. (b) Espectro Raman de raios-X de petróleo Ven-20 (asfaltenos – caracterização) comparado com o espectro de uma matriz de hidrocarboneto policíclico aromático (6 anéis) com intensidade $\approx 1,3$ eV Adaptado de Bergmann, 2003 67
- Figura 23. (a) Amostras de material carbonáceos (amorfo e cristalino) coletados na região do espalhamento da radiação do tubo de Rh em um equipamento de bancada (baixa intensidade) e (b) espectro coletado das mesmas amostras na região do espalhamento usando uma fonte síncrotron (alta intensidade). Adaptado de Bortoleto, 2006 69
- Figura 24. (a) Gráfico de *scores* dos espectros PC1 (96%) versus PC2 (2%) das amostras amorfas e cristalinas usando fonte de um tubo de Rh. (b) Gráfico de *scores* dos espectros PC1 (99%) versus PC2 (1%) das mesmas amostras utilizando fonte síncrotron. Adaptado de Bortoleto, 2006 70
- Figura 25. Ilustração de uma calibração univariada e da contribuição dos interferentes no sinal analítico, que podem ser devidas a fontes independentes de variação no espectro e, conseqüentemente, pode-se ter um ganho no sinal devido à presença destes interferentes (Olivieri, et al., 2006) 77
- Figura 26. Construção da matriz X para a calibração multivariada 78
- Figura 27. Decomposição em variáveis latentes das matrizes X e Y para o modelo PLS 83

Figura 28. Gráfico de “scores” da análise de componentes principais de espectros de fluorescência de raios-X	85
Figura 29. Representação gráfica de uma matriz com três colunas e dividida em duas classes, x_1 , x_2 e x_3 representam as colunas da matriz PC1 que representa a primeira componente principal; PC2, a segunda componente principal, v_1 a variância em PC1, v_2 a variância em PC2 e o desvio padrão dos resíduos são representados por e	89
Figura 30. Espectros coletados das amostras de petróleos com o cristal de difração LIF 200, aplicando 50 kV e 50 mA	103
Figura 31. Espectro coletados das amostras de petróleos com o cristal de difração de Ge, aplicando 30 kV e 80 mA	104
Figura 32. Etapas envolvidas na realização do procedimento descrito no IP143-1984(1989)	111
Figura 33. Etapas envolvidas na realização do procedimento descrito na norma ISO 14597-97(E), para a determinação do teor de asfaltenos	117
Figura 34. Gráfico do Diagrama de Pareto das estimativas dos efeitos padronizados	124
Figura 35. Valores observados versus valores previstos de intensidade (Kcps) calculados para avaliação do tempo de irradiação através ANOVA	125
Figura 36. Curvas de Contorno para Resposta Intensidade do Espalhamento Compton ($K\alpha$ Rh)	126
Figura 37. Gráfico Ternário do Primeiro Planejamento de Mistura (amostras: 1,	129

2, 4, 8, 9, 10 e 11)

Figura 38. Gráfico Ternário do Segundo Planejamento de Mistura (amostras: 3, 5, 6, 12, 13, 14 e 15)	129
Figura 39. Gráfico Ternário do Terceiro Planejamento de Mistura (amostras: 4, 16, 17, 16, 19, 20 e 21)	130
Figura 40. (a) Espectros obtidos por XRS para as amostras de petróleo para análise exploratória nas regiões entre os ângulos $96,28^\circ$ a $107,08^\circ$ (2θ); (b) Espectros obtidos por XRS para as amostras de petróleo para análise exploratória nas regiões entre os ângulos $99,04^\circ$ a $103,0^\circ$ (2θ)	131
Figura 41. Gráfico de scores (PC1 e PC2) das amostras de petróleo	132
Figura 42. Gráfico de scores (PC1 e PC2) das amostras de petróleo	133
Figura 43. Gráfico de loadings para as amostras de petróleo (PC1 94%)	134
Figura 44. Gráfico de loadings para as amostras de petróleo (PC1 97%)	134
Figura 45. (a) Espectros obtidos por XRS para as amostras de petróleo para análise exploratória nas regiões entre os ângulos $14,04^\circ$ a $24,00^\circ$ (2θ)	135
Figura 46. Gráficos de <i>scores</i> das análises do PCA para amostras de petróleos	136
Figura 47. Gráfico de loadings para as amostras de petróleo	137
Figura 48. Espectros normalizados pela média da região utilizada para análise exploratória entre os ângulos $96,64^\circ$ e $108,64^\circ$ (2θ)	138

Figura 49. Curvas de calibração e validação interna obtida por PLS para o <i>Grau API</i> usando-se método de referência (Y experimental) e os dados obtidos pelo modelo (Y previsto), utilizando duas variáveis latentes	139
Figura 50. Gráfico da variância explicada <i>versus</i> componentes principais	139
Figura 51. Gráfico de influência dos petróleos	140
Figura 52. Gráfico da análise SIMCA [(Si/So) <i>versus</i> Leverage (Hi)], identificação da amostra com valor abaixo de 0,05 que são classificadas como <i>outlier</i>	140
Figura 53. Curvas de calibração e validação obtidas pelo modelo PLS para o <i>Grau API</i> , usando o método de referência (Y experimental) e os dados obtidos pelo modelo (Y previsto) utilizando três variáveis latentes	142
Figura 54. Comparação entre os valores previstos (Y previsto) e os valores de referência (Y experimental) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>Grau API</i> , utilizando-se um conjunto externo de amostras	143
Figura 55. (a) Espectros normalizados da região utilizada para construção do modelo de calibração aplicando a primeira derivada de Savitzky-Golay (96,64° a 108,64° (2θ)) das amostras 27 amostras de petróleos; (b) Espectros originais da região utilizada para construção do modelo de calibração das 27 amostras de petróleos	145
Figura 56. Curvas de calibração e de validação obtidas por PLS para o <i>teor de asfaltenos</i> , usando-se método de referência (Y experimental) e os dados obtidos pelo modelo (Y previsto), utilizando quatro variáveis latentes	147

Figura 57. Gráfico da variância explicada <i>versus</i> componentes principais	147
Figura 58. Gráfico de influência	148
Figura 59. Gráfico da análise SIMCA [(Si/So) <i>versus</i> Leverage (Hi)], identificação da amostra com valor abaixo de 0,05 que é classificada como <i>outlier</i>	148
Figura 60. (a) Gráfico de <i>loadings</i> e (b) Gráfico <i>scores</i> do PCA para análise das 26 amostras de petróleos	149
Figura 61. Comparação entre os valores previstos (Y previsto) e os valores de referência (Y experimental) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro <i>asfaltenos</i> utilizando-se um conjunto externo de amostras	151
Figura 62. Espectros originais da região utilizada para construção do modelo de calibração para o ferro, níquel e vanádio compreendida entre os ângulos 42,12° e 78,12°	156
Figura 63. Espectros normalizados da região utilizada para construção do modelo de calibração do ferro, níquel e vanádio aplicando a primeira derivada de Savitzky-Golay (42,12° a 78,12° (2 θ)) dos seis padrões utilizados	157
Figura 64. Curvas de calibração e de validação obtidas por PLS para o <i>teor de ferro (mg/Kg)</i> , usando-se padrão de referência (Y experimental) e os dados obtidos pelo modelo (Y previsto), utilizando uma variável latente	158
Figura 65. Curvas de calibração e de validação obtidas por PLS para o <i>teor de níquel (mg/Kg)</i> , usando-se padrão de referência (Y experimental) e os dados	158

obtidos pelo modelo (Y previsto), utilizando uma variável latente

Figura 66. Curvas de calibração e de validação obtidas por PLS para o *teor de vanádio (mg/Kg)*, usando-se padrão de referência (Y experimental) e os dados obtidos pelo modelo (Y previsto), utilizando uma variável latente 159

Figura 67. Gráfico Box da dispersão dos dados obtidas na avaliação do Ferro pelos métodos: ISO 14597:97(E), ASTM D 5708-05 e Modelo Multivariado desenvolvido para previsão 162

Figura 68. Gráfico Box da dispersão dos dados obtidas na avaliação do Níquel pelos métodos: ISO 14597:97(E), ASTM D 5708-05 e Modelo Multivariado desenvolvido para previsão 162

Figura 69. Gráfico Box da dispersão dos dados obtidas na avaliação do Vanádio pelos métodos: ISO 14597:97(E), ASTM D 5708-05 e Modelo Multivariado desenvolvido para previsão 163

Figura 70. Resultados previstos para teores de ferro, níquel e vanádio, usando os três modelos de calibração desenvolvidos 165

Figura 71. Gráfico Ternário correspondente aos resultados de Ferro, Níquel e Vanádio nas amostras de petróleos para identificar processo de corrosão 166

Figura 72. Gráfico contendo a correlação entre os valores de vanádio e níquel e a relação Vanádio/Níquel para identificar amostras em relação ao grau de maturação dos óleos (petróleos) 166

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 Introdução

Os asfaltenos são compostos de alta massa molar que compõem as frações mais pesadas e polares dos petróleos e seus resíduos. Essas frações precipitam pela adição de alcanos leves com baixa massa molar, como por exemplo, n-pentano, n-hexano ou n-heptano, e são solúveis em solventes aromáticos, como o tolueno e benzeno. Os teores de carbono aromático nos asfaltenos são de cerca de 50%, sendo que sua massa molar varia entre 700 e 10.000 g/mol e o teor de heteroátomos (N, S e O) fica entre 5 e 10%, com densidade variando entre 1,1 e 1,3 g/cm³ (MacLean et al., 1997). Possui a aparência de um sólido vítreo, de coloração negra a marrom. Em relação à sua composição química, sabe-se que os mesmos são formados por moléculas de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos ou aromáticos e ainda possuem grupos funcionais que contêm oxigênio, nitrogênio, metais e enxofre.

Os asfaltenos são precipitados com n-heptano e n-pentano, e designados C7I (insolúveis em n-heptano) e C5I (insolúveis em n-pentano). A fração solúvel (óleo desasfaltenizado) é denominada genericamente como maltenos e encontra-se concentrada em resinas. As resinas podem ser separadas dos maltenos oriundos deste processo de desasfaltenização, primeiramente pela evaporação do floculante utilizado na precipitação dos asfaltenos e em seguida, pela adição de n-heptano para sua precipitação. As frações solúveis em n-heptano correspondem às resinas, aos aromáticos e aos saturados. Essas frações são separáveis seletivamente por meio de adsorção em sílica gel ou alumina. A Figura 1 apresenta um fluxograma de separação e classificação das diversas frações de petróleo. Podem-se observar, por meio do mesmo, que os asfaltenos podem ser considerados como uma “classe de solubilidade” (Sjöblom et al., 2003).

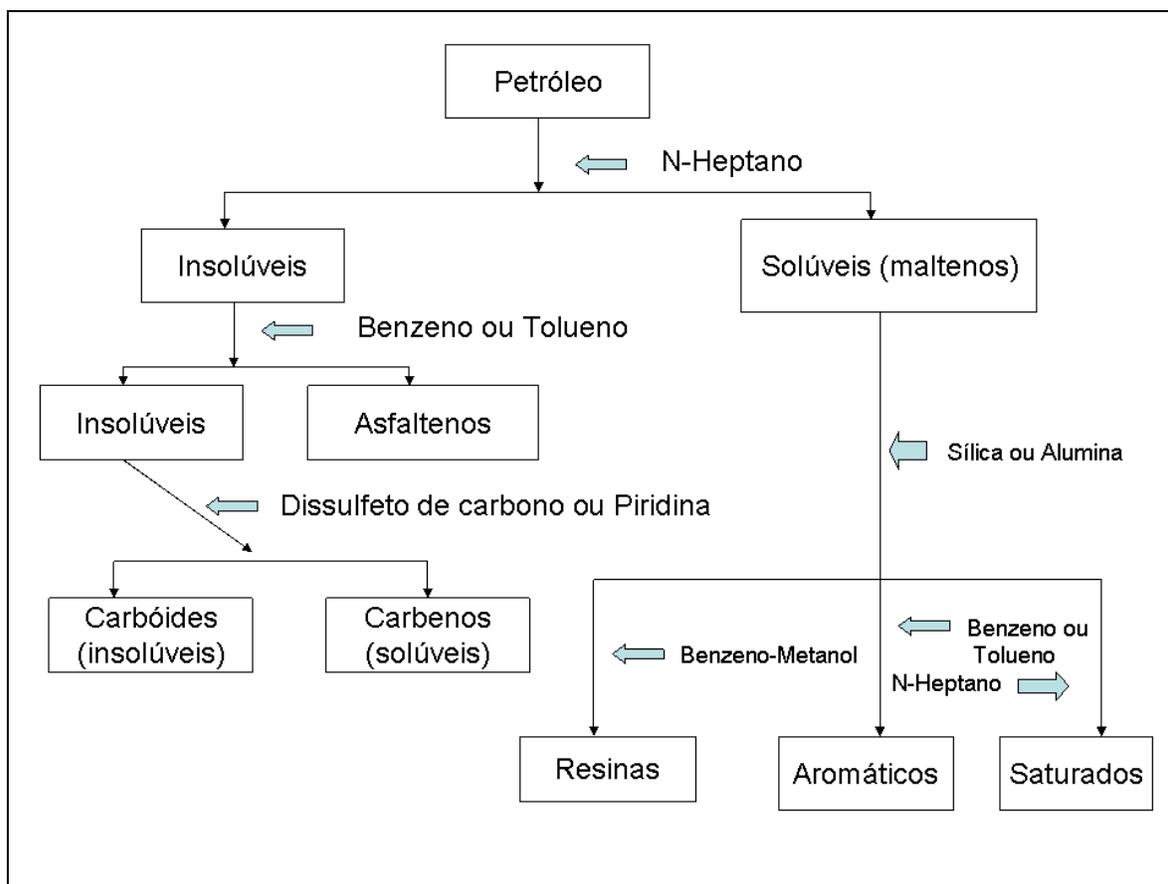


Figura 1: Fluxograma de separação e classificação das frações de petróleo, pelo método **SARA** (**S**aturados, **A**romáticos, **R**esinas e **A**sfaltenos). Adaptado de MacLean et al., 1997

Devido às suas características únicas e aos problemas que lhe são atribuídos na indústria do petróleo, os asfaltenos têm sido objeto de estudos exaustivos por pesquisadores em todo o mundo. Os problemas vão desde a extração ao refino do petróleo, passando pelo transporte e armazenamento. Sob condições específicas, podem precipitar e obstruir poros das rochas-reservatórias, o que acarreta diminuição da produção, podendo levar até a inviabilização da exploração do poço. A precipitação pode ocorrer também ao longo de toda a coluna de produção, em equipamentos e dentro de oleodutos, levando à restrição ao escoamento e à perda de pressão (Vasquez et al., 2000).

Os asfaltenos apresentam a capacidade de se agregarem e adsorverem nas interfaces óleo-água e gás-óleo. Quando se agregam, podem formar

depósitos sólidos, indesejáveis, que reduzem a recuperação do petróleo extraído ou a formação de espumas muito estáveis.

Na interface óleo-água, os asfaltenos estabilizam emulsões de água em óleo, pela formação de uma barreira mecânica à aglutinação das gotas durante as colisões. Esse fenômeno leva à necessidade de uma etapa de desemulsificação do óleo, que corresponde à separação do óleo e da água. Esta etapa é essencial, uma vez que a presença da água no petróleo é prejudicial ao transporte do mesmo (a água não agrega valor ao produto). Além disso, a presença da água contribui para a ocorrência de incrustações nos dutos ou de processos corrosivos durante o refino, especialmente em permutadores de calor, em fornos e no topo de torres de destilação a pressão atmosférica (MacLean et al., 1997). .

Na interface gás-óleo, os asfaltenos contribuem para formação de espumas muito estáveis de gás natural no petróleo levando a necessidade de adição de anti-espumantes (silicones) no processo de extração.

Outro problema é que nem sempre estas emulsões permanecem dispersas no petróleo e, freqüentemente, elas se aglomeram e formam fases com viscosidades maiores que o petróleo de origem, formando “borras” que deverão ser processadas com petróleo ou formando um passivo nas refinarias (Gamal et al., 2005).

A presença das frações de asfaltenos e resinas no petróleo são extremamente importantes, já que uma adequada correlação entre elas permite manter o material asfáltico em suspensão no petróleo, minimizando qualquer ação indesejável (MacLean et al., 1997; Andersen et al., 2001).

As propriedades físicas e termodinâmicas dos asfaltenos têm sido extensivamente estudadas, assim como o seu comportamento durante a extração e produção do petróleo (Diallo et al., 2000). As dificuldades em se estabelecer a estrutura química dos asfaltenos vêm da verificação de que os mesmos não representam uma única molécula, e sim uma família de moléculas de estruturas

semelhantes quanto à massa molar e polaridade, uma vez que são isolados do petróleo por processos envolvendo solubilidade.

Entre as propriedades físicas definidas para classificação dos petróleos, a escala hidrométrica Grau API ($^{\circ}\text{API}$) idealizada pelo American Petroleum Institute (API), juntamente com a National Bureau of Standards (NBS), é a utilizada na classificação dos petróleos.

A classificação dos petróleos é feita a partir de sua densidade determinado através do método ASTM D 5002-99 (2005) e sua importância se dá ao fato de expressar o comportamento do fluido durante o escoamento dentro do reservatório e em tubulações, já a viscosidade é um dado importante para o processo de refino, mas esta propriedade é altamente influenciada pela temperatura. O Grau API, portanto, é a propriedade mais adequada para a classificação dos petróleos.

O Grau API é determinado utilizando a expressão mostrada na equação (1):

$$^{\circ}\text{API} = (141,5/\rho) - 131,5 \quad (1)$$

Onde:

ρ = densidade relativa a 15,6 °C

Tabela 1. Grau API sugerido por algumas fontes (instituições/setores) da indústria petrolífera (Mothé et al., 2007)

<i>Fonte</i>	<i>Grau API</i>	<i>Fonte</i>
Leve (Parafínico)	≥34	Alberta Government/Canadá
	≥35,1	U.S. Department of Energy
	≥32,0	OPEP
	≥32,0	Petrobras – <i>offshore</i>
Médio (Naftênico)	25 - 34	Alberta Government/Canadá
	25 – 35,1	U.S. Department of Energy
	26 - 32	OPEP
	19 - 32	Petrobras – <i>offshore</i>
Pesado (Aromático) Viscosidade (10 cP – 100 cP) (No Fundo) Viscosidade (100 cP – 10.000 cP) (Na superfície)	10 - 25	Alberta Government/Canadá
	10 - 25	U.S. Department of Energy
	10,5 - 25	OPEP
	14 - 19	Petrobras – <i>offshore</i>
Ultra pesado (Aromático) Viscosidade (>10.000 cP)	≤10	Alberta Government/Canadá
	≤10	U,S, Department of Energy
	≤10,5	OPEP
	≤14	Petrobras – <i>offshore</i>

A viscosidade cinemática (resistência ao fluxo de um fluido sob gravidade) é outro parâmetro importante na classificação dos óleos pesados e ultrapesados, determinando as condições ideais de escoamento.

A proporção e estrutura química das frações asfálticas variam dependendo da procedência do óleo cru, contribuindo assim para que as mesmas possam apresentar comportamento termodinâmico distinto e seu conhecimento possibilita estabelecer os parâmetros que influenciam na estabilidade dos asfaltenos nos solventes e os fenômenos de agregação a eles associados devido à presença de grupos polares que contêm, predominantemente, carbono, oxigênio, nitrogênio e enxofre conforme podese visualizado na Figura 2 e a composição SARA (S=saturados, A=aromáticos, R=resinas e A=asfaltenos) obtidos (Tabela 2) indicam que existe uma variabilidade em relação às concentrações de cada componente em relação a suas características (Leon et al., 2000).

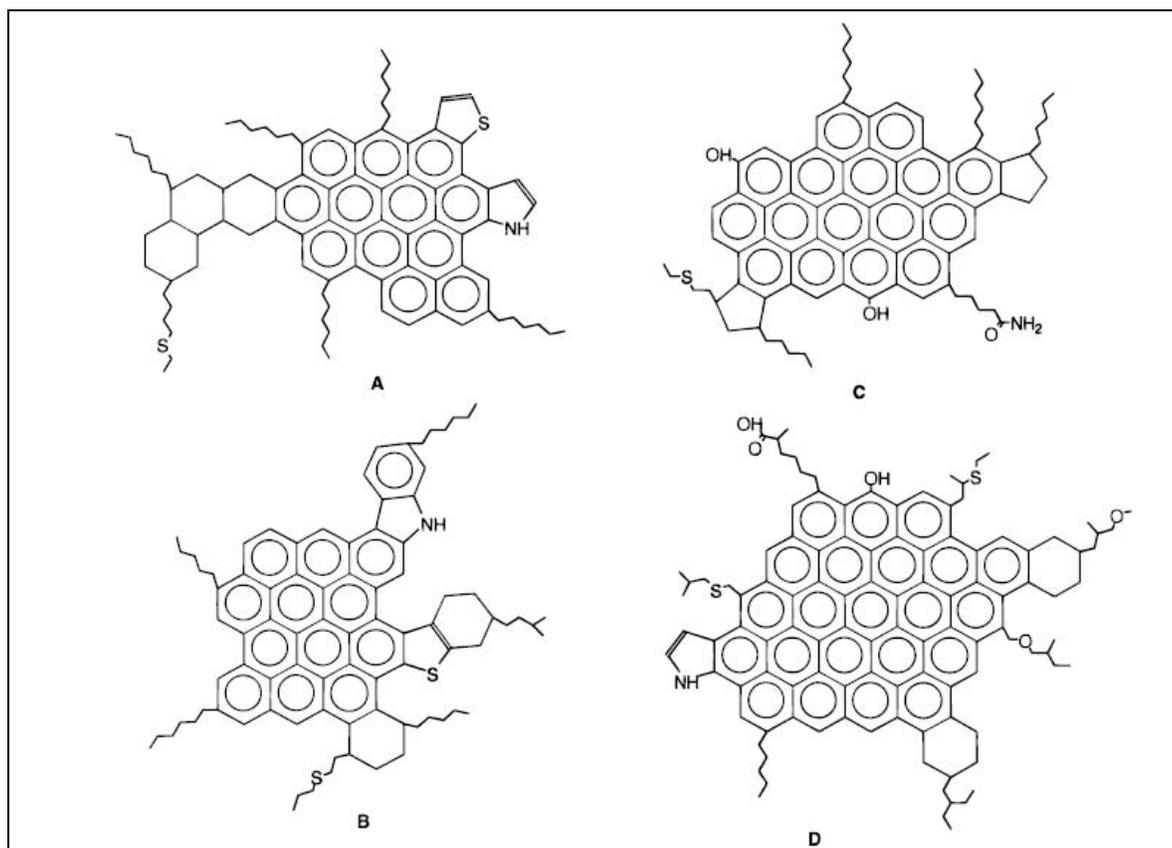


Figura 2. Estrutura das moléculas de asfaltenos estudadas para estabelecer modelos termodinâmicos. Adaptado de Leon et al., 2000

Tabela 2. Composição dos petróleos que geraram as estruturas propostas na Figura 2, determinadas pelo método SARA (Leon et al., 2000)

<i>Petróleo</i>	Saturados (% massa)	Aromáticos (% massa)	Resinas (% massa)	Asfaltenos (% massa)	^o API
A	32,3	42,2	19,8	5,8	19,5
B	37,9	38,3	14,9	8,9	20,0
C	52,4	36,3	10,5	0,8	28,6
D	36,9	37,9	19,4	5,8	24,6

Tissot (Tissot et al., 1984), a partir de um estudo com cerca de 550 petróleos propôs uma nova classificação dos petróleos, com base nos teores de hidrocarbonetos presentes no mesmo: alcanos (compostos parafínicos), cicloalcanos (naftênicos), e aromáticos, mais compostos de N, S, O (resinas e asfaltenos). Para seu estudo, os autores trabalharam apenas com a fração obtida na destilação ou corte de resíduo do petróleo obtido a 210 °C para evitar a decomposição recorrente às altas temperaturas ou da alteração de alguns compostos instáveis presentes no petróleo. Na Figura 3 é apresentado o fluxograma utilizado pelos autores para obtenção dos dados para classificação dos petróleos.

As análises quantitativas das frações obtidas podem ser realizadas através de técnicas distintas (cromatografia gasosa, espectrometria de massa, infravermelho e /ou ressonância magnética nuclear). Na Tabela 3 são mostrados os seis grupos de petróleos classificados por Tissot.

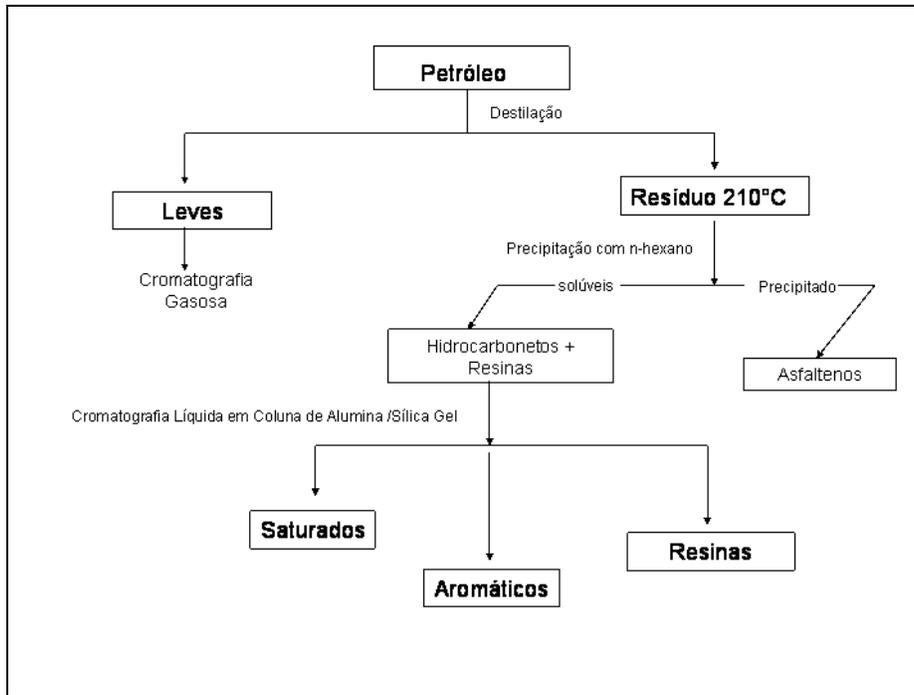


Figura 3. Fluxograma para análise composicional de petróleo proposto por Tissot (Tissot et al., 1984)

Tabela 3. Classificação dos petróleos de acordo com Tissot e Welte

Tipo de petróleo	Concentração de hidrocarbonetos no resíduo 210°C+		Teor de enxofre no óleo
Parafínicos	S > 50% AA < 50%	P > N e P > 40%	< 1%
Parafínicos-naftênicos		P ≤ 40% e N ≤ 40%	
Naftênicos		N > P e N > 40%	
Aromáticos intermediários	S ≤ 50% AA ≥ 50%	P > 10%	> 1%
Aromáticos asfálticos		P ≤ 10% e N ≤ 25%	
Aromáticos naftênicos		P ≤ 10% e N ≥ 25%	

Obs.: S = Saturados; P = Parafinas; N = Naftênicos; AA = Aromáticos + Resinas + Asfaltenos

Zílio e colaboradores (Zílio et al., 2002) descrevem os procedimentos realizados pelo CENPES (Centro de Pesquisa da Petrobras/Rio de Janeiro) para a determinação da composição química do petróleo em que se realiza previamente a destilação de uma pequena quantidade da amostra do petróleo, para obter um corte com ponto final de ebulição de 210 °C. Por cromatografia gasosa, identificam-se os compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos (PNA), e o resíduo é posteriormente

analisado por cromatografia de camada fina com um detetor de ionização de chama (TLC-FID), para identificação dos compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA).

Com este procedimento de fracionar o petróleo obtendo-se um destilado e um resíduo, procura-se garantir que todos os componentes do petróleo sejam quantificados sem uma eventual perda de leves, que poderia ocorrer caso o petróleo fosse analisado integralmente por uma única técnica.

Os mesmos autores advertem que estes procedimentos não apresentam bons resultados para a caracterização e atualmente, a metodologia usada para esta determinação inclui o fracionamento da amostra e o uso de duas técnicas cromatográficas diferentes das anteriores. Inicialmente, é feita a preparação da amostra por meio de uma destilação realizando um corte a temperatura de 260°C, com o objetivo de se ter dois componentes (destilado e resíduo).

O corte destilado é analisado por cromatografia de fluido supercrítico (SFC, do inglês, *supercritical fluid chromatography*), enquanto o resíduo é analisado por cromatografia líquida de média pressão (MPLC, do inglês, *medium pressure liquid chromatography*). Posteriormente, os resultados encontrados são recombinados matematicamente a partir de uma ponderação mássica, para a obtenção da composição do petróleo como um todo.

Como a separação dos polares (resinas e asfaltenos) por meio da cromatografia líquida de média pressão não é facilmente visualizável, os resultados de resinas e asfaltenos obtidos são agrupados como componentes polares.

A quantificação do teor de asfaltenos, se requerida, é realizada complementarmente pelo método IP 143. O teor de resinas, desta forma, é retirado a partir da diferença entre polares e asfaltenos. Após ser feita a ponderação dos resultados, a composição química do petróleo é fornecida em teor de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.

Os asfaltenos diferem das resinas, principalmente em função da aromaticidade e dos heteroátomos presentes, sendo que os grupos polares destas moléculas são justamente responsáveis pela sua agregação, pela interação e adsorção na interface sólido-líquido. Este fenômeno ocorre principalmente devido às interações entre os seus grupos funcionais com os polares existentes na superfície das argilas presentes (Spiecker et al., 2003).

Esta adsorção é importante no processo de produção de óleo, uma vez que podem induzir mudanças na molhabilidade (tendência do fluido a se espalhar ou aderir sobre uma superfície sólida, na presença de outro fluido) da rocha-reservatório, fundamentais para recuperação do petróleo residual. Isto ocorre, por exemplo, no método de recuperação secundária, que se refere à injeção de gás ou de água no reservatório, cujo propósito, em parte, é manter a pressão do mesmo.

A injeção de fluido no reservatório tem como finalidade deslocar o óleo para fora das rochas, processo puramente mecânico, sem qualquer interação química ou termodinâmica. O fluido mais utilizado é a água, por ser mais barata (Thomas et al., 2001). Quando a viscosidade do fluido injetado é muito menor que a do fluido a ser deslocado, o primeiro se move muito mais facilmente no meio poroso, ficando o óleo retido neste meio (óleos ultraviscosos). Nesta situação, há a necessidade de se buscar métodos que tenham por finalidade a redução da viscosidade ou das tensões interfaciais entre os fluidos, para aumentar a recuperação do petróleo. Além destas dificuldades, o óleo deverá ser bombeado através de tubulações para a superfície, quando produzido em *off-shore*.

Os problemas de depósitos em tubulações são devidos à alta viscosidade do óleo e ao potencial de precipitação dos asfaltenos e parafinas, encontradas em grandes quantidades nos óleos pesados.

Depósitos orgânicos podem ser formados no petróleo pela precipitação de suas frações pesadas (asfaltenos e resinas), em consequência de alterações de temperatura, pressão e composição do óleo. Estas precipitações podem ocorrer na rocha reservatório, na coluna de produção, no refino e nos tanques de estocagem,

inviabilizando o escoamento e causando gastos significativos para a remoção desses depósitos. Os asfaltenos, além de se depositarem, são adsorvidos em superfícies sólidas (Mohamed et al., 1999).

Os asfaltenos têm um comportamento de agregação que reflete em mudanças abruptas na viscosidade. Ao ser comparado a outros sistemas coloidais típicos, o agregado de asfaltenos assemelha-se a micelas reversas, nas quais o núcleo é polar e o meio exterior apolar. Há, no entanto, várias diferenças, como por exemplo, a força motriz de micelação. A diferença acentuada de polaridade dentro das moléculas de surfactante, inseridas no meio apolar (cadeias alquílicas com o núcleo aromático policondensado), mesmo contendo heteroátomos, não propiciam polaridade suficiente, tornando o sistema altamente polidisperso, tanto no que se refere ao tamanho das micelas quanto à sua composição (Ramos et al., 2001; Mohamed et al., 1999).

Os problemas relacionados aos asfaltenos no refino do petróleo apresentam ainda outras características. Embora a mistura de óleos incompatíveis, de origens diferentes, possa conduzir à sua precipitação no interior de tanques de armazenamento, as dificuldades estão mais relacionadas ao processamento de correntes contendo asfaltenos. Esta é a fração mais refratária ao refino, pelo menos para as tecnologias hoje existentes, devido à presença de metais (Ni e V), que envenenam e desativam catalisadores, tornando impossível sua hidrogenação. Iniciam-se reações de coqueamento, prejudicando o rendimento dos processos (bloqueando os centros ativos), em função da perda de conversão da carga. O coqueamento iniciado pelos asfaltenos pode ocorrer nas regiões mais aquecidas do interior dos fornos e nos permutadores, reduzindo a eficiência de troca térmica e provocando interrupções de produção (Albuquerque et al., 2006; Amorim et al., 2007).

Uma das técnicas utilizadas para a caracterização dos asfaltenos é a espectroscopia de absorção no infravermelho, quando são obtidas informações sobre os grupos funcionais presentes nestas moléculas. Um espectro

característico de absorção no infravermelho de asfaltenos é apresentado na Figura 4.

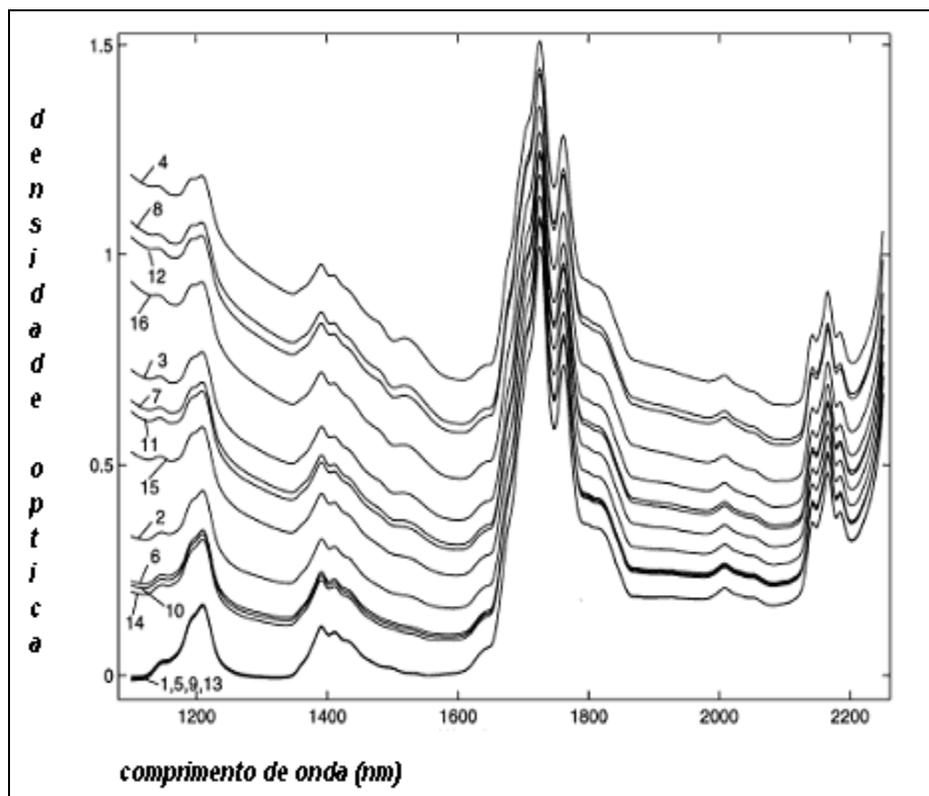


Figura 4. Espectros obtidos por FT-NIR (*Fourier-Transform Near Infrared Spectroscopy*) para 16 amostras de petróleo contendo asfaltenos e resinas

Adaptado de Sjöblom et. al., 2000

As amostras da Figura 4 foram agrupadas em três grupos, de acordo com sua composição:

- Grupo A (amostras 2, 3 e 4), que contêm apenas asfaltenos;
- Grupo R (amostras 5, 9 e 13), que contêm apenas resinas;
- Grupo M (amostras 6, 7, 8, 10, 11, 12, 14, 15 e 16), que contêm resinas e asfaltenos.
- Amostra 1 está isenta de asfaltenos e de resinas.

Os autores concluíram que a densidade óptica é reduzida para maiores teores de asfaltenos e aumentada para teores maiores de resinas (Sjöblom et. al., 2000).

A caracterização dos asfaltenos pode ser feita também através de cromatografia de camada fina (TLC-FID, do inglês, *Thin Layer Chromatography – Flame Ionization Detector*) pelo método **SARA**, que se constitui em uma ferramenta importante para separar os asfaltenos em sub-frações, de acordo com a sua aromaticidade (sub-frações: **Saturados**, **Aromáticos**, **Resinas** e **Asfaltenos**) (Sjöblom et al., 2006).

A determinação semiquantitativa de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) por cromatografia em camada fina e detecção por ionização de chama é um procedimento cromatográfico realizado através do preparo prévio da amostra para permitir sua homogeneização em clorofórmio e filtração em Millex[®]. São utilizados bastões Chromarods[®] pré-ativados para injeção da amostra (0,25 µL). Os bastões contendo a amostra são submetidos à eluição em hexano e o tempo necessário para percolação é de 23 minutos. O solvente deve ser eliminado colocando os bastões na estufa (60 °C por 1 minuto). A seguir, os bastões são colocados para percolar em tolueno com tempo previsto de 7 minutos e posteriormente secos em estufa para eliminação do solvente (60 °C por 5 minutos). A fase seguinte consiste na percolação com diclorometano/metanol por 10 minutos e finaliza-se o processo com a eliminação do solvente, como descrito anteriormente.

Os bastões são colocados no cromatógrafo com as seguintes condições:

- 1) Fluxo de hidrogênio: 160mL/min;
- 2) Fluxo de ar: 2,0 L/min;
- 3) Velocidade de varredura: 30s/bastão.

Os cromatogramas das amostras são processados traçando uma linha de base do primeiro ao último pico. A área de saturados estará compreendida entre 1 e

25 minutos. A área de aromáticos entre 25 e 35 minutos, a de resinas, entre 35 e 45 minutos e os asfaltenos, a partir de 45 minutos até o final do cromatograma.

Os resultados são expressos em porcentagem em peso com dois algarismos significativos e o resultado final deve ser a média das injeções. Resultados com valor abaixo de 1% são reportados como “menor que 1%”.

Portanto, o emprego da técnica analítica TLC-FID (cromatografia de camada delgada acoplada a um detector de ionização de chama), em que está fundamentada a técnica cromatográfica SARA, separa a amostra de petróleo segundo a sua capacidade em eluir em solventes distintos.

Como a fração utilizada na técnica cromatográfica depende da extração prévia dos maltenos e asfaltenos, esta extração pode ser realizada em alcanos (pentano ou heptano) e a fração solúvel denominada “maltenos” é analisada pela técnica cromatográfica descrita e a fração insolúvel “asfaltenos” é analisada através do método IP 143-1984(1989), que se fundamenta na precipitação dos asfaltenos por n-heptano em extrator Soxhlet.

Middea (Middea, 2006) estudando a influência do meio solvente sobre o fenômeno de agregação de macromoléculas asfálticas fez uma adaptação do método de extração Soxhlet apresentado no IP 143-1984(1989), alterando a massa da amostra (5 gramas) e tempo (120 horas) com o objetivo de se ter uma quantidade de precipitados suficiente para sua caracterização.

Aplicou a técnica de absorção no ultravioleta visível para detectar impurezas de maltenos nos asfaltenos durante o processo de extração. O precipitado obtido foi lavado com excesso de heptano e seco a vácuo e posteriormente solubilizado em tolueno para retirada de possíveis carbenos (material orgânico presente nos betumes e solúveis em tetracloreto de carbono) e carboídes (material orgânico não betuminoso e solúvel em dissulfeto de carbono) presentes na amostra. O asfaleno foi armazenado em local escuro e a baixa temperatura para evitar qualquer modificação em sua estrutura original.

Através deste estudo, foi possível detectar que o tempo proposto pelo método IP 143-1984 (1989) que prevê 60 minutos de extração é insuficiente para completa extração dos maltenos, conforme demonstrado na Figura 5.

Verifica-se uma variação das absorbâncias máximas entre 450 e 500 nm em relação ao tempo necessário de extração completa dos maltenos e observa-se o término da extração dos maltenos quando ocorre o menor valor de absorbância. Através da construção do gráfico de absorbância em função do tempo, fica evidenciado que, quanto maior o tempo de extração menor o valor de absorbância, indicando a variação decrescente de concentração dos maltenos nos precipitados asfaltênicos obtidos.

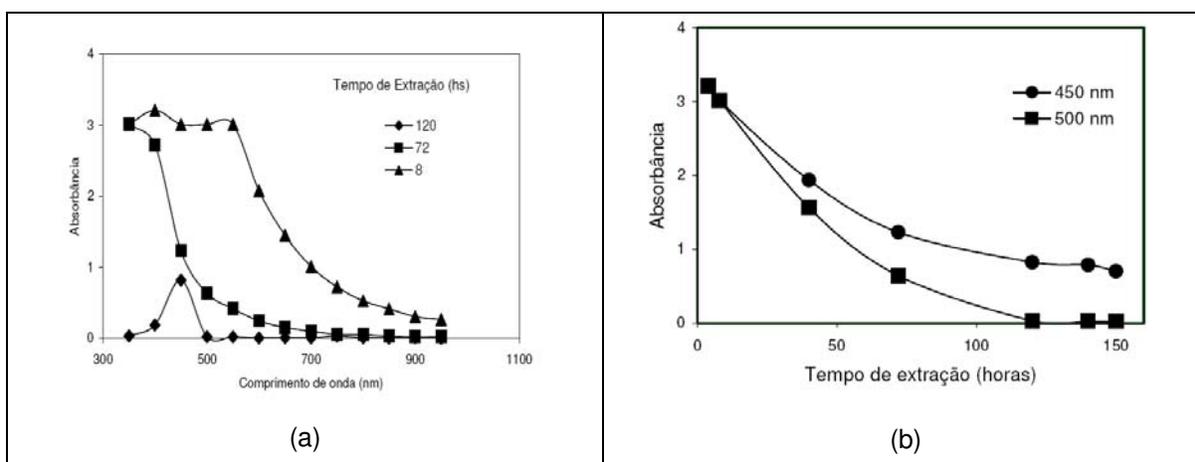


Figura 5. (a) Avaliação do perfil de extração acompanhado por espectrometria de absorção no ultravioleta - visível na região de 350-950 nm, das soluções coletadas em três tempos diferentes. (b) Influência do tempo de contato entre a solução de n-heptano e o petróleo nas lavagens sucessivas. Adaptado de Middea, 2006

Ramos (Ramos, 2006) comparou os resultados obtidos para os teores de asfaltenos pela técnica cromatográfica SARA em relação ao n-alcano utilizado na extração dos asfaltenos e evidenciou que os resultados obtidos são diferentes em função da forma distinta de separação desta fração, quando se utiliza n-alcenos distintos. Obtendo diferentes tipos de frações asfaltênicas a partir do mesmo petróleo, ele adotou dois alcanos diferentes para execução da fase de extração dos asfaltenos e maltenos e os classificou como insolúveis em pentano (C5I) e solúveis

em pentano (C5S) e, alterando o solvente, em insolúveis em heptano (C7I) e solúveis em heptano (C7S).

A fração solúvel (óleo desasfaltenizado) é denominada genericamente como maltenos e neles são encontradas as resinas. As resinas podem ser separadas dos maltenos dos solúveis em n-heptano (C7S) ou solúveis em n-pentano (C5S). Avaliando os resultados cromatográficos destas frações, observou-se que a fração C7I apresenta menores teores de resinas quando comparada à fração C5I.

Ele concluiu que os asfaltenos desta fração são formados predominantemente de grupos aromáticos em relação ao obtido na fração C5I. E isto é devido à aromaticidade estar associada à afinidade com o solvente tolueno (maior capacidade de eluição). Portanto, a extração dos asfaltenos com heptano (aumento da cadeia carbônica dos n-alcenos) utilizado para precipitar os asfaltenos resulta na obtenção de um maior número de carbonos aromáticos para os asfaltenos C7I. O procedimento aplicado pelo autor é apresentado na Figura 6.

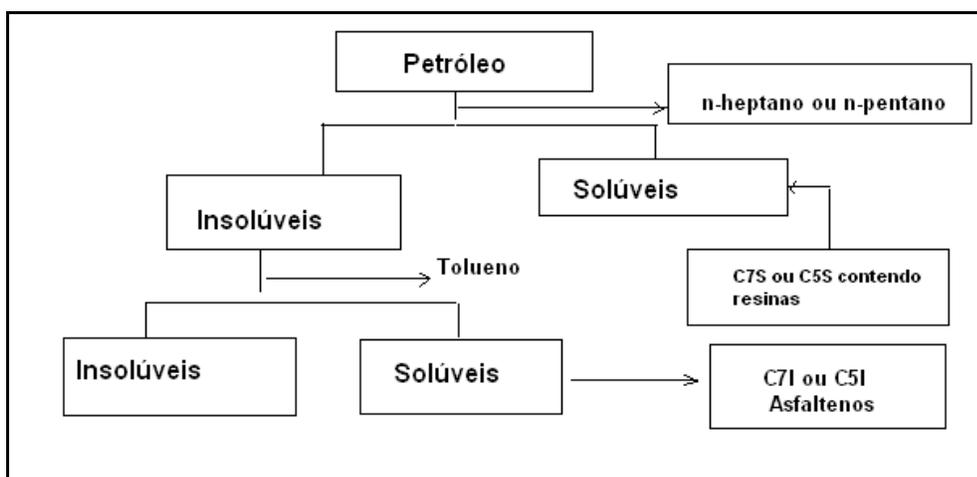


Figura 6. Processo de separação dos asfaltenos e resinas. Adaptado de Ramos, 2006

Tissot e Weltre (Tissot et al., 1984) definiram os principais componentes do óleo cru para a sua classificação em termos de alcanos (ou parafinas), cicloalcanos (ou naftenos) e aromáticos.

Os hidrocarbonetos saturados são usualmente os mais importantes dos principais constituintes do petróleo. A principal exceção a esta regra são óleos degradados, os quais podem ter perdido parcialmente ou completamente seus alcanos, e ainda, alguns óleos imaturos ricos em constituintes pesados e nafteno-aromáticos. A distribuição de hidrocarbonetos saturados contidos no óleo é a seguinte:

1) óleos que possuem 60% de hidrocarbonetos saturados na sua forma bruta são chamados de óleos naftênico-parafínicos;

2) óleos com 40-50% de hidrocarbonetos saturados são conhecidos como óleos aromáticos;

3) óleos com somente 20-25% de hidrocarbonetos saturados representam os óleos pesados que sofrem a degradação, ou seja, óleos que perderam parte ou totalmente seus alcanos.

Aromáticos e hidrocarbonetos nafteno-aromáticos são usualmente o segundo grupo mais importante dos constituintes do petróleo. Para a maioria (87%) dos óleos, a quantidade destes componentes varia de 20 a 45% (em peso) da fração com ponto de ebulição acima de 210°C. Somente 10% dos óleos contêm menos do que 20% de aromáticos, e apenas uma minoria (3%) contêm mais do que 45%.

Resinas e asfaltenos usualmente estão entre 0 e 40% nos óleos brutos, dependendo do tipo genético e maturação térmica. Seu volume é geralmente maior em petróleo imaturo de regiões rasas e diminui com o aumento da profundidade. Em óleos pesados, resultantes da alteração por atividade microbiana, lavagem por água e oxidação, seu conteúdo alcança limites de 25 a 60%, devido à eliminação ou degradação de hidrocarbonetos.

Os asfaltenos são especificamente problemáticos no tratamento de óleos pesados ($^{\circ}\text{API} \leq 20$), pela maior tendência a flocular e precipitar durante a

produção, transporte e o refino. A precipitação e a deposição de sólidos parafínicos também afetam a produção, transporte e a estocagem do petróleo, sendo um problema comum enfrentado pela indústria de óleo ao redor do mundo. Isso ocorre porque muitos reservatórios contêm hidrocarbonetos pesados que possam precipitar quando as condições de temperatura e pressão mudam.

Em atividades de produção *offshore*, em águas profundas, os problemas decorrentes da cristalização de parafinas podem ser agravados, em função das maiores profundidades de água, que significam menores temperaturas e condições mais severas de escoamento, visto que existem linhas submarinas extensas e expostas a ambientes frios (da ordem de 5°C) e a grandes pressões (como 270 Kgf/cm²). Desse modo, são proporcionadas condições favoráveis à precipitação e à deposição de parafinas em poços, superfícies de linhas de produção, transporte e equipamentos de processo. Então, o desenvolvimento de campos de petróleo em águas profundas e ultraprofundas podem ser seriamente comprometidos pela cristalização de parafinas.

A solubilidade de compostos parafínicos é muito sensível a mudanças de temperatura. Fatores que reduzem a temperatura do óleo contribuem fortemente para o processo de cristalização. Na maioria das condições de reservatório, os compostos parafínicos permanecem como constituintes solúveis no óleo, em um estado de equilíbrio. Quando esse equilíbrio sofre distúrbios, devido a diversos fatores, a precipitação/cristalização ocorrerá, devido às alterações nas condições de temperatura-pressão (e composição) às quais o óleo é submetido em um determinado ambiente.

Produtos de corrosão também atuam como agentes de nucleação para cristais de cera que, ao atingirem tamanho crítico, se tornam estáveis. Uma vez que os núcleos tenham se formado e a temperatura permaneça abaixo da chamada Temperatura de Início do Aparecimento de Cristais (TIAC), as moléculas adicionais são agrupadas e esses sítios de nucleação se tornam parte do crescimento desta estrutura lamelar (Baldotto, 2004).

Os asfaltenos são conhecidos pela capacidade de formar micelas e colóides e, em solventes aromáticos, suas moléculas apresentam caráter surfactante, colóides e ou como partículas precipitadas, associadas ou não a moléculas de resinas. Um dos mecanismos utilizados para explicação da estabilidade das emulsões contendo asfaltenos e resina se dá ao fato de abaixarem a tensão interfacial entre o óleo e água, sendo este efeito mais crítico quando os asfaltenos estão na presença de solventes aromáticos, devido à tendência de formarem com compostos aromáticos interações do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, como interações ácido-base entre vários grupos ácidos e básicos presentes (Ramos et al., 1997).

Mecanismo que descreve este comportamento:

Monômero dissolvido \rightarrow Micelas \rightarrow Partículas \rightarrow Precipitados

1.1.2 Caracterização dos asfaltenos

A economia mundial ainda é bastante atrelada à produção de petróleo. Nos últimos anos, novos horizontes de produção, em profundidades superiores a 2000 metros de lâmina d'água de costas continentais (como Golfo do México – México, Bacia de Campos, Santos e a do Espírito Santo – Brasil e a do Mar do Norte – Inglaterra) têm exigido da indústria de óleo e gás novas tecnologias, envolvendo custos elevados, operações e equipamentos de última geração em complexidade e também capazes de atender às rígidas normas de segurança internacional para este tipo de atividade.

A caracterização adequada dos constituintes de petróleo é uma informação indispensável para a determinação do comportamento termodinâmico que irá dar subsídio para todas as operações de produção de petróleo, desde as estimativas das reservas existentes, até os projetos para sua produção, condições de transporte e refino.

Grandes jazidas com volumes significativos de óleos pesados e de alta viscosidade (100 – 10.000 cp) e baixos °API (10 - 20) vêm sendo descobertos nas Bacias de Campos e de Santos, de produção *off-shore* no Brasil. Isto é um grande desafio para a indústria de petróleo, pois o seu processamento não é tão simples como o do óleo leve. O processamento de óleos pesados fornece rendimentos menores de produtos de alto valor agregado (naftas e diesel), resultando em menores benefícios, considerando-se os altos custos operacionais para refinar o mesmo volume de óleos leves (°API >20) (Pinto et al., 2003).

A cada ano, tem-se verificado uma demanda crescente para a produção de petróleos com estas características, com investimentos da ordem de milhões de dólares. As pesquisas concentram-se na prevenção, controle e remoção desses depósitos parafínicos dos tubos de produção, equipamentos e oleodutos. Conseqüentemente, uma previsão dos perfis e temperaturas de precipitação/deposição de asfaltenos ao longo do sistema de produção, assim como as possíveis zonas de parafinação e nucleações favorecidas pelos asfaltenos são de fundamental importância (Ramos et al., 2001).

A técnica analítica de fluorescência de raios-X (XRF) tem sido utilizada para a avaliação qualitativa-quantitativa da composição química em vários tipos de amostras, de interesses ambientais (Eksperiandova et al., 2002; Anjos et al., 2000; Pataca et al., 2005; Piorek et al., 1985; Bichinho et al., 2004), petroquímica (ASTM D2622-05; ASTM D4294 -03; ASTM D7212-06; ASTM D7220-06; ASTM D7039-04; ASTM D6376-06; ISO 14597-1997; ASTM D6443-04; Kessler et al., 2002; Miskolczi et al., 2005), geológica (Hana et al., 2006; Carneiro et al., 1996), arqueológica e de obras de artes (Echard et al., 2004; Mantler et al., 2000). Esta técnica, por ser não destrutiva, e por permitir a análise de vários elementos simultaneamente, de modo rápido e de baixo custo, encontra-se hoje bem disseminada pela comunidade científica e técnica.

Considerando-se a importância dos estudos científicos utilizando-se a espectroscopia de raios-X, desenvolveu-se neste trabalho uma alternativa para a

determinação de asfaltenos envolvendo a fluorescência de raios-X por comprimento de onda dispersivo, mas com foco principalmente no uso do espalhamento da radiação e a análise quimiométrica dos dados químicos.

1.2 Objetivos Gerais

O principal objetivo deste trabalho é desenvolver uma nova aplicação da técnica de fluorescência de raios-X, baseada nos sinais analíticos gerados pelo efeito fotoelétrico e pelos espalhamentos Compton, Rayleigh e, principalmente, Raman de raios-X, gerados por uma fonte (tubos de raios-X) em amostras de petróleo. Os espectros obtidos são tratados por técnicas quimiométricas para quantificação do teor de asfaltenos, Grau API e determinação de metais (Ferro, Níquel e Vanádio). Os dados para correlação são determinados através dos métodos IP143/84 (1989) para determinação do teor de asfaltenos, a norma ASTM D 5002-05 para determinação da densidade e das normas ASTM D5708-05 e ISO 14597:97(E) para determinação de metais em amostras de petróleos oriundas das principais bacias petrolíferas brasileiras, assim como, petróleos de origem internacional.

1.2.1 Objetivos Específicos

1) Conduzir estudos que comprovem que a região do espalhamento da radiação fornece informações qualitativas e quantitativas a respeito das amostras, após definir a massa de amostra e o tempo de irradiação ideal para a coleta dos espectros nesta região, aplicando-se planejamento experimental.

2) Avaliar a classificação dos petróleos com dados do XRF segundo critérios internacionais (Grau API) de alguns petróleos nacionais e internacionais pelo método dos Componentes Principal (PCA), em função desta característica.

3) Avaliar o potencial da técnica na aplicação do método de Regressão dos Mínimos Quadrados Parcial (PLS) na quantificação do teor de asfaltenos nas amostras de petróleos.

4) Avaliar o potencial da técnica na aplicação do método de Regressão dos Mínimos Quadrados Parcial (PLS) na quantificação do Grau API nas amostras de petróleos.

5) Avaliar o potencial da técnica na aplicação do método de Regressão dos Mínimos Quadrados Parcial (PLS) na quantificação de metais (ferro, níquel e vanádio), comparando com dois métodos tradicionais.

1.3 Escopo e Organização da Dissertação

Estudos com espalhamento de raios-X aliada a quimiometria, principalmente no que se refere à obtenção de dados experimentais em matrizes orgânicas têm sido o foco dos estudos do grupo de pesquisa GERX - Grupo de Espectrometria de Raios X e a partir de 2005, alguns trabalhos começaram a ser publicados (Bueno et al., 2005; Verbi et al., 2005; Bortoleto et al., 2005; Alexandre, 2006; Bortoleto et al., 2006; Pereira, 2006) mostrando resultados interessantes e promissores. Dentro desse contexto esta dissertação foi desenvolvida, como compromisso de se avaliar a potencialidade da técnica para amostras de petróleo, ressaltando que a quimiometria para a análise dos dados exerce um papel fundamental em todos os trabalhos da área.

Esta dissertação se encontra organizada em sete capítulos. No Capítulo 1, procurou-se introduzir a importância do tema de estudo e especificar os objetivos deste trabalho, que foram a determinação do teor de asfaltenos, Grau API, ferro, níquel e vanádio por XRF.

A revisão da literatura está dividida em dois capítulos. A técnica de fluorescência de raios – X é apresentada no Capítulo 2 juntamente com seus aspectos mais relevantes e os métodos multivariados de calibração são estudados e descritos no Capítulo 3, foram também apresentadas às recentes aplicações do uso do espalhamento raios X como sinal analítico da fluorescência.

Os procedimentos experimentais (materiais e métodos) relativos à obtenção dos parâmetros Grau API, teor de asfaltenos e metais são descritos no Capítulo 4.

No Capítulo 5 da dissertação encontra-se a apresentação dos resultados e discussões, bem como será apresentado os modelos de calibração multivariada para os parâmetros descritos e suas respectivas validações.

As conclusões e sugestões de trabalhos futuros serão apresentadas no Capítulo 6.

No Capítulo 7, foi apresentada as referencias bibliograficas.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA ESPECTROSCOPIA DE RAIOS-X

2.1 Fluorescência de raios-X (XRF)

A análise por fluorescência de raios-X é um método qualitativo e quantitativo que tem como base as medidas das intensidades (número de raios-X detectados por unidade de tempo) dos raios-X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando devidamente excitada. Os raios-X emitidos por tubo de raios-X, por fonte radioativa ou por radiação síncrotron, podem ser utilizados na excitação dos elementos, os quais, por sua vez, emitirão linhas espectrais com energias características e cujas intensidades estão relacionadas com a sua concentração na amostra.

Em um tubo de raios-X, elétrons são gerados a partir de um filamento metálico aquecido (cátodo). Estes elétrons são acelerados por alta voltagem em direção a um alvo metálico (ânodo). Fótons de raios-X são produzidos quando os elétrons colidem com os átomos e núcleos deste alvo metálico. Isto ocorre a partir da aplicação de uma voltagem de 10 a 100 kV (podendo ser utilizadas voltagens ainda maiores). A Figura 7 esquematiza um tubo de raios-X.

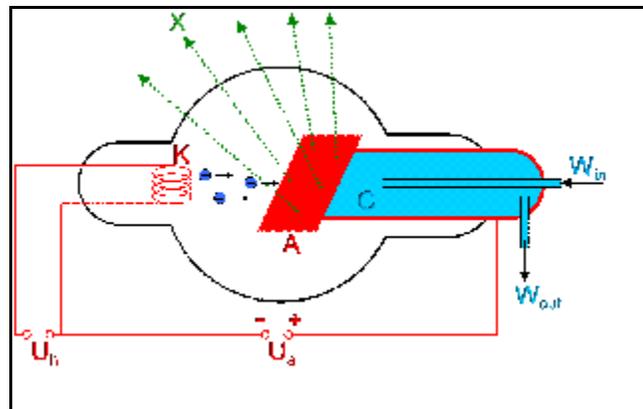


Figura 7. Esquema de um tubo Coolidge de raios-X, (K – cátodo, A – ânodo, C – sistema de refrigeração, W_{in} e W_{out} – entrada e saída de água para refrigeração do tubo).

Adaptado do The cathode ray tube site (http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_tube)

A interação da radiação de alta energia ($> 1 \text{ keV}$) com a matéria engloba os fenômenos fotoelétricos e interações concomitantes, como os efeitos Compton e Rayleigh, formação de pares e desintegração nuclear. Estes dois últimos fenômenos só ocorrem quando altíssimos valores de potência da fonte (MeV) estão envolvidos (Figura 8), não estando portanto acontecendo em equipamentos de fluorescência de raios-X convencionais (Figuras 9 e 10).

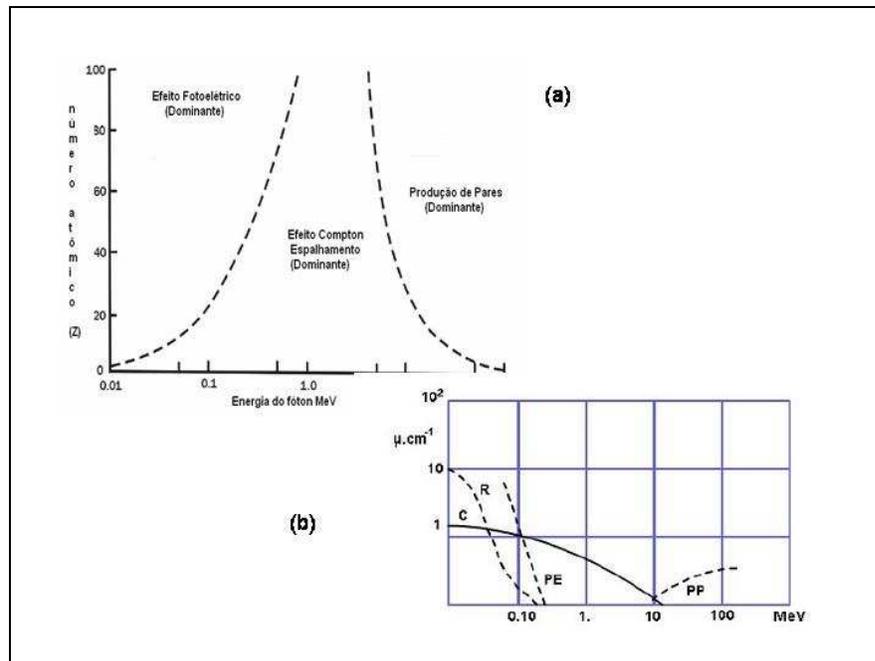


Figura 8. (a) Efeitos dominantes que dependem da intensidade de energia fornecida e do coeficiente de absorção de massa (diretamente relacionado com o número atômico, Z). (b) Diagrama do coeficiente de absorção, μ , para quatro tipos de interação com a matéria em MeV. PE= Efeito Fotoelétrico; C= Espalhamento Compton; PP= Produção de Pares; R= Espalhamento Rayleigh; PD= Fotodesintegração (Energias características do Cobre, 8 KeV). Adaptado de Connollis, 2005

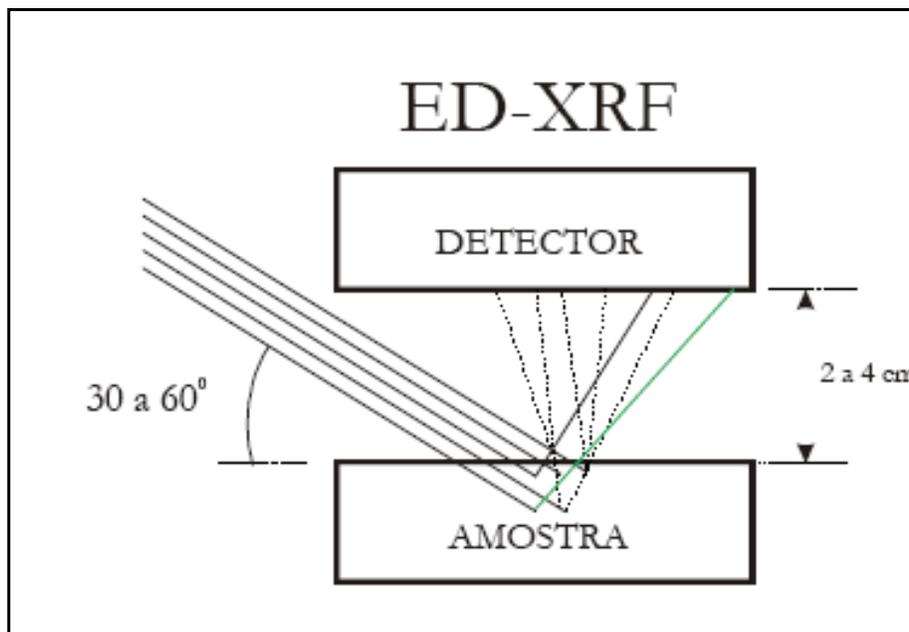


Figura 9. Geometria de excitação – detecção em equipamentos de ED-XRF (ED-XRF, do inglês - *energy dispersive X-ray fluorescence*)

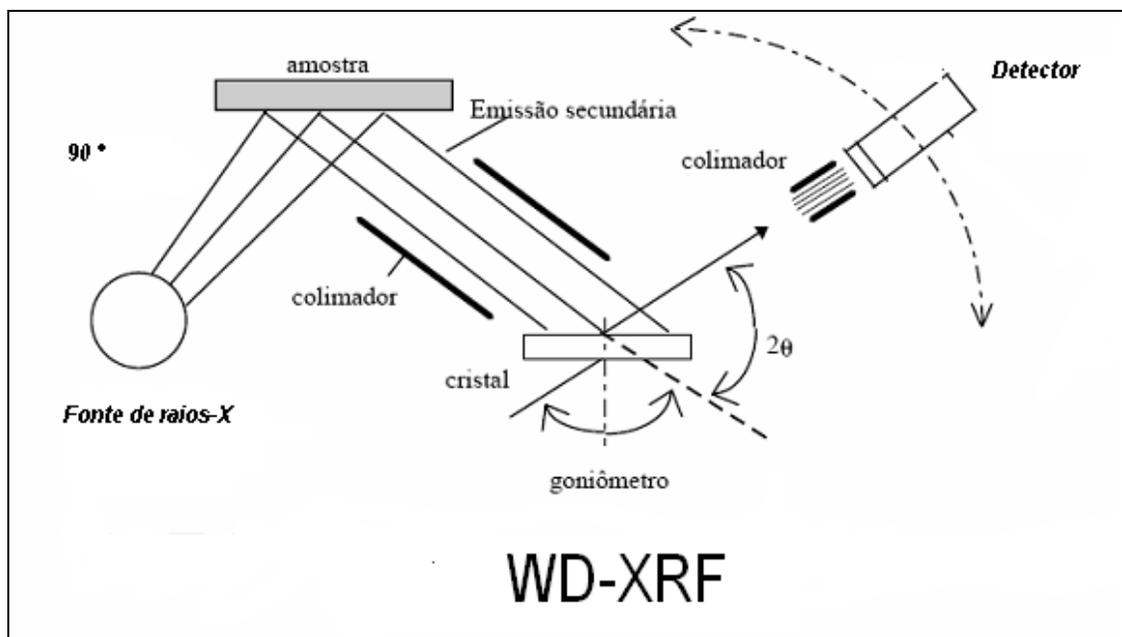


Figura 10. Geometria de excitação – detecção em equipamentos de WD-XRF (WD-XRF, do inglês - *wavelength dispersive X-ray fluorescence*)

Para que haja a ocorrência do fenômeno fotoelétrico, alguns fatores devem ser considerados, tais como, intensidade e tipo de fonte de excitação de raios-X e propriedades das amostras (coeficiente de absorção linear, coeficiente de absorção de massa e energia da borda de absorção – Absorption Edge) (Jenkis, 1999).

Para excitações com radiações eletromagnéticas, como as realizadas com tubos de raios-X e fontes radiativas, há uma relação simples entre a intensidade de uma linha característica ($K\alpha$ e $L\alpha$) e a concentração do analito.

Assumindo que a amostra seja homogênea, com espessura uniforme D e desprezando os efeitos de reforço (absorção-intensificação), a equação que descreve a intensidade da linha $K\alpha$ do analito de interesse produzida numa camada dx a profundidade x (Figura 11) pode ser escrita como produto de três probabilidades:

- 1) A probabilidade da absorção do feixe da radiação eletromagnética primária ou de excitação pela amostra, atravessando a espessura $x/\text{sen}\theta$;
- 2) A probabilidade de excitação e posterior emissão dos raios-X $K\alpha$ do analito presente na camada dx ;
- 3) A probabilidade de absorção dos raios-X característico $K\alpha$ ao atravessar a espessura $x/\text{sen}\theta$, ser detectado.

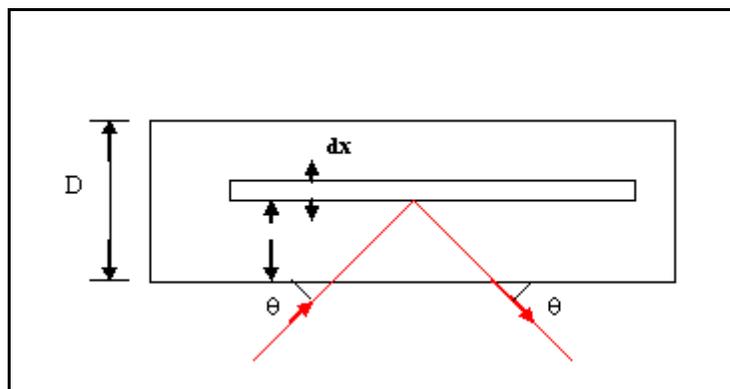


Figura 11. Representação esquemática da geometria de excitação para feixe de radiação eletromagnética em fluorescência de raios-X

A probabilidade P_1 de absorção dos raios-X primário pela amostra, atravessando a espessura $x/\text{sen}\theta$ pode ser expressa através da equação 2.

$$P_1 = e^{-\frac{\mu_0 \rho_0 x}{\text{sen}\theta}} \quad (2)$$

Onde:

μ_0 = coeficiente de absorção de massa da matriz ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$) na energia dos fótons incidentes;

ρ_0 = densidade da matriz (g cm^{-3});

θ_0 = ângulo de incidência (entre a direção do feixe incidente e a superfície da amostra).

O valor de μ_0 pode ser calculado como a somatória dos produtos dos coeficientes de absorção de massa pela fração em massa de todos os elementos da amostra.

A probabilidade P_2 da radiação de excitação produzir uma vacância nos átomos de um analíto contidos na camada dx , como conseqüente produção de raios-X característicos é dada pela equação (3).

$$P_2 = \tau \left(1 - \frac{1}{j} \right) w \cdot f \cdot \rho \cdot dx \quad (3)$$

Onde:

τ = coeficiente de absorção de massa para efeito fotoelétrico do analito ($\text{cm}^2 \text{g}^{-1}$) na energia de excitação;

j = razão de salto (jump ratio) $K \rightarrow L$;

w = rendimento de fluorescência da camada K;

f = fração de fótons K emitidos como raios $K\alpha$ característicos do analito;

ρ = “densidade” (g cm^{-3}) ou concentração do analito em base de volume na camada dx .

O coeficiente de absorção para efeito fotoelétrico exatamente na energia de corte de absorção tem dois valores: um superior, que indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas e outro inferior, que indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas, com exceção da camada K (Figura 12).

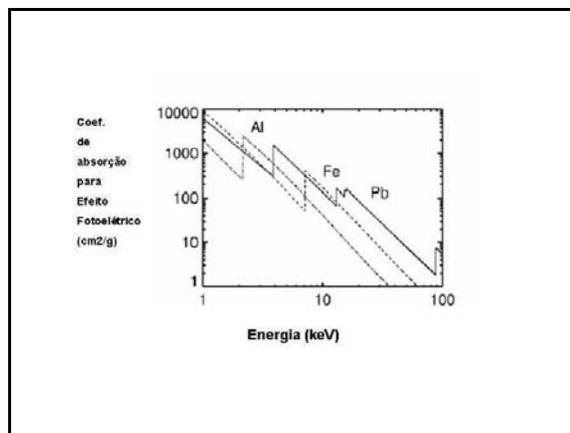


Figura 12. Dependência do coeficiente de absorção de massa em função da energia, para elementos Alumínio, Ferro e Chumbo

Desse modo, a razão entre os valores, superior e inferior, denominada de razão de salto ou “*jump ratio*”, indica a probabilidade de se retirar elétrons de todas as camadas em relação à probabilidade das camadas L, M, etc. Por outro lado, o termo $\left(1 - \frac{1}{j}\right)$ representa a probabilidade de se ionizar a camada K em relação a todas as camadas K, L, M, etc, e assim o termo $\tau \cdot \left(1 - \frac{1}{j}\right)$ representa o número de ionizações ocorridas na camada K.

O fenômeno fotoelétrico pode ser considerado como uma interação copuscular entre o fóton e o elétron. Neste caso, o fóton “colide” com o elétron e transmite para este toda a sua energia, desaparecendo por completo. O elétron, por sua vez, é ejetado do material, como ilustrado na Figura 13. Portanto, para a ocorrência do efeito fotoelétrico, a energia $h\nu$ do fóton deve ser maior ou igual à energia de ligação do elétron com o átomo do material alvo. A energia cinética K do elétron ejetado depende da energia do fóton incidente e da energia de ligação do elétron.

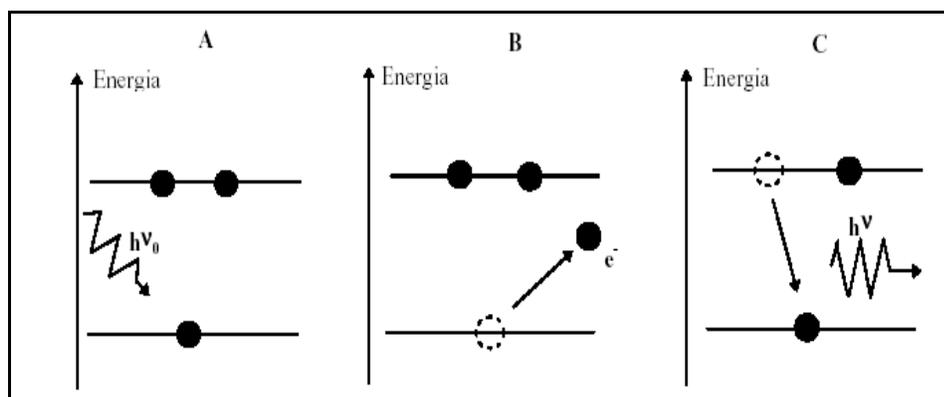


Figura 13. Fenômeno fotoelétrico que é a base principal da XRS (XRS, do inglês *X-Ray Spectroscopy*), (A) fóton incidente chega ao átomo, (B) elétron de camada interna é ejetado deixando vacância, (C) elétron de camada mais energética decai e ocupa a vacância emitindo fluorescência. Adaptado de Belmonte, 2005

A equação 4 descreve este fenômeno.

$$K = h\nu - \omega \quad (4)$$

Onde:

K = energia cinética do elétron;

ω = energia de ligação;

h = constante de Planck;

ν = frequência da radiação.

O efeito fotoelétrico ocorre com maior probabilidade para fótons incidentes de baixa energia (< 30 keV) e para interações com elementos de médio a elevado número atômico, quando o coeficiente de absorção para raios-X é adequado.

O elétron ejetado nesse processo deixa uma vacância que será preenchida por um elétron oriundo de um nível mais energético. Há então a emissão de um fóton, cuja energia será igual à diferença entre a energia do nível inicial e do nível final. A esse fenômeno, dá-se o nome de fluorescência de raios-X.

A maior possibilidade de ocorrer interação se dá quando a energia $h\nu$ do fóton for igual à energia de ligação do elétron. A probabilidade decai com o aumento da energia do fóton. Quando interações com a camada K são permitidas, 80% das interações ocorrem nesta camada.

Quando o fóton atinge a energia de ligação da camada K, observa-se um brusco crescimento nas secções de choque, aumentando também bruscamente o coeficiente de absorção para aquela transição. O mesmo pode ser observado para a camada L.

A emissão de raios-X não é o único processo que ocorre com a excitação das amostras com uma fonte de raios-X. Existe uma fração de fótons de raios-X provenientes da fonte que é espalhada por átomos da

amostra com baixa secção de choque. Como consequência, o espectro apresentará a radiação fluorescente da amostra, como também radiação espalhada do tubo de raios-X. A radiação espalhada será visualizada em valores de energia nas linhas de emissão do elemento constituinte do ânodo da fonte de excitação.

O primeiro efeito relacionado com a radiação espalhada é conhecido como Compton ou espalhamento incoerente da radiação. Neste processo, os fótons incidentes são defletidos de um ângulo θ com respeito a sua direção de propagação inicial, transferindo uma fração de sua energia para o elétron, assumido inicialmente em repouso, que é conhecida como energia de recuo do elétron. Esta energia é função do ângulo de espalhamento, podendo variar de zero a grandes frações de energia do fóton incidente.

Compton, em 1923, concluiu que a radiação espalhada por um cristal possuía frequência menor do que a radiação do feixe incidente devido ao fato que parte da energia de um fóton de raios-X absorvido é transferida para o átomo. A energia remanescente é novamente irradiada (espalhada) como fóton de menor energia. Deste modo, o fóton de raios-X incidente colide com um elétron fracamente ligado a um orbital externo de um átomo. Este elétron é ejetado do átomo, levando uma parte da energia do fóton e a energia restante é defletida com alguma perda ou com o deslocamento do comprimento de onda (Figura 14).

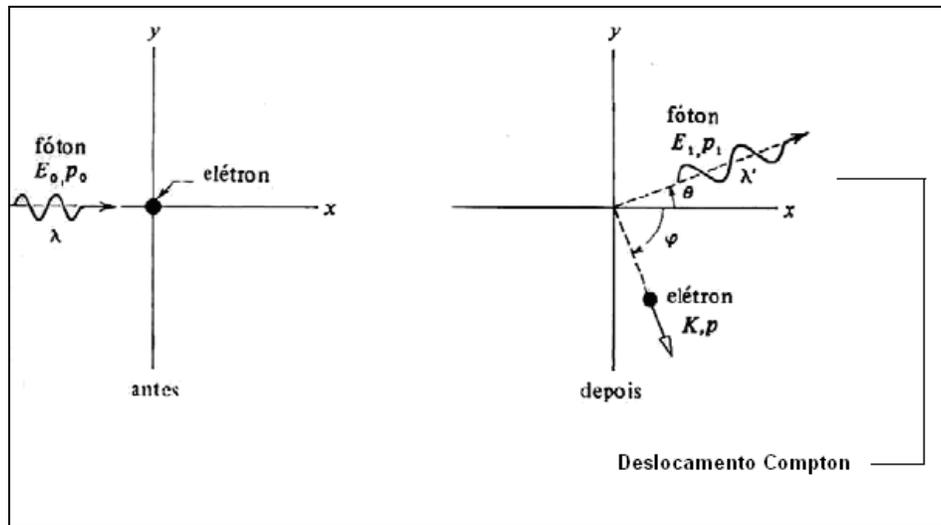


Figura 14. Interpretação do fenômeno de espalhamento estabelecido por Compton.

Adaptado de Belmonte, 2005

Em seu experimento, raios-X monocromáticos de comprimento de onda λ incidiram sobre um alvo de grafite. A distribuição de intensidade do feixe de raios-X espalhado em função do comprimento de onda de seus fótons foi medida em função do ângulo de espalhamento θ . Os comprimentos de onda dos fótons espalhados foram medidos, observando-se a reflexão de Bragg em um cristal. A intensidade dos fótons espalhados foi medida por um detector, no caso, uma câmara de ionização.

Os resultados experimentais do Espalhamento Compton demonstraram que, embora o feixe incidente consista essencialmente de fótons com um único comprimento de onda λ , os raios-X espalhados têm máximos de intensidade em dois comprimentos de onda; um deles é o mesmo que o comprimento de onda incidente (espalhamento Rayleigh), e o outro, λ' , é maior que λ por uma quantidade de $\Delta\lambda$. Este é chamado deslocamento Compton $\Delta\lambda = \lambda' - \lambda$, e varia com o ângulo, segundo o qual os raios-X foram espalhados.

Como o fóton incidente transfere parte de sua energia para o elétron, o fóton espalhado deve ter sua energia E' menor que a incidente, portanto, uma

frequência mais baixa ($\nu' = E'/h$) e, conseqüentemente, um comprimento de onda ($\lambda' = c \nu'$) maior.

O processo do espalhamento dos raios-X se dá pela colisão de um fóton com um elétron do material alvo. A Figura 14 ilustra a interpretação de Compton para o espalhamento de raios-X, onde um fóton incidente de energia E_0 e de momento p_0 se propaga na direção de um elétron. Após a colisão, o fóton espalhado se propaga com energia E_1 e momento p_1 , a um ângulo θ do eixo de colisão. Já o elétron vai recuar com energia cinética K e momento p a um ângulo ϕ do eixo de colisão (Miller, 2003).

O deslocamento Compton $\Delta\lambda$ varia de zero ($\theta = 0^\circ$), quando a radiação atinge o elétron sem sofrer desvio, até $2hm_0c$ para $\theta = 180^\circ$, no caso de um choque onde o fóton seja espalhado na mesma direção de incidência, mas com sentido contrário. A equação 5 descreve este deslocamento ($\Delta\lambda$) (Belmonte, 2005).

$$\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_0 \Rightarrow \Delta\lambda = \lambda_c(1 - \cos\theta) \quad (5)$$

Onde:

λ = comprimento de onda

c = velocidade da luz ($2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$).

Se escrevermos a expressão em função das energias no lugar dos comprimentos de onda ter-se-á:

$$\frac{hc}{E_1} - \frac{hc}{E_0} = \frac{hc}{E_c}(1 - \cos\theta) \quad (6)$$

$$\frac{1}{E_1} = \frac{1}{E_c}(1 - \cos\theta) + \frac{1}{E_0} \quad (7)$$

Considerando $E_c = 511$ keV (energia de um elétron em repouso):

$$\frac{1}{E_1} = \frac{1}{511}(1 - \cos \theta) + \frac{1}{E_0} \quad (8)$$

Então:

$$E_1 = \frac{1}{\frac{1}{511}(1 - \cos \theta) + \frac{1}{E_0}} \quad (9)$$

Finalmente:

$$E_1 = \frac{1}{\frac{E_0}{511}(1 - \cos \theta) + 1} \quad (10)$$

Onde:

E = Energia (A unidade para energia está em keV)

θ = Ângulo de espalhamento

O λ incidente ocorre nas linhas do espectro referentes ao material alvo do tubo de raios-X (neste estudo, o material alvo foi o ródio). Estes efeitos vêm sendo utilizados para correção de efeitos de matriz, como absorção e intensificação (Rousseau, 2006).

O efeito matriz engloba os processos em que as intensidades dos raios-X emitidos por um elemento particular são afetadas pela presença dos elementos que formam a matriz. Ele pode ser classificado em duas categorias: (i) aqueles associados à composição química da amostra (denominados efeitos de absorção e aumento de sinal) e (ii) os associados à forma física da amostra (textura, rugosidade, tamanho de partícula e heterogeneidade).

As intensidades destes efeitos também dependem da matriz da amostra, aumentando proporcionalmente com a diminuição da massa molar da mesma

(Figura 15). Amostras orgânicas (Z baixo) apresentam espalhamento Compton intenso, já que os coeficientes de absorção para raios-X são extremamente baixos (Jenkins, 1999).

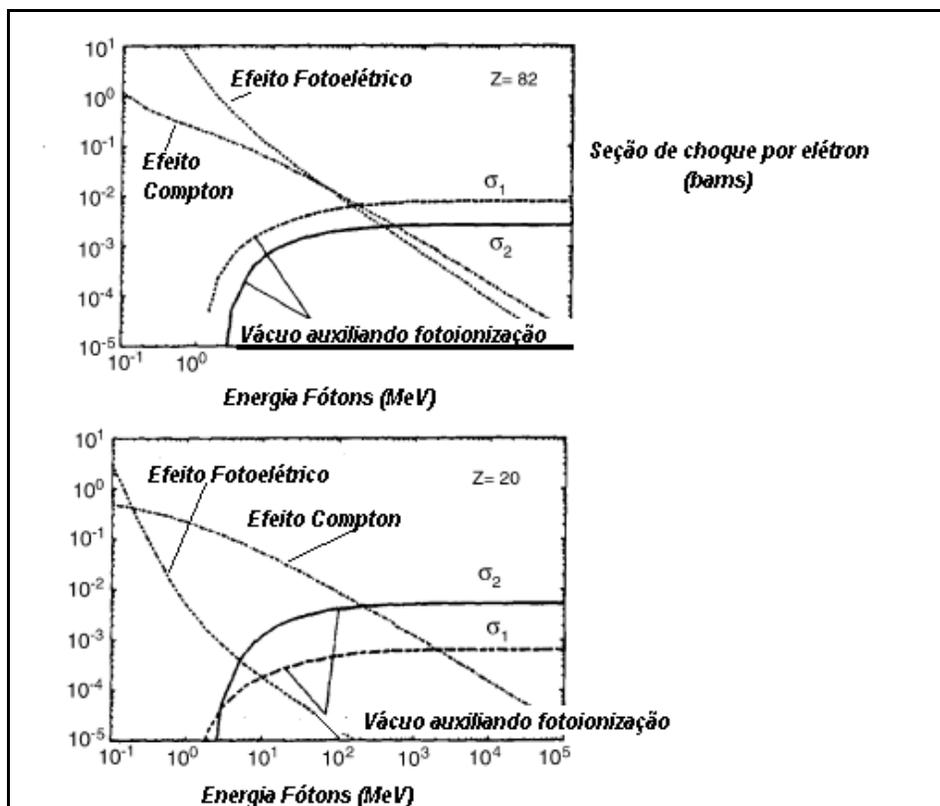


Figura 15. Seção de choques σ_i na camada K para a criação de uma vacância para elementos com número atômico $Z=82$ (superior) e número atômico $Z=20$ (inferior) em diferentes processos de fotoionização em função da energia do fóton. Adaptado de Pratt, 2004

O segundo efeito relacionado com a radiação espalhada é conhecido como Espalhamento Rayleigh ou espalhamento coerente. Consiste no espalhamento elástico do fóton com um elétron orbital que não será ejetado. O fóton espalhado mantém a mesma energia incidente, porém, muda sua direção de propagação.

Colocando os fenômenos Compton e Rayleigh na forma de equações:

Espalhamento coerente (Rayleigh):



Espalhamento Incoerente (Compton):



2.2 O Espectro de raios-X

Os raios-X constituem-se de ondas eletromagnéticas assim como os raios γ e têm, portanto, velocidade de propagação de 3×10^8 m/s, comprimento de onda da ordem de alguns Å e frequência de onda entre 10^{16} Hz e 10^{20} Hz. Os fótons de raios-X diferem dos raios γ somente pela origem, sendo os raios γ oriundos da liberação de energia por um núcleo atômico em busca da estabilidade. Os raios-X são geralmente gerados por tubos de raios-X como fruto da interação do elétron com a matéria, quando os elétrons desprendidos por filamento são acelerados por uma diferença de potencial de alguns milhares de Volts entre cátodo e ânodo. Ao se chocarem com o material alvo, os elétrons perdem energia cinética através das interações coulombianas com os núcleos atômicos do material alvo. Ao serem freados, os elétrons emitem radiação eletromagnética em um processo que pode ser compreendido como inverso ao processo de produção de pares.

Sendo K a energia cinética do elétron incidente ao interagir com um núcleo, ele emite um fóton $h\nu$, tendo energia cinética reduzida a K' :

$$h\nu = K - K' \quad (13)$$

ou

$$hc / \lambda = K - K' \quad (14)$$

O elétron com energia cinética K' pode interagir normalmente com outro núcleo e produzir outro fóton de raios-X com energias diferentes, e assim sucessivas interações entre elétron e núcleos podem ocorrer e com diferentes variações de energia cinética do elétron, gerando assim um espectro contínuo de radiação. O espectro contínuo de raios-X causado por freamento de elétrons é também chamado de *bremstrahlung* (Figura 16).

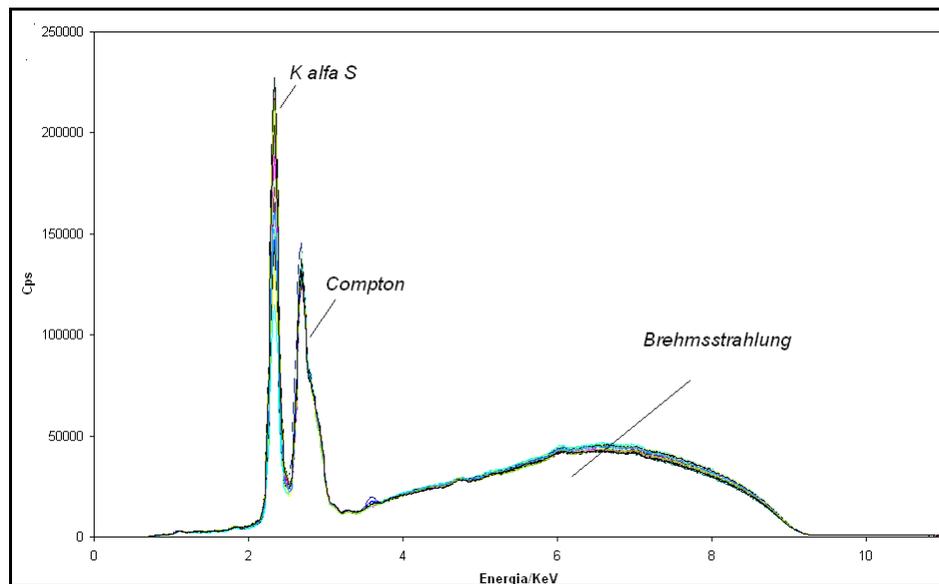


Figura 16. Representação do contínuo da radiação causado pelo freamento de elétrons da fonte geradora dos raios-X (Rh) coletados por ED-XRF (ED-XRF, do inglês - *energy dispersive X-ray fluorescence*)

2.2.1 Condições Necessárias para Geração dos Picos Característicos

Para que um pico seja gerado, é necessário que elétrons dos orbitais atômicos mais próximos do núcleo dos átomos do material alvo sejam arrancados de suas camadas e ejetados para fora do átomo. Isso pode ocorrer pela ação de interação com um elétron incidente, como no caso do tubo de raios-X ou pela energia cedida por um fóton do efeito fotoelétrico.

Para que um elétron seja arrancado de sua camada e ejetado para fora do átomo, é necessário que seja cedida a ele uma quantidade de energia maior ou igual a sua energia de ligação.

Quando isso ocorre, o átomo se torna muito instável devido à vacância deixada pelo elétron ejetado. Em busca deste equilíbrio, um elétron mais externo preenche a vacância deixada, porém, há uma diferença de energia entre as duas camadas eletrônicas. Esta diferença é liberada através de um fóton de raios-X.

Como a energia de cada camada é característica para cada elemento, a diferença entre os níveis de energia também será. Portanto, para cada elemento teremos fótons de energia diferentes e característicos de cada transição.

O elétron do orbital que preenche a vacância deixa também uma vacância em sua camada de origem, logo o processo é sucessivo até que um elétron oriundo da banda de valência preencha a última vacância interna. A vacância na banda de valência será preenchida por um elétron livre estabilizando assim o átomo.

Um elétron ejetado da camada K ($n=1$) pode ter a vacância preenchida por um elétron vindo, por exemplo, de L ($n=2$); esse processo dará origem a um fóton da linha K_{α} , já se o elétron tiver como origem a camada M ($n=3$), dará origem a um fóton K_{β} .

Existe, portanto uma relação das linhas do espectro com os níveis de energia em que se encontra o elétron, porém não só o número quântico principal n que indica a camada eletrônica do elétron, mas, também de l (número quântico orbital), s (spin) e j que é a soma vetorial entre l e s não podendo ser negativo $j = (l+s)$. Estes números quânticos juntamente com o número quântico magnético m determinam o estado quântico do elétron.

A energia do fóton de raios-X será dependente não só dos níveis de energia, mas, também dos subníveis de energia onde se encontram os elétrons. Se um elétron do nível M_2 preenche uma vacância deixada em K, por exemplo, o fóton emitido em decorrência dessa transição terá energia:

$$E_{K-M_2} = E_K - E_{M_2} \quad (15)$$

Da mesma forma, se a transição ocorrer entre L_2 e K, a energia do fóton será:

$$E_{K-L_2} = E_K - E_{L_2} \quad (16)$$

Para ambos os exemplos, os fótons emitidos contribuem para a constituição dos picos da série K. As transições para o nível 1 resultam nas linhas L de fluorescência e o mesmo ocorre para os demais níveis energéticos. Porém, nem todas as transições são possíveis. Somente ocorrem as transições que satisfazem os critérios apresentados à expressão a seguir:

$$\Delta l = \pm 1 \text{ e } \Delta j = 0, \pm 1$$

Portanto, do nível M, por exemplo, para o nível K, por exemplo, são possíveis as transições dos subníveis M_2, M_3, M_4 e M_5 . Porém $K - M_1$ não é permitido, pois $\Delta l = 0$ e $\Delta j = 0$, o primeiro critério da expressão não foi obedecido. Respeitando os critérios, pode-se traçar o diagrama para as transições dos elétrons ilustrados na Figura 17 (Belmonte, 2005).

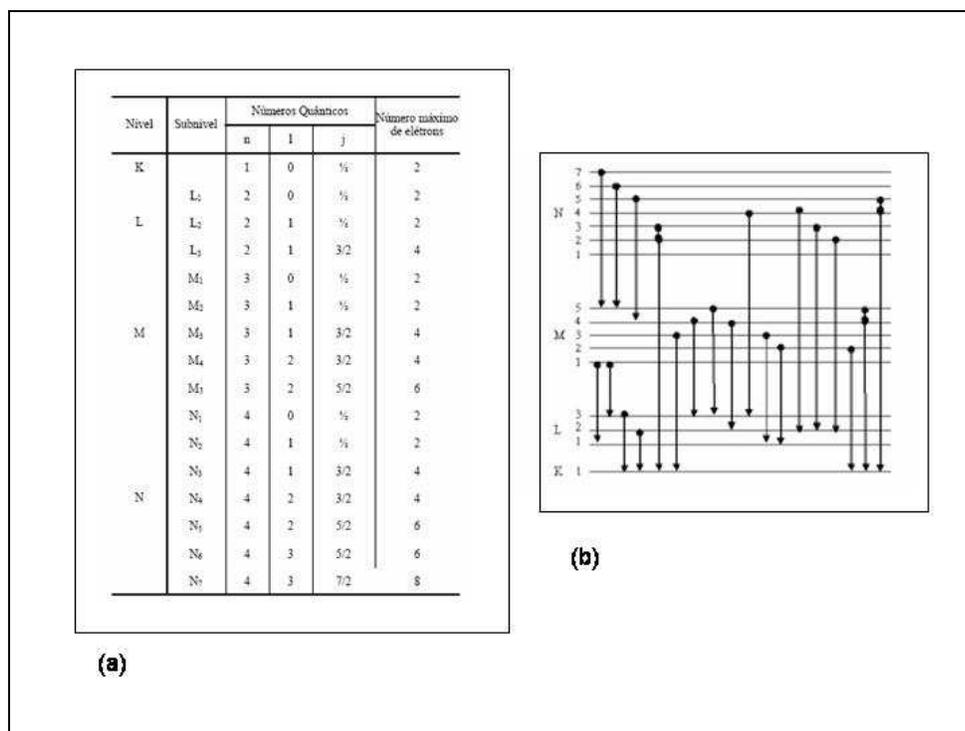


Figura 17. Nomenclatura das transições de raios-X (a) Níveis, subníveis, números quânticos e quantidade de elétrons. (b) Diagrama de transições de níveis e subníveis de energia. Adaptado de Belmonte, 2005

Algumas destas transições possuem energias muito próximas, de forma que, nem sempre os detectores são capazes de distinguí-las (apenas com detectores cuja resolução é muito alta, se consegue distinguí-las). Essas energias são normalmente englobadas em um único valor, igual à média das energias que constituem o pico. Como exemplo, podemos ver as transições entre subníveis de L para o nível K. Essas duas energias E_{K-L_2} e E_{K-L_3} são englobadas em uma única que constituirá a linha $K\alpha$. Da mesma forma, as transições dos subníveis de M para o nível K constituirão a linha $K\beta$.

Deste modo surgem às chamadas linhas de emissão:

- 1) Linhas K: A linha $K\beta$ ocorre a uma energia maior que a linha $K\alpha$. A intensidade das linhas $K\alpha$ e $K\beta$ variam com o número atômico. As linhas K são utilizadas para elementos com número atômico menor que 45 (Rh).
- 2) As linhas L são excitadas com menor energia que as linhas K. As linhas L são utilizadas para elementos com número atômico maior que 45.
- 3) E por fim, as linhas M podem ser utilizadas para elementos com número atômico acima de 57.

Outro parâmetro importante a ser considerado em XRF é o rendimento de fluorescência (ω), definido como o número de raios-X efetivamente emitidos em relação ao número de vacâncias produzidas em uma dada camada. Este parâmetro foi estabelecido por Bambynek e verifica-se a extrema exatidão dos rendimentos obtidos através das equações 17 e 18 de Wentzel e Poehn (Broll, 1986).

$$\omega_k = \left(1 + \frac{a}{Z^4}\right)^{-1} \quad (17)$$

Onde:

$$a = 0,8 \times 10^6 \quad (\text{Para } Z = 10 \text{ a } 30)$$

$$a = [0,8 + 0,01 (Z-30)] \times 10^6 \quad (\text{Para } Z = 30 \text{ a } 70)$$

$$\omega_k = 8,502 \times 10^{-2} - 1,548 \times 10^{-2} Z + 5,677 \times 10^{-4} Z^2 + 3,174 \times 10^{-5} Z^3 - 6,559 \times 10^{-7} Z^4 \quad (18)$$

(Para $Z = 12 - 42$)

Similarmente, para os rendimentos de fluorescência ω_{L1} , ω_{L2} , ω_{L3} , correspondentes às series $L\alpha_{1,2}$ e $L\beta$, Wentzel (Equação 19) e Poehn (Equação 20) estabeleceram as seguintes equações para descrever o rendimento de fluorescência:

$$\omega_L = \left(1 + \frac{b}{Z^4}\right)^{-1} \quad (19)$$

Onde:

$$b = 9,0 \times 10^7 \quad (\text{Para } Z = 30 \text{ a } 70)$$

$$b = [9 - 0,1 (Z-70)] \times 10^7 \quad (\text{Para } Z = 70 \text{ a } 90)$$

$$\omega_k = -1,983 + 1,432 \times 10^{-1} Z - 3,842 \times 10^{-3} Z^2 + 4,578 \times 10^{-5} Z^3 - 1,959 \times 10^{-7} Z^4 \quad (20)$$

(Para $Z = 38$ a 78)

Estas energias são medidas por dois sistemas:

- 1) Dispersão por comprimento de onda (WDXRF, *wavelength dispersive X-ray fluorescence*), que se baseia na lei de Bragg ($n\lambda=2d\text{sen}\theta$), utilizando cristais difratores, detectores proporcionais e por cintilador [NaI(Tl)], acoplados a um goniômetro de alta precisão. O detector proporcional é utilizado para as medidas de raios-X de baixas energias e o cintilador, para altas energias.
- 2) Dispersão por energia (EDXRF, *energy dispersive X-ray fluorescence*), que utiliza um detector de alta resolução, semiconductor de Si(Li) por exemplo, capaz de produzir pulsos elétricos proporcionais às energias de raios-X).

Ambos os sistemas permitem análises químicas multielementares, rápidas, não destrutivas, sem o uso de curvas de calibração individuais (por meio do método de parâmetros fundamentais, por exemplo), preparação simplificada da amostra e

limites de detecção comparáveis às técnicas de absorção/emissão (AES) e suas variantes (ICP/AES) (Steffen et al., 2007).

O sistema WDFRX, quando comparado com EDFRX, apresenta maior sensibilidade, principalmente para elementos leves, tais como, cloro, enxofre, fósforo, silício, alumínio, magnésio e o sódio. Como desvantagem, a necessidade de cristais difratores e aparatos mecânicos complexos, tais como, goniômetro de alta precisão, motor de passos, dispositivos para os cristais difratores, colimadores, etc, o que resulta em equipamentos caros e, conseqüentemente, em ensaios de maior custo.

A análise quantitativa mediante o uso da fluorescência de raios-X consiste em se determinar a concentração de um elemento em uma amostra a partir da medida da intensidade de fluorescência. Em termos gerais, a intensidade de emissão dos raios-X de um elemento com relação a sua concentração não é linear. A dependência da intensidade de fluorescência com a composição dos analitos presente na amostra (efeito matriz), as características do espectrômetro (instrumental) e a medida de excitação (espectro da radiação primária) fez com que surgissem vários métodos físicos e matemáticos para correções destes efeitos.

A designação matriz é dada para o conjunto de elementos que formam a amostra, com exceção ao que se deseja determinar. O efeito matriz são aqueles efeitos mediante os quais a intensidade dos raios-X emitidos por um elemento particular é afetada pela presença dos elementos que formam a matriz. Podem ser agrupados em duas categorias, aqueles que estão associados à composição química da amostra (denominados efeitos de absorção e aumento de sinal) e os associados à forma física da amostra (textura, rugosidade, tamanho de partícula e heterogeneidade).

Geralmente são construídas curvas de calibração com o intuito de se determinar a relação entre concentração do elemento de interesse e as intensidades medidas através da técnica. Para isto, são utilizados métodos físico-

matemáticos para correção destas intensidades, levando-se em conta os efeitos da matriz.

2.3 Tipos de Efeitos Interelementares Provocados em Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X

2.3.1 Efeito de absorção

É o resultado de três fenômenos: a absorção fotoelétrica, a dispersão (ou espalhamento) e a produção de pares (somente em condições em que se aplicam energias elevadas, exemplo MeV). O fenômeno de absorção fotoelétrica é responsável pela emissão das linhas de raios-X característica. O efeito de absorção sempre está presente na interação dos raios-X com a matéria, contribuindo em maior proporção com o efeito matriz e se manifesta dos seguintes modos:

(i) A matriz que absorve os raios-X primários (ou de excitação) pode absorver ou transmitir preferencialmente aqueles que excitam a linha do analito.

(ii) A matriz da amostra absorve a radiação secundária (ou de emissão do analito) e pode absorver ou transmitir preferencialmente este comprimento de onda. Este efeito é mais crítico que o anterior.

O efeito de aumento de sinal ocorre quando a radiação de um elemento presente na amostra excita o elemento em estudo e pode ocorrer de duas formas: aumento direto do sinal no qual o elemento presente na amostra excita o analito e aumenta com a presença de um terceiro elemento (efeito do terceiro elemento), no qual um elemento da matriz excita o outro, e que por sua vez excita o analito (Figura 18).

As propriedades de absorção e de aumento de sinal de uma matriz frente a um analito podem ser corrigidas e fez surgir o desenvolvimento de vários métodos matemáticos (Rousseau, 2006).

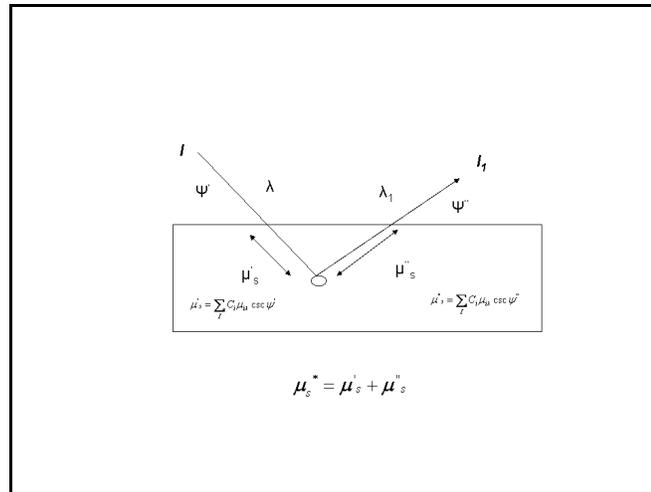


Figura 18. Diagrama simplificado representando a configuração de um espectrômetro de XRF, onde um fóton incidente (λ) choca com a superfície da amostra a um ψ . Os raios-X penetrantes excitam os átomos do elemento i emitindo os fótons característicos (λ_i). A intensidade I_i representa a emissão característica do elemento i

2.3.2 Efeitos relacionados com os aspectos físicos da amostra

A textura da superfície da amostra, sua rugosidade e a orientação dos grãos com relação à direção do primário e do secundário são fatores que afetam a intensidade dos raios-X. A variação da intensidade ocorre principalmente devida à profundidade alcançada pela radiação primária e secundária dentro da amostra, variando de um ponto ao outro.

A intensidade dos raios-X pode ser afetada também pelo tamanho das partículas e pela sua distribuição (apesar de sua composição química ser uniforme). Se o tamanho das partículas for maior que a profundidade do caminho dos raios-X na amostra, a intensidade dos raios-X é menor que a esperada devido à absorção dos raios-X pela amostra.

Segundo De Jongh (Jong, 1973) os efeitos do tamanho das partículas para um material heterogêneo provocam três tipos de efeitos:

- 1) O efeito do tamanho das partículas, no qual o analito está presente em uma só fase e as fases possuem coeficientes de absorção de massa similares à linha do analito;
- 2) O efeito intermineral, no qual o analito está presente em uma só fase e as fases possuem coeficientes de absorção de massa diferentes da linha do analito;
- 3) O efeito mineralógico, no qual o analito está presente nas fases que possuem diferentes coeficientes de absorção para as linhas do analito.

Os efeitos do tamanho de partícula causam dificuldades no momento de estabelecer a correlação entre intensidade e concentrações. Com o preparo adequado da amostra e a rotação da mesma durante sua medição, estes aspectos podem ser minimizados.

2.4 Métodos matemáticos para correção do Efeito Matriz.

2.4.1 Método de Parâmetros Fundamentais (FP).

O Método de Parâmetros Fundamentais (FP) consiste em se calcular a intensidade teórica dos elementos químicos por meio de amostras de composição química conhecida (próxima ou não da amostra), submetida aos parâmetros instrumentais bem definidos, como excitação do tubo de raios-X e geometria óptica. Relaciona-se a intensidade fluorescente teórica calculada e a medida para cada elemento químico, podendo-se obter uma curva de sensibilidade do equipamento e assim, determinar a composição química e as impurezas de amostras desconhecidas.

O método foi apresentado em 1955 por Sherman, passando por modificações em 1966 por Shiraiwa e Fujino. Nestes últimos algoritmos, foi introduzida uma correção para a radiação fluorescente secundária. Em 1968, Cris e Birks conseguiram quantificar matematicamente a intensidade fluorescente em termos de parâmetros físicos fundamentais e instrumentais, que são a base para a correção do efeito matriz. As grandes dificuldades estavam na solução de integrais múltiplas, laboriosas para serem resolvidas na prática e também na dificuldade em se obter o espectro primário do tubo de raios-X com a precisão necessária. A partir de 1977, o método foi utilizado para filmes finos e atualmente é utilizado para qualquer tipo de amostra (Rousseau, 2006).

Os cálculos teóricos para intensidade fluorescente de raios-X baseiam-se nos seguintes critérios (Broll, 1986):

- 1) Todos os elementos devem estar distribuídos de maneira uniforme, portanto a amostra deveser homogênea;
- 2) Os efeitos de absorção e ou intensificação da matriz devem ser calculados a partir das constantes físicas, isto é, coeficiente de absorção de massa (μ_i), rendimento de fluorescência (ω_1), borda de absorção, etc;
- 3) A intensidade fluorescente característica é proporcional à concentração do elemento medido;
- 4) A medida da intensidade fluorescente de raios-X proveniente da amostra é dependente da configuração do equipamento (geometria) e das condições instrumentais.

De acordo com esses critérios a intensidade teórica e calculada por meio da equação:

$$I_i = I_{P_i} + I_{S_i} \quad (21)$$

Onde:

I_i = Intensidade teórica;

I_{P_i} = Excitação primária;

I_{S_i} = Excitação secundária.

A intensidade de excitação primária e secundária é obtida a partir das equações 22 e 23 respectivamente.

$$I_{P_i} = \frac{K(\lambda_i)}{\text{sen } \psi_2} \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_e} \frac{Q_i(\lambda)}{X} I_0(\lambda) d\lambda \quad (22)$$

$$I_{S_i} = \frac{K(\lambda_i)}{2\text{sen } \psi_2} \sum_j \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_e^j} \frac{Q_j(\lambda) Q(\lambda_j)}{X} I_0(\lambda) Y d\lambda \quad (23)$$

Os termos Q, X e Y são obtidos por meio das equações 24, 25 e 26, respectivamente.

$$Q_i(\lambda) = \tau_i(\lambda) W_i \left(1 - \frac{1}{J_i}\right) \omega_i R_p^i \quad (24)$$

$$X = \frac{\mu(\lambda)}{\text{sen } \psi_1} + \frac{\mu(\lambda_j)}{\text{sen } \psi_2} \quad (25)$$

$$Y = \frac{\text{sen } \psi_1}{\mu(\lambda)} \ln \left[1 + \frac{\mu(\lambda)}{\mu(\lambda_j) \text{sen } \psi_1} \right] + \frac{\text{sen } \psi_2}{\mu(\lambda_i)} \ln \left[1 + \frac{\mu(\lambda_i)}{\mu(\lambda_j) \text{sen } \psi_2} \right] \quad (26)$$

Na Tabela 4, são apresentadas as abreviações dos parâmetros para os cálculos da intensidade teórica.

Tabela 4. Abreviações utilizadas nas equações para os cálculos das intensidades teóricas.

K	Fração da radiação fluorescente que passa através do colimador em direção ao cristal analisador
I₀	Radiação incidente proveniente do espectro primário de raios-X
ψ₁, ψ₂	Ângulos incidentes e emergentes
W_i	Composição química
μ_λ	Coefficiente de absorção de massa total
τ(λ)	Coefficiente de absorção do fóton
ω_i	Rendimento de fluorescência
1-(1/J_i)	Salto de absorção “Jump”
R_pⁱ	Probabilidade de ocorrer transição
λ_i, λ_eⁱ	Comprimento de onda de raios-X fluorescente e barreira de absorção “edge”
λ	Comprimento de onda mínimo

Conhecendo-se, portanto, as constantes físicas, fatores instrumentais e a composição química da amostra, a intensidade teórica é calculada, utilizando-se as fórmulas descritas anteriormente. Medindo-se as intensidades em amostra “padrão” e relacionando-as com as teóricas, obtém-se a sensibilidade instrumental versus elemento químico, que permite determinar a composição química da amostra.

Han et al., descreveram a aplicação do cálculo de Parâmetros Fundamentais para correção do efeito matriz de diferentes amostras, como aço e matrizes geológicas, em que comparado com padrões, os resultados atenderam a precisão estabelecida em seus certificados (Han et al., 2004).

2.4.2 Métodos que são fundamentados em procedimentos utilizando o Coeficiente de Influência.

Outro algoritmo utilizado para correção do efeito matriz foi desenvolvido no contexto de fontes monocromáticas e policromáticas de excitação de raios-X e é conhecido como Algoritmo Lachance-Traill (Lachance, 1992).

O modelo matemático proposto por Lachance – Traill é descrito por:

$$C_i = R_i(1 + \sum_j a_{ij} C_j) \quad (27)$$

Onde:

C_i = concentração do analito i ;

R_i = proporção das medidas de intensidade;

l_i = intensidade medida do elemento puro i ;

Para resultados com melhor precisão, o termo a_{ij} deve ser incluído e sua fórmula de cálculo é dada a seguir:

$$a_{ij} = \frac{\alpha_{ij} - \varepsilon_{ij}}{1 + \varepsilon_{ij} C_{jm}} \quad (28)$$

Onde:

ε_{ij} e α_{ij} são definidos por:

$$\alpha_{ij} = \frac{\sum_k W_i(\lambda_k) \beta_{ij}(\lambda_k)}{\sum_k W_i(\lambda_k)} \quad (29)$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\sum_k W_i(\lambda_k) \delta_{ij}(\lambda_k)}{\sum_k W_i(\lambda_k)} \quad (30)$$

Onde:

$\beta_{ij}(\lambda_k)$ = coeficiente teórico binário de absorção, depende apenas dos elementos i e j e não afetam o restante da composição da matriz (conhecido também como coeficiente α).

O valor $\beta_{ij}(\lambda_k)$ será positivo ou negativo dependendo do elemento i e j presentes na matriz. Por exemplo, se for determinado o Fe na presença do Mg (uma matriz leve) $\mu^*i > \mu^*j$, o valor de $\beta_{ij}(\lambda_k)$ será negativo, se for determinado Fe na presença de Ni (uma matriz pesada) $\mu^*i < \mu^*j$, o valor de $\beta_{ij}(\lambda_k)$ será positivo.

Onde:

$\delta_{ij}(\lambda_k)$ = coeficiente de intensificação;

$W_{ij}(\lambda_k)$ = soma das intensidades individuais para cada intervalo $\Delta\lambda_k$

Neste algoritmo, outros fenômenos, além dos efeitos da matriz são considerados constantes e não são avaliados.

O Algoritmo Claisse-Quintin foi criado a partir do algoritmo Lachance – Traill, mas considera que toda a matriz deve ser considerada para efeito de correção e não apenas os efeitos de cada elemento, introduzindo o uso de dois coeficientes para cálculo do efeito matriz:

$$C_i = R_i \left[1 + \sum_j (a_{ij} + a_{ij} C_M) C_j + \sum_j \sum_{k>j} a_{ijk} C_j C_k \right] \quad (31)$$

Onde:

C_M = matriz de concentração

Os termos a_{ij} , a_{ijj} e a_{ijk} foram propostos por Rousseu e Claisse e são:

$$a_{ij} = \frac{1}{3}[-F_i(0.2,0.8,0) + 4F_i(0.8,0.2,0)] \quad (32)$$

$$a_{ijj} = \frac{5}{3}[-F_i(0.2,0.8,0) - F_i(0.8,0.2,0)] \quad (33)$$

$$a_{ijk} = \frac{20}{7}[-F_i(0.3,0.35,0.35) - F_i(0.3,0.7,0) - F_i(0.3,0,0.7)] \quad (34)$$

Onde:

$$F_i(C_i, C_j, C_k) = \frac{1}{C_j} \left(\frac{C_i}{R_i} - 1 \right) \quad (35)$$

O coeficiente a_{ijk} é incluído para compensar o fato de que a correção do efeito total da matriz é a soma binária das correções e são influenciadas pela precisão dos resultados.

O cálculo através do Coeficiente Empírico de Influência tem seu conceito fundamentado na magnitude do efeito matriz (intensificação e absorção) do elemento j no analito i , da amostra, e pode ser quantificado com a denotação e_{ij} , obedecendo-se a seguinte relação de padrões em relação às correções a serem aplicadas $2(N+1)$, onde N é o número de elementos a serem determinados.

Dois algoritmos são aplicados:

$$C_i = C_{oi} + m_i I_i \left(1 + \sum_i g_{ij} I_j \right) \quad (36)$$

$$C_i = C_{oi} + m_i I_i \left(1 + \sum_i e_{ij} C_j \right) \quad (37)$$

Onde:

C_i = concentração do analito i,

C_{oi} = coeficiente empírico calculado durante a calibração,

C_j = concentração do elemento na matriz j,

I_i = Intensidade do pico do analito i,

I_j = Intensidade da matriz do pico do elemento j,

M_i = inclinação da curva de calibração do elemento i

g_{ij} = coeficiente empírico do coeficiente de correção da matriz

j e i = intensidades medidas

e_{ij} = coeficiente de correção do efeito matriz para j e i na concentração estabelecida pelo modelo.

Margui e colaboradores (Margui et al., 2005) aplicaram o algoritmo de Coeficiente de Influência para a correção do efeito matriz em amostras vegetais, com o intuito de caracterizar elementos essenciais para as plantas (Na, Mg, Al, P, S e Ca), bem como os elementos traços (Mn, Fe, Co, Zn e As) e os elementos não essenciais, como o Sr e o Pb. Com a combinação da análise de materiais certificados e de amostras sintéticas preparadas em membrana celulósica com o objetivo de simular matrizes vegetais, aliadas ao cálculo matemático de correção, os autores conseguiram excelente performance, mesmo para os elementos leves, comparado com os resultados obtidos por ICP-OES.

2.5 Teoria sobre o espalhamento Raman

As considerações discutidas a seguir estão fundamentadas nos trabalhos publicados por Suzuki (Suzuki, 1967), Suzuki et al., (Suzuki, 1975) e Nagasawa et al., (Nagasawa, 1989). Foram considerados por estes autores uma forma característica de energia “banda Raman de raios-X” e seu desenvolvimento está fundamentado na teoria quântica.

O efeito Raman na região visível foi primeiro observado pelo cientista indiano C. V. Raman, em 1928, que, dois anos depois, recebeu o Prêmio Nobel em física pela sua descoberta.

Na teoria quântica, o espalhamento Raman pode ser visualizado do seguinte modo (Figura 18): a molécula absorve totalmente o quantum incidente, $h\nu_0$, realizando uma transição para o estado excitado de energia E_x , valendo a relação $h\nu_0 = E_x - E_0$.

A molécula decai, posteriormente, para um estado final E , emitindo um fóton cuja energia $h\nu_x$ será dada por $E_x - E$.

Combinando-se as duas expressões, obtém-se:

$$\nu_0 - \nu_x = \frac{E - E_0}{h} \quad (38)$$

No caso em que o estado final seja igual ao inicial, ν_x é igual a ν_0 e se observa o espalhamento Rayleigh usual.

O espalhamento Raman, assim como o espalhamento Compton, ocorre quando o fóton incidente é defletido com perda de energia devido à interação com a matéria, dependendo do ângulo do espalhamento. O efeito Raman é causado pelo espalhamento não elástico, através da ionização do elétron na camada K, como

demonstrado na Figura 19. O momento compartilhado pelo recuo do elétron deve ser considerado no espalhamento Raman de raios-X, que não era considerado em espalhamentos vibracionais.

Suzuki (Suzuki, 1970) demonstrou que o principal responsável pelas informações a respeito da composição da amostra era o espalhamento Raman e que em ângulos acima de 90°, o espalhamento Compton que ainda consegue chegar ao detector pode ser suficientemente intenso para se sobrepor ao espalhamento Raman, no caso de amostras muito leves (lítio, berílio, boro e carbono).

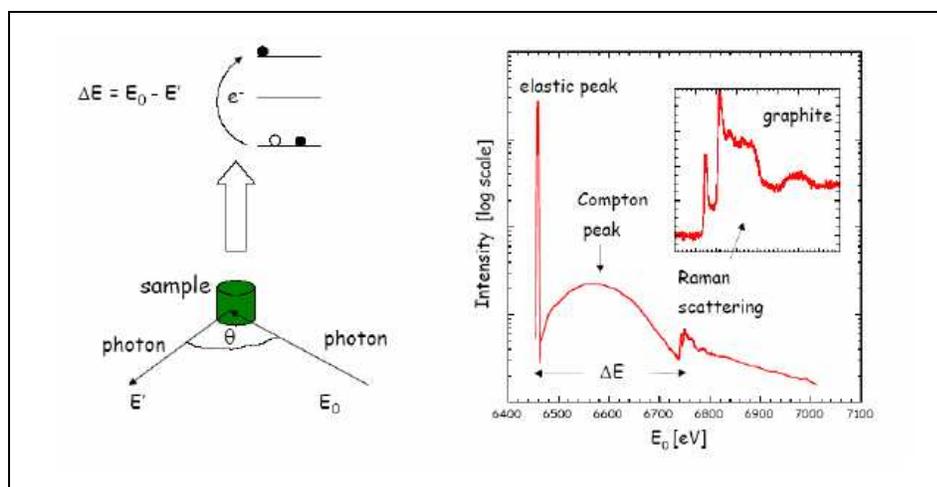


Figura 19. Representação dos espalhamentos Compton, Rayleigh (elastic peak) e Raman de uma amostra de grafite à direita e o processo XRS (XRS, do inglês X - Ray Scattering Spectrometry) à esquerda, Adaptado de Ning, 2007 (**Observação:** No artigo original, a escala está errada: a energia deveria estar decrescendo no eixo x)

Neste contexto, Bortoleto & Bueno em visita a Delft University of Technology (Bortoleto, 2007) realizaram um experimento em um equipamento XRF modular e fonte radioativa para excitar uma amostra de papelão. Foi constatado um deslocamento do pico Compton, enquanto a fonte radioativa era movimentada manualmente (rotação do ângulo de exposição) em relação ao detector. Foi observado também o aparecimento de um pequeno pico deslocado em relação ao Rayleigh, o qual foi atribuído ao efeito Raman.

Bergmann (Bergmann et al., 2000) reportou a utilização da técnica XANES (do inglês, *X-ray absorption near-edge spectroscopy*) para a caracterização dos asfaltenos em petróleo, utilizando as vantagens da radiação síncrotron, para observar o espalhamento Raman. Os espectros foram obtidos com alta resolução (espectrômetro multicristal com resolução de 0,5 eV, ângulo $\theta_B = 88^\circ$ e energia de excitação de 6,461 keV) (Figura 20). Foi demonstrado que é possível a caracterização de moléculas complexas (asfaltenos) com a aplicação da informação da radiação que se espalha do analito de maneira coerente ou incoerente.

Os autores concluíram que a aplicação da espectroscopia XANES obtida através do espalhamento Raman de raios-X do carbono, pode ser utilizado na caracterização de estruturas complexas tais como o asfaltenos. As intensidades relativas $1s \rightarrow \pi^*$ e $1s \rightarrow \sigma^*$ ressonantes possibilitam estimar as frações aromáticas presentes nos asfaltenos. A energia da transição $1s \rightarrow \pi^*$ traz a informação da ordem de aromaticidade da molécula do asfaltenos (7 anéis polinucleares). A técnica de Raman em relação à técnica de absorção molecular é mais sensível para esta caracterização, pois é menos susceptível a problemas tais como a oxidação ou a contaminação de superfície.

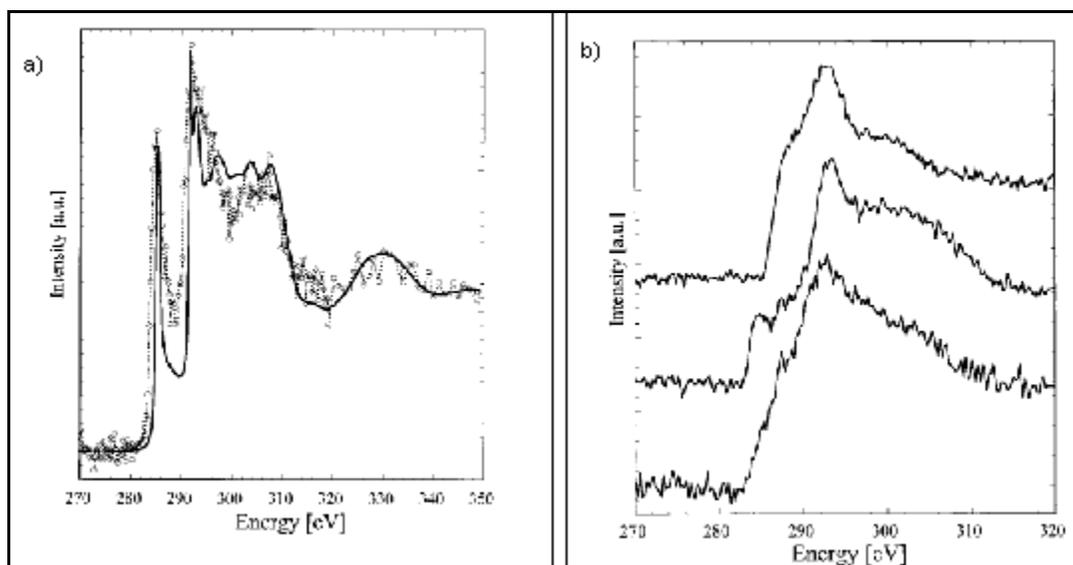


Figura 20. (a) Comparação entre os espectros obtidos através da técnica XANES na região 282 – 320 eV (linha sólida) e os obtidos através do espalhamento Raman de raios-X (linhas tracejadas) para uma amostra de grafite (parafina). (b) A comparação de três espécies orgânicas com o uso da espectroscopia XANES usando a técnica Raman para a parafina (alto), o coronene (médio), e o asfalto (fundo). Os espectros foram normalizados e aplicado à correção background para se obter o mesmo salto da borda. Adaptado de Bergmann, 2000

Há um grande número de técnicas de análise superficiais que empregam a interação de fótons, elétrons, íons ou átomos com a superfície do material. Porém, as que utilizam elétrons de baixa energia ($E < 1,5$ eV), como a técnica de XPS (do inglês, X-Ray Photoelectron Spectroscopy), são de grande importância para caracterização de materiais. Estes elétrons possuem livres caminhos médios nos sólidos de apenas algumas camadas atômicas (0,5 – 3,0 nm), o que torna a técnica específica para estudo das superfícies. Ela é usada para ejetar elétrons de uma amostra e os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética que consiste de picos discretos, associados às camadas eletrônicas do átomo fotoionizado. A identificação dos elementos presentes na superfície da amostra é feita diretamente pela determinação das energias de ligação dos fotoelétrons. A intensidade (área integrada do pico fotoelétrico) é proporcional ao número de

átomos no volume de amostra detectado, permitindo, portanto, obter informações sobre a composição da superfície.

A grande vantagem do uso da espectroscopia de absorção de raios-x em relação à de difração de raios-x está no fato de não necessitar de um ordenamento estrutural de longa distância, pois as interações dos fótons de raios-x, que possuem energias próximas às energias de ligação dos elétrons dos níveis mais internos, provocam transições destes elétrons para estados ligados do átomo do metal, originando espectros característico chamado de XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*), na vizinhança da borda de absorção do elemento analisado.

O espectro próximo à borda de absorção dos metais fornece informações tais como sua valência e simetria. Já a interação entre fótons de raios-x, com energia acima da energia de ligação dos elétrons do átomo estudado, provoca a formação de fotoelétrons, que quando emitidos, são espalhados pelos átomos vizinhos e dão origem às oscilações do espectro, que são os efeitos de interferência entre ondas espalhadas e aquelas retro-espalhadas.

A análise teórica do espectro XANES envolve a solução da equação de Schrödinger num intervalo de energias menores, onde as interações dos elétrons com os átomos são mais fortes. Estas interações começam a enfraquecer em maiores energias. Quando começa a surgir, o limite das interações é baseado na teoria do espalhamento dos elétrons excitados é tão fraco que a única contribuição significativa para o estado final da função de onda nas vizinhanças do átomo analisado vem do caminho onde o elétron é espalhado somente uma vez (espalhamento único). Como na região do XANES os espalhamentos são múltiplos, esta técnica está sendo cada vez mais importante. Entretanto, como o fenômeno XANES, devido aos múltiplos espalhamentos informa detalhes sobre o arranjo espacial dos átomos vizinhos, mas as funções que descrevem estas oscilações são complicadas, as análises dos espectros XANES são apenas qualitativas e realizadas a partir da comparação do espectro de uma amostra padrão com a amostra estudada.

O efeito da intensificação do espalhamento da radiação por fluorescência de raios-x em matrizes leves foi apresentado por Han (Han, 2005). Ele considerou em seu artigo a intensidade da radiação dispersa para o sentido do detector (radiação coerente) e pela radiação dispersa para amostras (radiação incoerente). Neste estudo, foi demonstrado que o espalhamento da radiação secundária em direção ao detector intensifica o sinal do analito e a magnitude desta contribuição aumenta com o aumento do número atômico dos elementos presentes na amostra e/ou decresce com a presença de elementos fluorescentes nas amostras. Portanto, a inclusão em cálculos físicos do efeito do espalhamento da radiação é fundamental para amostras contendo elementos leves.

A natureza e a distribuição da densidade do elétron em hidrocarbonetos aromáticos cíclicos (PAH, do inglês, *polycyclic aromatic hydrocarbons*) foi avaliada por Bergmann e colaboradores (Bergmann, 2003), através do desenvolvimento de uma nova técnica fundamentada na espectroscopia Raman de raios-X (XRRS, do inglês, *X-ray Raman Spectroscopy*), que determina o espalhamento inelástico do fóton e a fração de energia que é transferida para a amostra. Além disso, são consideradas as transições ópticas que ocorrem em energias muito baixas e sobre a transferência de energias elevadas, fornecidas pelos fótons de raios-X, permitindo a excitação eletrônica e, como consequência, registrar o espectro de absorção de raios-X. Este fenômeno tem sido observado há muito tempo com a aplicação de fontes de síncrotron.

Foi coletado através desta técnica o espectro de uma amostra de grafite e, na análise do espectro, podem-se observar três contribuições: um primeiro pico de grande intensidade – Rayleigh espalhamento; o segundo pico resultante do espalhamento inelástico – Compton e finalmente, o efeito Raman. O espectro típico obtido através desta técnica é apresentado na Figura 21.

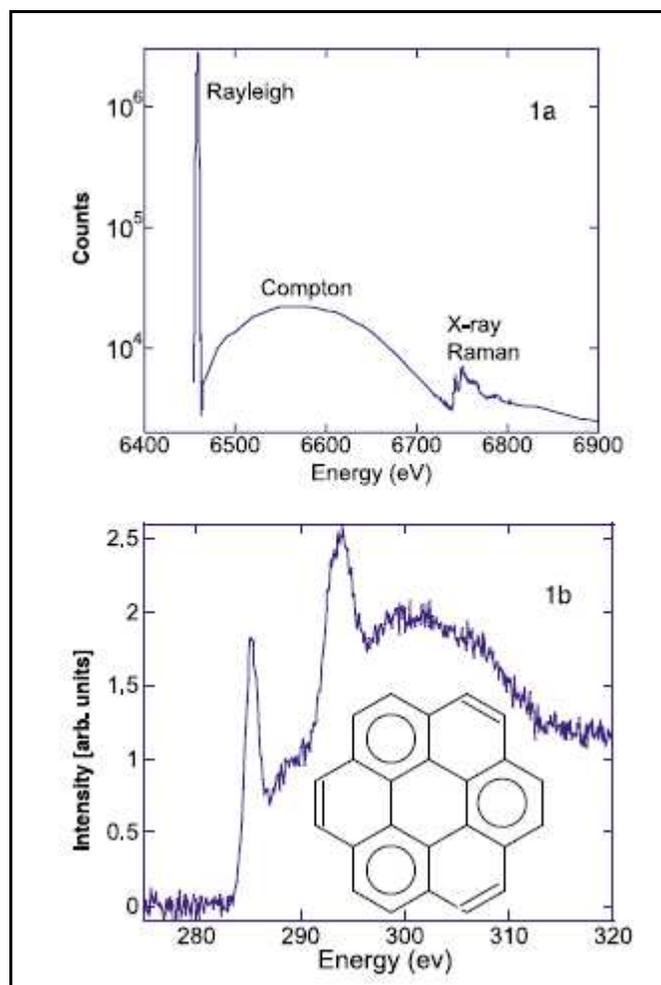


Figura 21. (a) Espectro de raios-X de uma amostra de grafite com fonte de emissão de 6,46 keV, coletados através da técnica XRRS e fornecido em escala absoluta de energia. (b) Espectro de uma amostra de coroneno ($C_{24}H_{12}$) apresentando a transição $1s \rightarrow \pi^*$ dos orbitais moleculares e a energia está representada em unidade arbitrária (incidência de raios-X – energia do espalhamento Rayleigh)

Através deste estudo, concluiu-se que a técnica de espectroscopia Raman de raios-X (XRRS) é capaz de caracterizar moléculas complexas de hidrocarbonetos aromáticos cíclicos provenientes de materiais carbonáceos naturais, como demonstrado na Figura 22. Nesta figura, os autores comparam os espectros coletados de uma amostra de petróleo venezuelano (Ven-20) que apresenta uma transição $1s \rightarrow \pi^*$ dos orbitais moleculares (1,34 eV) e relação

carbono/ hidrogênio $\approx 0,28$ e comparam com o espectro coletado do benzo(ghi)perileno, que apresenta relação carbono/hidrogênio semelhante.

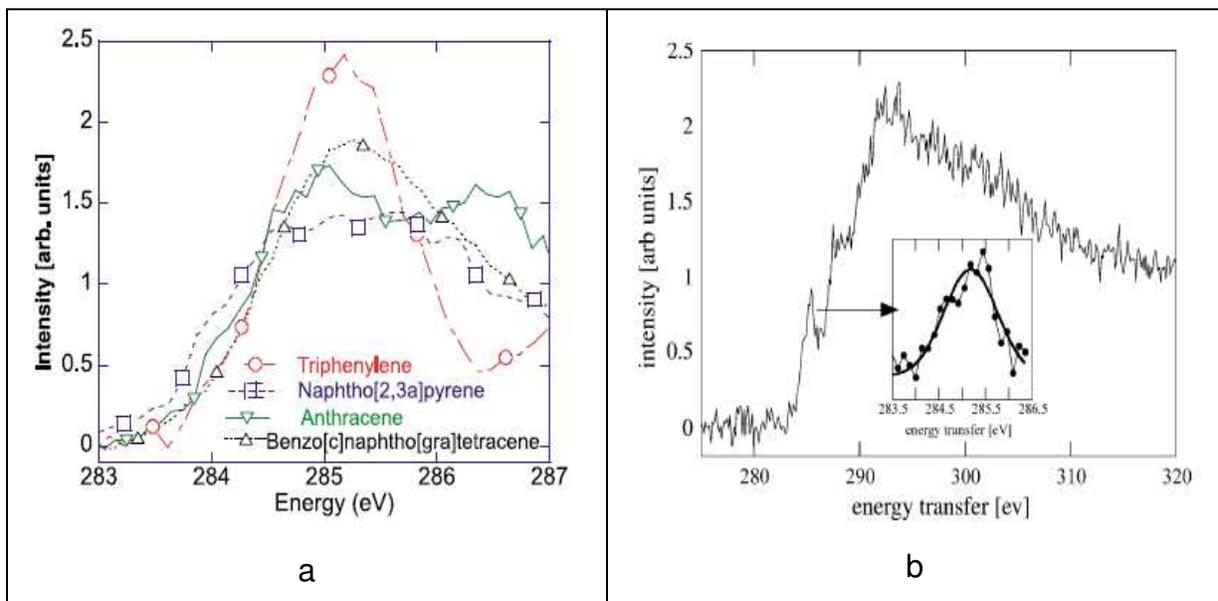


Figura 22. (a) Pico de quatro tipos diferentes de policíclico aromáticos. (b) Espectro Raman de raios-X de petróleo Ven-20 (asfaltenos – caracterização) comparado com o espectro de uma matriz de hidrocarboneto policíclico aromático (6 anéis) com intensidade $\approx 1,3$ eV Adaptado de Bergmann, 2003

Kessler e colaboradores fizeram associação entre os espalhamentos coerente e incoerente da radiação e quimiometria e verificaram que os métodos multivariados são ferramentas úteis para obter informações não usuais no espectro (Kessler et al., 2002). Eles irradiaram compostos inorgânicos (sais e óxidos) de sódio, cálcio e potássio, sais orgânicos e silicatos utilizando a técnica de fluorescência de raios-x com polarização do feixe e o arranjo cartesiano de dois sistemas de ED-XRF. A primeira geometria apresentada é de 90° , tubo de Prata, 44 kV de voltagem aplicada ao tubo, ajuste de corrente automático e detector de Si(Li), com 145 eV (Mn $K\alpha$) de resolução. A segunda geometria é o sistema comercial XEPOS[®], com 90° de geometria, tubo de Molibdênio, 44 kV, 1 mA, drift de Si, com câmara de detecção com 165 eV (Mn $K\alpha$) de resolução. Foi possível classificar o elemento presente com a correlação do espalhamento da radiação versus informação da composição química da amostra.

Bueno et al (Bueno et al. 2005) realizaram trabalho com a aplicação do espalhamento na região de 18,8 a 22,0 keV, onde ocorrem os espalhamentos da fonte de Rh (fonte utilizada pelos autores), com o objetivo de obter dados sobre uma série de amostras de pêlos de cães. Através da análise multivariada, pode-se correlacionar a informação química com a distinção dos cães segundo o sexo, a cor dos seus pêlos e também foi possível a classificação entre animais sadios e doentes. Em 2008, em um trabalho complementar (Bode et al. 2008), houve a confirmação dos resultados anteriores, com também uma correlação muito adequada com cães apresentando ou não a doença Hepatite B.

Outro estudo importante e também inovador foi à classificação de amostras de coco e de seus híbridos genéticos, onde as variações se dão em relação às concentrações de seus constituintes como: água, teor de proteína, açúcares, etc. A partir destes trabalhos, foi aberta a possibilidade de se analisar amostras de matrizes complexas com alto teor orgânico e realizar sua classificação através do uso da quimiometria, mesmo sem o conhecimento prévio de seus constituintes.

Em estudos desenvolvidos no Instituto de Química da Unicamp e no LNLS (Laboratório Nacional Luz Síncrotron – Campinas - SP), Bortoleto e colaboradores (Bortoleto et al. 2006) realizaram estudos com amostras orgânicas com um equipamento de dispersão de energia de bancada (fonte de baixa intensidade) e com radiação síncrotron, no LNLS (fonte de alta intensidade). Constataram que a banda Raman de raios-X, apesar de se encontrar sobreposta pelo pico Compton (Figura 23), fornece, através do emprego de ferramentas quimiométricas, a mesma classificação, como demonstrado na Figura 24.

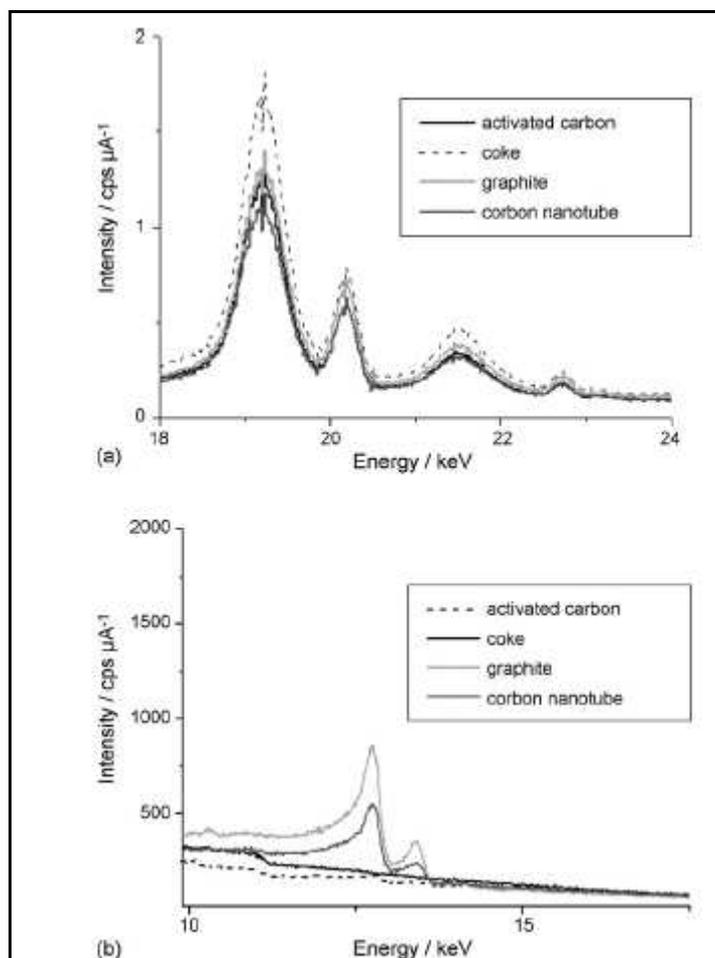


Figura 23. (a) Amostras de material carbonáceos (amorfo e cristalino) coletados na região do espalhamento da radiação do tubo de Rh em um equipamento de bancada (baixa intensidade) e (b) espectro coletado das mesmas amostras na região do espalhamento usando uma fonte síncrotron (alta intensidade). Adaptado de Bortoleto, 2006

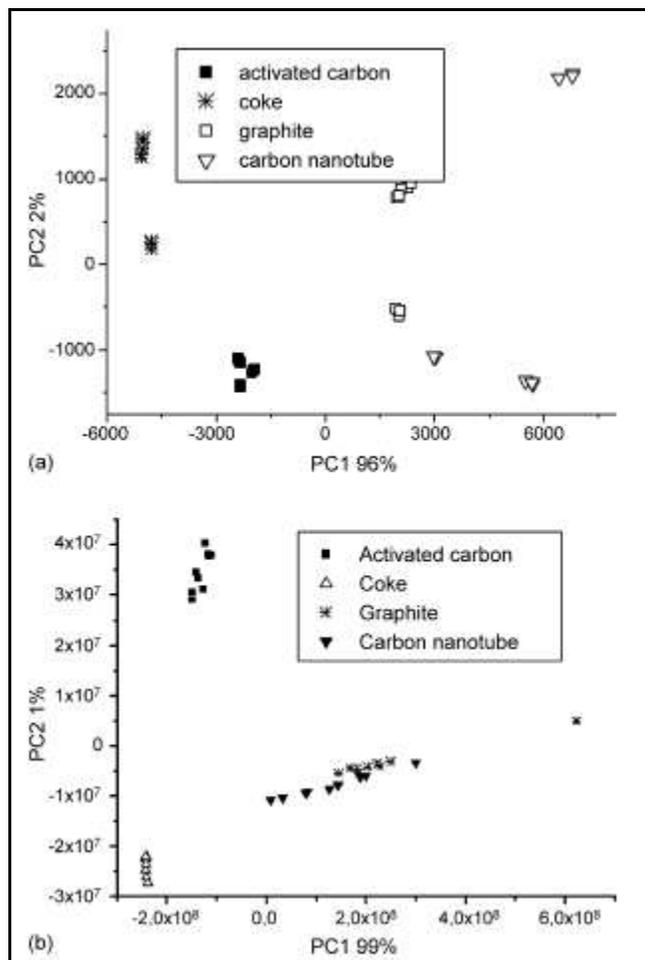


Figura 24. (a) Gráfico de *scores* dos espectros PC1 (96%) versus PC2 (2%) das amostras amorfas e cristalinas usando fonte de um tubo de Rh. (b) e Gráfico de *scores* dos espectros PC1 (99%) versus PC2 (1%) das mesmas amostras utilizando fonte síncrotron. Adaptado de Bortoleto, 2006

CAPÍTULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

MÉTODOS DE ANÁLISE MULTIVARIADA

3. Métodos de Análise Multivariada

3.1 Definição

O desenvolvimento de novos métodos instrumentais aplicados aos laboratórios de pesquisas e analisadores de processos passou a fornecer uma grande quantidade de informações, muitas vezes em tempo real. Isso levou à necessidade do desenvolvimento de ferramentas estatísticas sofisticadas aplicadas à química. Este grande número de informações aliado a uma facilidade crescente de acesso a micro computadores deu origem ao desenvolvimento da quimiometria.

A quimiometria pode ser definida como a pesquisa e utilização de métodos matemáticos e estatísticos para o tratamento de dados químicos, de maneira a extrair cada vez mais informações (Ferreira, et al., 1999).

Os métodos multivariados permitem visualizar o efeito simultâneo de muitas variáveis, com todas as suas correlações e tendências, e o seu emprego tem encontrado inúmeras aplicações (Beebe, et al., 1987).

O surgimento da quimiometria se dá na segunda metade dos anos 60 e até os dias de hoje foram desenvolvidos muitos métodos que têm tornado possível o processamento e interpretação de dados, que antes seriam impossíveis de serem analisados.

Devido ao crescimento da quimiometria, novas ferramentas de tratamento de dados possibilitaram a sua aplicação em distintas áreas, conforme o objetivo do estudo como, por exemplo, a otimização de processos, classificação de dados, determinação quantitativas, entre outros.

A quimiometria foi dividida em diversas frentes de pesquisa e aplicação:

- 1) Processamento de sinais analíticos;
- 2) Planejamento e otimização de experimentos (Teófilo et al., 2006);
- 3) Reconhecimento de padrões e classificação de dados (Daszykowski et al., 2007);
- 4) Calibração multivariada (Geladi et al., 2004);
- 5) Métodos de inteligência artificial (Dam et al., 2006).

Geladi (2003) descreve os fatos relevantes envolvendo a quimiometria e conclui que esta técnica está sendo aplicada desde 1980.

Através da Tabela 5 é possível observar cronologicamente a evolução da quimiometria com os fatos relevantes.

Tabela 5. Evolução da quimiometria com os fatos relevantes (Adaptado da Tabela 1, página 768, de P. Geladi, 2003)

1971	Artigo de Lawton e Sylvestre – Modelagem matemática com objetivo de resolver curvas espectrais. Svante Wold - Introduz o nome quimiometria.
1972	Artigo de Isenhour e Jurs – Aplicação de técnicas computacionais para resolução de problemas químicos. Primeira publicação em quimiometria por Kowalski, Massart e Wold. Artigo de Currie et al., descreve métodos estatísticos e matemáticos em análise química.
1973	Lançamento do livro de Davis – Estatística voltada para o tratamento de dados geológicos.
1975	Livro de Jurs e Isenhour – Reconhecimento de Padrão.
1977	Primeira publicação de um livro com procedimentos quimiométricos por Bruce Kowalski. A revista Analytical Chimica Acta introduz uma sessão voltada a quimiometria em seu volume de número 95 intitulada “Computer Techniques and Optimization”.
1978	Livro de Quimiometria de Massart et al., Em Amsterdam ocorre o primeiro encontro voltado à discussão da quimiometria - CAC (Chemometrics in Analytical Chemistry).
1980	Livro de Análise Fatorial de Malinowski e Howery. Livro de Reconhecimento de Padrões de Varnuza.
1983	Livro de Análise de Cluster de Massart e Kaufman. NATO - Escola de Verão de Quimiometria em Cosenza.
1986	Livro de Quimiometria de Sharaf et al.,
1987	Periódico editado pela Elsevier Journal intitulado “Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems” – Editor Luc Massart. Periódico editado pela Wiley Journal intitulado “Journal of Chemometrics” – Editor Bruce Kowalski.

3.2 Ferramentas Quimiométricas aplicadas neste estudo.

3.2.1 Planejamento Experimental

A utilização da metodologia do Planejamento Experimental e Análise de Superfície de Resposta permitem verificar de uma forma sistemática os efeitos de uma determinada variável (ou várias) em uma resposta (ou várias).

Estas metodologias são ferramentas que permitem também avaliar o efeito de cada variável individualmente, bem como as suas interações (efeito sinérgico ou antagônico). Outro fator positivo no uso desta metodologia é a possibilidade de otimizar mais de uma resposta simultaneamente, caso muito comum em processos multivariados.

Em um planejamento fatorial, são investigadas as influências de todas as variáveis experimentais de interesse e os efeitos de interação entre elas na resposta ou respostas. Se a combinação de k fatores é investigada em dois níveis, um planejamento fatorial consistirá de $2k$ experimentos. Normalmente, os níveis dos fatores quantitativos (*i.e.* massa da amostra, tempo de irradiação, etc.) são nomeados pelos sinais – (menos) para o nível mais baixo e + (mais) para o nível mais alto. Porém o que importa é a relação inicial entre o sinal dado e o efeito obtido, não sendo um critério definido a nomeação dos sinais (Teófilo et al., 2006).

Para fatores qualitativos, como não existem valores altos ou baixos, fica a critério do especialista nomear os seus níveis. Os sinais para os efeitos de interação de 2ª ordem e de ordem superior entre todas as variáveis do planejamento, realizando todas as combinações possíveis, são obtidos pelo produto dos sinais originais das variáveis envolvidas. Desta maneira, é possível construir as colunas de sinais para todas as interações e, assim, elaborar a matriz de coeficientes de contraste.

3.2.2 Calibração.

A calibração pode ser definida como uma série de operações que estabelecem, sob condições específicas, uma relação entre medidas instrumentais e valores para uma propriedade de interesse, como exemplificado através da Figura 25.

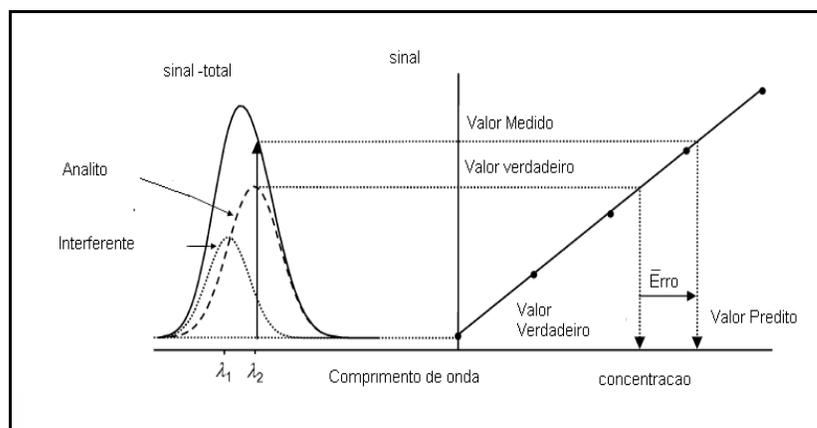


Figura 25. Ilustração de uma calibração univariada e da contribuição dos interferentes no sinal analítico, que podem ser devidas a fontes independentes de variação no espectro e, conseqüentemente, pode-se ter um ganho no sinal devido à presença destes interferentes (Olivieri, et al., 2006)

Um modelo de calibração engloba dois grupos de variáveis, as dependentes (y) e as independentes (x), com o objetivo específico de prever propriedades físicas ou químicas através de uma função matemática que relaciona x e y.

Os métodos de calibração mais difundidos em fluorescência de raios-X são ainda hoje os métodos de calibração univariada, que também são conhecidos como calibração de primeira ordem, ou seja, tem-se apenas uma medida instrumental para cada padrão, com suas devidas correções físicas (exemplo: cálculos descritos para correções dos efeitos de matriz).

A calibração multivariada, em que mais de uma resposta instrumental pode ser relacionada com a propriedade de interesse (variável independente, x), possibilita a análise na presença de interferentes para a construção de um modelo

de calibração. Permite também a determinação simultânea e análises de matrizes complexas, como veremos nas discussões futuras.

Neste tipo de calibração, a resposta instrumental é representada na forma de matriz, enquanto a propriedade de interesse, determinada através de um método padrão, por exemplo, um método ASTM, será representado por um vetor.

A Figura 26 ilustra como uma matriz de dados pode ser construída a partir de vetores de resposta instrumental.

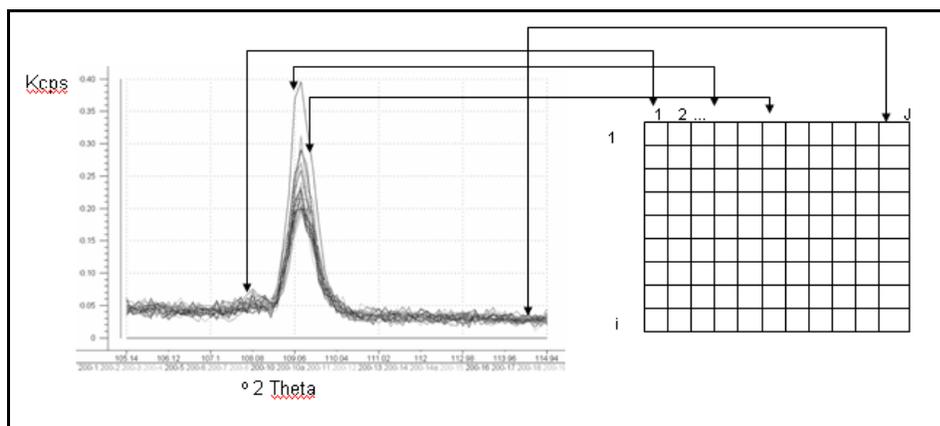


Figura 26. Construção da matriz X para a calibração multivariada

Existem vários métodos de regressão que vêm sendo aplicados em química analítica para a construção de modelos de calibração multivariada. Dentre os mais aplicados, destacam-se a regressão linear múltipla (MLR – do inglês, *Multiple Linear Regression*), análise por componentes principais (PCA – do inglês, *Principal Component Analysis*), regressão por componentes principais (PCR – do inglês, *Principal Components Regression*), regressão por mínimos quadrados parciais (PLS – do inglês, *Partial Least Squares*), método para classificação SIMCA (SIMCA – do inglês, *Soft Independent Modelling of Class Analogies*) e a análise por agrupamento hierárquico (HCA – do inglês, *Hierarchical Cluster Analysis*) (Beebe et al., 1987; Ferreira et al., 1999; Beebe et al., 1998).

3.3 Métodos de Regressão

3.3.1 Regressão Linear Múltipla (MLR)

MLR é um método de calibração multivariada que consiste na resolução de um conjunto de equações lineares em uma regressão múltipla. Pode ser obtido através de uma matriz X de respostas instrumentais com dimensão $(i \times j)$, organizada conforme a Figura 26. Nesta matriz, i corresponde ao número das amostras e j corresponde ao número das variáveis. Cria-se também um vetor y de dimensão $(i \times 1)$, que contem as concentrações de referência das amostras de calibração. Cada variável dependente y é expressa como uma combinação linear das variáveis independentes da matriz X e de um vetor que contem os seus coeficientes de regressão, b_{MLR} . X e y são relacionados através da seguinte expressão:

$$y = Xb_{MLR} \quad (39)$$

O vetor dos coeficientes de regressão é obtido aplicando-se a equação dos mínimos quadrados:

$$\hat{b}_{MLR} = (X^T X)^{-1} X^T y \quad (40)$$

Os índices sobrescritos -1 e T representam a inversão e transposição de uma matriz, respectivamente.

Portanto, a estimativa da concentração será uma função obtida através da seguinte equação:

$$\hat{y} = Xb_{MLR} \quad (41)$$

Este método de calibração torna-se limitado devido a dois fatores:

- 1) O número de amostras deverá ser igual ou superior ao número de variáveis, pois seu princípio está fundamentado na solução de equações lineares simultâneas, tornando-se indeterminado se este critério não for obedecido.
- 2) Sendo o MLR uma matriz ($X^T X$), pode ser que a alta correlação entre as variáveis não apresente a matriz inversa (Otto, 1999; Beebe, et al., 1987).

3.3.2 Regressão por Componentes Principal (PCR).

Neste método, é aplicada a análise por componentes principais (PCA), com o objetivo de se contornar os problemas relacionados à aplicação da Regressão Linear Múltipla (MLR), pois, ao ser aplicado o PCA, ocorre à redução do número original de variáveis sem perda da informação, resolvendo a questão da alta colinearidade entre as colunas X e a necessidade de um volume excessivo de amostras.

Neste método, desenvolve-se uma matriz de variância/covariância dos dados (Z), que tem como função isolar a fonte de variação dos dados:

$$Z = X^T X \quad (42)$$

Esta matriz será diagonalizada por uma transformação unitária:

$$\Lambda = P^{-1} Z P \quad (43)$$

Onde a matriz diagonal Λ é formada por elementos que são autovalores de Z, P é denominada de “loadings” (pesos), formando uma base ortogonal que explica a variância dos dados de X e a projeção denominada de “scores” (escores), (T).

Portanto, os dados serão decompostos por um conjunto de vetores “loadings” e “scores”; a este conjunto, denomina-se componente principal (PC). O número máximo de componentes principais (PCs) é igual ao número de vetores de dados utilizado (posto da matriz X de dados independentes), e nem todas as PCs possuem informações úteis.

3.3.3 Regressão por Mínimos Quadrados Parciais (PLS)

A regressão PLS é um método iterativo, no qual se aperfeiçoa, ao mesmo tempo, (i) a projeção ortogonal das amostras sobre os “loadings” para a determinação dos “scores” e (ii) o ajuste de uma função linear dos “scores” da matriz X aos “scores” da matriz Y, de modo a minimizar os desvios (Geladi, 2003).

Este método de regressão é o mais utilizado para a construção de modelos de calibração multivariada a partir de dados de primeira ordem. Assim como o PCR, não há a necessidade de um conhecimento exato de todos os componentes nas amostras, facilitando a aplicação em amostras complexas.

Enquanto no PCR, a decomposição da matriz X realizada pelo PCA é feita de forma independente do vetor y, no PLS, esta informação é incorporada, de forma que cada PC do modelo sofre uma pequena modificação, para se encontrar a máxima covariância entre X e y. A procura de um ajuste linear provoca desvios nas direções dos “loadings”, perdendo ortogonalidade e ocasionando informações redundantes, mas que otimizam a relação linear entre os “scores”. O conjunto de “scores” e “loadings” agora passa a receber a denominação de Variável Latente (VL), em vez de PC's (Hoskuldsson, 1988; Otto, 1999).

O conceito da regressão por mínimos quadrado parciais para um determinado caso geral onde se deseja determinar uma ou mais espécies, onde Y será uma matriz de dimensão (n x z), sendo z o número de colunas de Y, tem-se a decomposição de ambas as matrizes X de dimensão (n x m) e Y em sua matriz de “scores” e “loadings”:

$$X = TP^T + E_x = \sum t_A p_A^T + E_x \quad (44)$$

$$Y = UQ^T + E_y = \sum u_A q_A^T + E_y \quad (45)$$

Onde X é a matriz resposta instrumental; Y é a matriz de respostas da propriedade de interesse obtida pelo método padrão; T e U são os “scores” de X e Y, respectivamente; P e Q são os “loadings” de X e Y, respectivamente; E_x e E_y correspondem à matriz de resíduos, compostas pelas variáveis latentes descartadas, ou seja, o que não foi possível modelar (Geladi, et al., 1986). A Figura 27 ilustra todo o processo.

Portanto uma relação linear é estabelecida:

$$\hat{u}_A = b_A \hat{t}_A \quad (46)$$

Onde b_A é o vetor de coeficiente de regressão do modelo linear para cada variável latente.

A decomposição poderá ser realizada através de diversos algoritmos, chegando a resultados praticamente idênticos.

$$\begin{matrix}
 \begin{matrix} m \\ \square \\ n \end{matrix} X = \begin{matrix} 1 \\ \square \\ n \end{matrix} t_1 \begin{matrix} m \\ \square \\ 1 \end{matrix} p_1^T + \dots + \begin{matrix} 1 \\ \square \\ n \end{matrix} t_A \begin{matrix} m \\ \square \\ 1 \end{matrix} p_A^T + \begin{matrix} m \\ \square \\ n \end{matrix} E_x \\
 \\
 \begin{matrix} z \\ \square \\ n \end{matrix} Y = \begin{matrix} 1 \\ \square \\ n \end{matrix} u_1 \begin{matrix} 1 \\ \square \\ 1 \end{matrix} q_1^T + \dots + \begin{matrix} 1 \\ \square \\ n \end{matrix} u_A \begin{matrix} 1 \\ \square \\ 1 \end{matrix} q_A^T + \begin{matrix} z \\ \square \\ n \end{matrix} E_y
 \end{matrix}$$

Figura 27. Decomposição em variáveis latentes das matrizes X e Y para o modelo PLS

3.3.4 Análise por Componentes Principais (PCA)

A análise por componentes principais pode ser considerada a principal ferramenta atual de tratamento de dados multivariados, onde a informação principal será transformada em um conjunto mais compacto.

Para isso, a matriz original de dados X, onde os dados químicos multivariados são dispostos em linhas (n) que correspondem às amostras e as variáveis (p) são as colunas que correspondem, por exemplo, aos valores de energia dos espectros de FRX.

Os objetivos da aplicação desta análise multivariada são simplificar, modelar, detectar outliers, identificar as variáveis que têm significado para a construção do modelo, organizar e fornecer conteúdo para a análise de classificação (Martens, et al., 1993).

O objetivo é transformar dados complexos, para que as informações mais importantes e relevantes se tornem mais fácil de serem visualizadas. Para isso, a informação contida nas variáveis originais será projetada em um pequeno número de variáveis subjacentes que são as variáveis latentes; um novo conjunto de dados contendo apenas as informações estatisticamente relevantes será criado. Um novo sistema de eixos, que são as componentes principais (PC), passará a representar o conjunto de amostras sob investigação.

A primeira componente principal representa o maior número de informação possível gerada a partir das variações dos dados. A segunda componente principal será ortogonal a primeira e representa o segundo maior número de variações dos dados (Figura 28). E assim o processo de interações ocorre para os outros componentes (Bro, 2003).

As componentes principais são determinadas obedecendo-se o critério de variância máxima. Portanto, cada componente principal subsequente descreve um máximo de variância que não foi modelado pelas componentes anteriores; sendo assim, a primeira componente principal conterà mais informações que a segunda componente e, assim, sucessivamente.

A PCA é criada a partir da transformação de coordenadas (cálculos matriciais), onde a matriz X será decomposta em um produto de duas matrizes menores, T e P , que possuem informações essenciais da matriz X :

$$X = T \cdot P' + E \quad (47)$$

Onde T é a matriz de “scores”, calculada como $(n \times A)$, e P' , a matriz de “loadings” obtida como $(A \times p)$. O valor de n representa as linhas e p , as colunas do conjunto matricial. O número de componentes principal (PC) estará intrinsecamente representado pelo termo A e representará, portanto, o valor mínimo necessário para descrever toda a informação do conjunto de dados. E o termo E da equação representará a matriz de resíduos.

A matriz de “scores” conterà a relação entre as amostras, mostrando suas coordenadas no novo sistema de eixos e a matriz de “loadings”, por sua vez, representará o quanto cada variável contribui na variação significativa dos dados (Wold, et, Al, 1987).

Scores

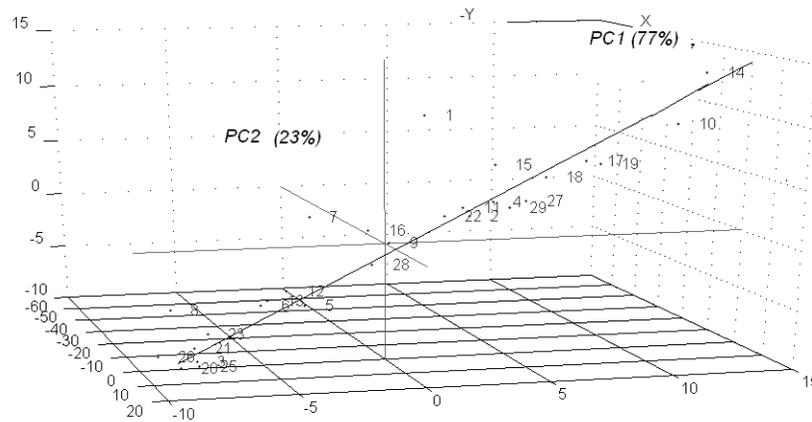


Figura 28. Gráfico de “scores” da análise de componentes principais de espectros de fluorescência de raios-X

3.3.5 Análise por Agrupamento Hierárquico (HCA)

O objetivo da análise por agrupamento hierárquico (HCA), como seu próprio nome traz intrínseco, é de agrupar as amostras segundo suas semelhanças. O processo envolvido é baseado na distância entre elas, em termos geométricos. Cada amostra passa a ser um ponto em um espaço de m variáveis, e a partir disto, calcula-se à distância entre todas as amostras. Esta distância dá informação de como estas amostras estão distribuídas espacialmente, formando ou não grupos (Bona, et al., 2007).

O cálculo da distância entre duas amostras a e b em um espaço de m variáveis é dado pela equação:

$$D_{ab} = \sqrt{\sum_{j=1}^m (x_{aj} - x_{bj})^2} \quad (48)$$

Onde: D_{ab} será a distância entre as amostras a e b.

Conhecidos os grupos, são construídos gráficos chamados dendogramas, que traduzem a distribuição espacial dos dados, podendo estar na mesma escala das distâncias ou em escalas de similaridade, que é dada pela equação:

$$s = 1 - \left(\frac{D_{ab}}{D_{\max}} \right) \quad (49)$$

Onde: s é a similaridade; D_{ab} à distância entre duas amostras e D_{\max} é a maior distância entre todas as amostras.

3.4 Métodos de Classificação Multivariada

As técnicas de classificação são categorizadas de acordo com suposições usadas na construção dos modelos:

1) Paramétricas

Técnicas paramétricas consideram que as variáveis apresentam uma distribuição normal, devendo satisfazer os requisitos para o número de graus de liberdade (amostra/variável) e a homogeneidade da matriz de variância – covariância. Um exemplo é o SIMCA (do inglês, *Soft Independent Modelling of Class Analogies*).

2) Não paramétricas

Técnicas não paramétricas não consideram informações sobre a distribuição da população como no caso anterior; elas deixam os próprios dados definirem sua própria estrutura e serem capazes de encontrar esta estrutura explícita ou implicitamente. Um exemplo é o método do vizinho mais próximo, conhecido como KNN (do inglês, *K-Nearest Neighbour*).

3.4.1 SIMCA

O método SIMCA estima um grau de classificação, onde são consideradas as informações da distribuição da população, podendo prever novas amostras como pertencentes a uma ou mais classes (ou nenhuma classe).

Este método de reconhecimento de padrão ou classificação desperta muito interesse em estudos quimiométricos, pois assumem que todas as classes do conjunto de treinamento estão contidas dentro de envelopes fechados. Os modelos são construídos em envelopes, de modo que cada objeto dentro desses envelopes é considerado um membro normal e os objetos fora dos mesmos são considerados “outliers” (pontos deslocados) para todas as classes. Estes “outliers” podem ser dados anômalos, isto é, resultantes de erros experimentais ou mesmo de categorias ainda não definidas (Daszykowski, et al., 2007).

Para se construir a classificação SIMCA, utiliza-se o espaço das componentes principais de cada classe. Desta forma, a classe n passa a ser representada pela equação:

$$X_n = \bar{T}_n \bar{P}_n^t + E_n \quad (50)$$

Onde X_n são os dados da classe, T_n a matriz contendo as coordenadas nas componentes principais da classe n , P_n a matriz de transformação linear e E_n , a matriz de resíduos.

O modelo de classificação SIMCA calcula, para cada classe em separado, o desvio padrão dos resíduos. Para o espaço descrito pelas componentes principais, são calculadas as variâncias das amostras, em cada eixo, sendo utilizado para classificação de novas amostras.

O objetivo deste método de classificação é criar um espaço limitado para cada classe descrita por duas componentes principais. Geometricamente, os resíduos desta classe correspondem às distâncias das amostras ao plano das componentes principais. Desta forma, o cálculo de desvio padrão dos resíduos dá origem a dois planos paralelos a estes componentes, isto é, um acima e outro abaixo. A classe será limitada por uma caixa, pois considera a variância em cada componente principal e os planos referentes ao desvio padrão dos resíduos. Teremos também uma hipercaixa se forem consideradas três ou mais componentes e um cilindro para uma componente principal (Figura 29).

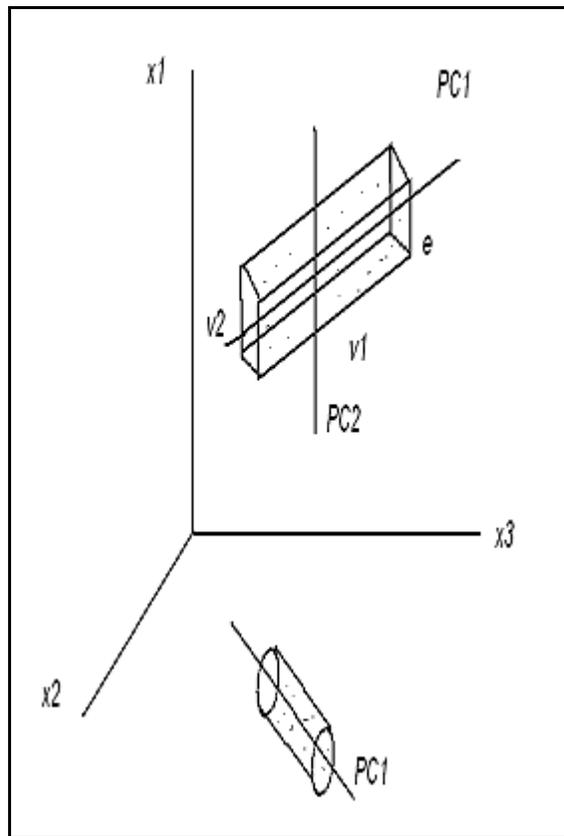


Figura 29. Representação gráfica de uma matriz com três colunas e dividida em duas classes, x_1 , x_2 e x_3 representam as colunas da matriz PC1 que representa a primeira componente principal; PC2, a segunda componente principal, v_1 a variância em PC1, v_2 a variância em PC2 e o desvio padrão dos resíduos é representados por e

Para uma nova amostra, a sua classificação será feita através de sua projeção nas componentes principais de cada classe, onde serão calculadas as variâncias e seus resíduos. Estes dois são comparados por testes estatísticos com os aplicados ao modelo. Assim, uma amostra pode ser colocada em uma ou mais classes. Se esta amostra possuir desvios ou variâncias maiores, ela será classificada como não pertencente à classe (Figura 29).

Os métodos matemáticos utilizados no SIMCA estão baseados no cálculo da distância da amostra ao modelo, que é a variância residual para cada amostra da classe q (S_i) e da variância residual total (S_o).

$$S_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^M (res_j^q)^2}{(M - A)}} \quad (51)$$

$$S_o = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^{N_q} (res_j^q)^2}{(N - A_q - 1)(M - A_q)}} \quad (52)$$

O teste F é utilizado para verificação da posição da amostra no modelo, de acordo com os seguintes passos:

1. O valor é comparado com o valor crítico tabelado de F para um determinado nível de probabilidade e graus de liberdade, determinando a classificação ou não da amostra no modelo.
2. O cálculo é executado segundo a seguinte equação:

$$F = \frac{(S_i^q)^2}{(S_o^q)^2} \frac{N_q}{(N_q - A_q - 1)} \quad (53)$$

Onde:

N_q = número de espectros ou amostras utilizadas na classe de treinamento (q)

A_q = número de componentes principais utilizados no modelo da classe (q)

M = número de variáveis

i e j = os índices de amostras e variáveis, respectivamente.

As amostras com valores abaixo de 0,05 são classificadas como não pertencentes ao modelo e amostras com valores intermediários entre 0,05 e 0,10 são consideradas como “outliers”.

É considerado também na classificação por SIMCA o valor de “leverage” da amostra (H_i), que é a medida de quão distante a projeção de uma amostra no modelo está em relação ao centro da classe modelada e será dada pela equação:

$$H_i = \frac{1}{I} + \sum_{a=1}^A \frac{t_{ia}^2}{t_a^T t_a} \quad (54)$$

Onde:

I = número de amostras

A = número de componentes principais

a = índice da componente principal

i = número da amostra

t_{ia} = valor do “score” da amostra no componente principal a

t_a = vetor dos “scores” das amostras empregadas no modelo e o valor T da equação significa que o vetor de “scores” deve ser transposto.

3.5 Validação dos Modelos

O número máximo de componentes principais obtidos (PCs) é igual ao número de vetores de dados utilizados (posto da matriz X de dados independentes), já que normalmente as últimas PCs modelam ruídos. O número correto de PCs, ou o posto, aumenta a relação sinal/ruído e, portanto, o seu conhecimento é fundamental.

O método de validação cruzada (CV – do inglês, *Cross Validation*) é o mais utilizado para o cálculo do posto e consiste na capacidade de previsão de um modelo através de um subconjunto de dados, seguido pela previsão do restante do conjunto de dados. Pode ser conduzida de diversas formas:

- 1) Realizada em blocos, onde se escolhe um conjunto de amostras para a modelagem inicial e outro conjunto é retirado do processo de modelagem. Preve-se então os resultados com as amostras retiradas do modelo inicial. As amostras modeladas ou previstas podem ser escolhidas de forma randômica ou não.
- 2) Outro procedimento é conhecido por *leave-one-out* (deixar um fora) ou *full cross validation*, onde apenas uma das amostras não participa da construção do modelo e, a seguir, esta será prevista pelo modelo criado. Isso é feito sucessivamente, até que todas as amostras sejam processadas.

Para os dois processos, existe a necessidade que todas as amostras tenham sido previstas e a raiz quadrada da soma dos erros da validação cruzada (RMSECV – do inglês, *Root Mean Square Error of Cross Validation*) será calculada.

$$RMSECV = \frac{\sum_{i=1}^k RMSEP_i}{k} \quad (55)$$

k é dado pelo número de blocos e RMSEP (do inglês, *Root Mean Square Error of Prediction*) é calculado a partir da seguinte equação:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\hat{y}_i - y_i \right)^2}{n}} \quad (56)$$

Em que \hat{y}_i e y_i são os valores previstos e de referência para a propriedade de interesse, respectivamente, e n é o número de amostras da calibração.

A eficiência dos modelos de calibração multivariada pode ser avaliada pelo cálculo dos valores da raiz quadrada do erro quadrático médio (RMSEP – do inglês, root mean square error) e do erro relativo (ER(%)). O valor do RMSEP é calculado a partir das amostras de calibração, isto é, uma medida do erro na modelagem.

Tais valores expressam a exatidão do modelo, ou seja, a proximidade entre o valor calculado pelo modelo \hat{y}_i (valor previsto) e o valor verdadeiro y_i (valor verdadeiro) ou obtido por um método de referência. Os erros relativos (ER(%)) são definidos como:

$$ER(\%) = \frac{\left(\hat{y}_i - y_i \right)}{y_i} \times 100 \quad (57)$$

Os resultados de RMSECV são plotados em um gráfico em função do número de PC's e quando um patamar é atingido, teremos a dimensionalidade do modelo de regressão, para o menor erro de previsão. Se o número de PC's for igual ao número de espécies químicas presentes na amostra, pode-se assim determinar apenas uma espécie em uma amostra complexa.

A seleção das variáveis é outro fator determinante para que a escolha adequada de regiões espectrais melhore significativamente o modelo. O objetivo principal é a construção de modelos mais robustos, com precisões adequadas e de fácil interpretação.

Vários métodos podem ser aplicados, entre eles os que recebem destaque nas calibrações multivariadas são: métodos de mínimos quadrados parciais por intervalo (iPLS – do inglês, *Interval Partial Least Square*), algoritmo genético, método de mínimos quadrados parciais com eliminação de variáveis não

informativas (UVE-PLS – do inglês, *Elimination of Uninformative Variables in Partial Least Square*).

O método mais adequado para este estudo é o iPLS para seleção de variáveis, por se tratar de um método que seleciona faixas do espectro e não variáveis isoladas, e também, por ser um método menos elaborado que os acima citados.

Este método é uma extensão do PLS, onde é realizada uma regressão por mínimos quadrados parciais em cada subintervalo eqüidistante ao longo de todo o espectro, avaliando as informações relevantes e selecionando-as. A remoção das variáveis que não contêm informações importantes para a modelagem é removida, eliminando-se também ruídos prejudiciais.

A avaliação do melhor intervalo se dá pelo valor de RMSECV, pois o menor valor para o intervalo em relação ao global indicará como sendo ideal ao modelo.

Este algoritmo fornece junto um conjunto de variáveis independentes mais restritos e o parâmetro regulador $E(b)$ que descreve o desvio padrão das previsões, em relação aos valores esperados.

É essencial a detecção de amostras anômalas (*outliers*) que possam estar presentes no conjunto de amostras da calibração e validação, para que se possam produzir modelos com alta capacidade de previsão. Isso é realizado durante a etapa de validação. Uma variedade de fatores pode contribuir para a presença de *outliers*.

Entre eles pode-se destacar:

- 1) A amostra apresenta matriz visivelmente distinta;
- 2) Há deslocamento de um ou vários picos no espectro;
- 3) Mau funcionamento do equipamento;

4) A amostra não pertence à população atual.

Portanto, a identificação destas amostras é um passo fundamental para otimização desses modelos.

Uma maneira de se determinar amostras *outliers* é usar a análise do gráfico da variância residual *versus leverage*. A *leverage* é uma propriedade capaz de avaliar a influência de uma amostra na construção do modelo. Isto pode ser verificado através da análise da distância da amostra ao centróide do conjunto de dados. Geralmente, admite-se como limite máximo a relação sugerida pela seguinte equação:

$$h = \frac{3k}{n} \quad (58)$$

Onde:

k = número de componentes principais;

n = número de amostras.

Além da *leverage*, outra grandeza denominada variância residual é utilizada no diagnóstico de *outliers*, onde amostras mal modeladas apresentam altos resíduos. Conseqüentemente, uma amostra com alta variância residual e alta *leverage* é considerada um *outlier* e por esse motivo deve ser excluída do modelo.

A exatidão do modelo pode ser verificada a partir de algumas propriedades capazes de medir o grau de ajuste do modelo com o conjunto de dados em questão.

Entre estas propriedades, podemos destacar o Teste de Fischer, também conhecido como teste F. Esse teste é definido como:

$$F_{c(v_1, v_2)} = \frac{RMSEP_1^2}{RMSEP_2^2} \quad (59)$$

Onde:

F_c = F calculado

$RMSEP_1$ = Erros médios quadráticos de previsão para os métodos 1

$RMSEP_2$ = Erros médios quadráticos de previsão para os métodos 2

v = número de graus de liberdade (n-1);

O erro de previsão do método menos exato deve ser colocado sempre no numerador, enquanto o erro de previsão do método mais exato é colocado no denominador, o que faz com que o valor de F seja sempre maior do que a unidade.

Os valores de $F_{\text{calculado}}$ devem ser comparados com o valor de $F_{\text{teórico}}$ disponível em tabelas de estatística, levando em consideração o número de graus de liberdade de ambos os conjuntos de dados.

Entre as ferramentas estatísticas empregadas para que sejam detectados *outliers* fundamentados na análise da homogeneidade da matriz de variância entre os métodos, podemos destacar além do SIMCA, os métodos UNEQ (do inglês, *Unequal Class Modelling*), LDA (do inglês, *Linear Regularized Discriminant Analysis*). Estes métodos utilizam para avaliação da presença de *outlier*, a Distância Mahalanobis e Distância Euclidiana (Daszykowski et al., 2007).

3.6 Pré-Processamentos

Com o objetivo de eliminar variações aleatórias ou sistemáticas, isto é, aquelas que não estão relacionadas ao parâmetro de interesse, como por exemplo, deslocamentos de linha base, o pré-tratamento dos dados deve ser realizado, mas com cuidado para não perder informações espectrais. Alguns dos processos matemáticos utilizados para solucionar estes efeitos são métodos de correção de linha base, suavização e centralização na média.

3.6.1 Correções de linha base

Este método tem como fundamento subtrair o valor de menor intensidade dos dados dos demais valores do espectro. Como resultado, o valor mínimo passa a ser zero e os demais valores próximos a este valor.

3.6.2 Derivadas

Assim como no caso anterior, variações espectrais na linha base podem ser corrigidas através do cálculo das derivadas do espectro original. A principal desvantagem deste processo é que o ruído, uma vez presente nos espectros originais, pode ter seu valor amplificado, diminuindo a relação sinal/ruído. Vários algoritmos têm sido empregados para o cálculo da primeira derivada, entre eles destacam-se a derivada de Norris e a derivada de Savitzky-Golay.

3.6.3 Suavização

Ferramentas de suavização são freqüentemente usadas para melhorar a relação sinal-ruído dos dados espectrais. A maioria destes métodos utiliza intervalos de comprimentos de onda (janelas) cuja largura afeta diretamente o resultado da suavização. Entre as ferramentas mais utilizadas podemos citar:

1) Suavização pela média

Neste tipo de suavização, seleciona-se uma janela de abertura ($n + 1$), sendo n par. Calcula-se a média das respostas, que será a primeira variável do espectro suavizado, com comprimento de onda igual ao do centro da janela. O mesmo procedimento é realizado para as demais variáveis e, como conseqüência, o número de variáveis é diminuído.

2) Suavização Savitzky-Golay

Também conhecida como suavização polinomial, esse tipo de suavização seleciona o tamanho da janela e, em seguida, ajusta um polinômio aos pontos pertencentes à janela. Os pontos em questão são então substituídos pelo valor determinado através do polinômio.

3) Suavização pela média móvel

Similar a suavização pela média, porém neste caso, a janela se move de elemento em elemento ao invés de janela em janela. Como resultado, é obtido um espectro suavizado contendo praticamente o mesmo número de variáveis que o original.

3.6.4 Centralização na Média

Centrar na média uma variável para um conjunto de espectros consiste em calcular a média das intensidades para cada comprimento de onda e subtrair cada intensidade do respectivo valor médio. Isto faz com que, para cada variável, seus valores tenham média zero. Geralmente, centrar na média não altera a informação do modelo; por esta razão, muitos analistas usam essa ferramenta como um procedimento *default*.

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Estudo do Espalhamento de Raios-X

Neste estudo, obtiveram-se espectros de XRF através de um espectrômetro de fluorescência de raios-X seqüencial, equipado com tubo de raios-X com ânodo de ródio, com potência máxima de 3 kW. As linhas características de XRF dos elementos químicos presentes e seus picos característicos dos espalhamentos Compton e Rayleigh podem ser observados, o que facilmente prova a existência de certos elementos na amostra, assim como a presença de elementos leves que geram intenso espalhamento da radiação.

As Figuras 30 e 31 mostram os efeitos, quando uma amostra de petróleo é irradiada em condições específicas.

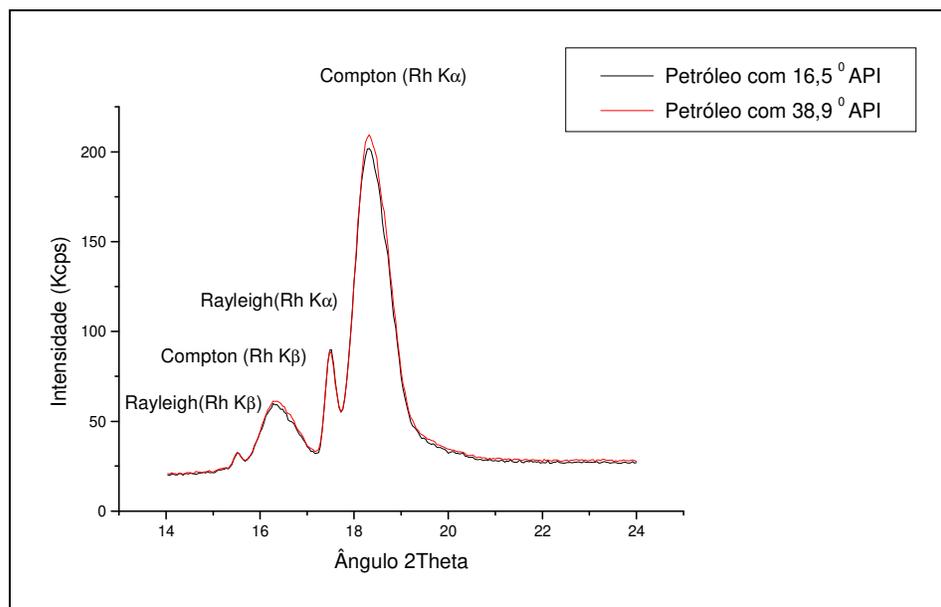


Figura 30. Espectros coletados das amostras de petróleos com o cristal de difração LIF 200, aplicando 50 kV e 50 mA

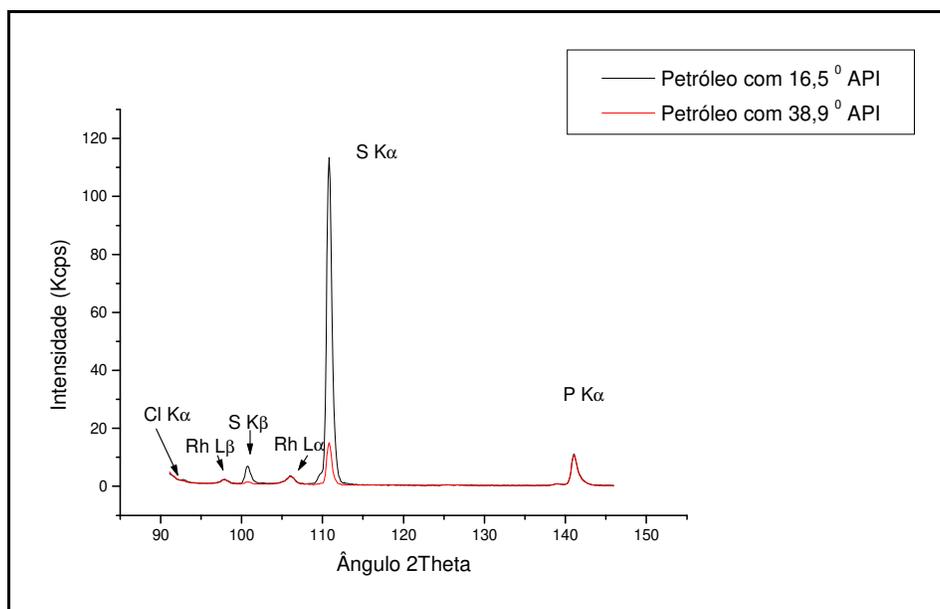


Figura 31. Espectro coletados das amostras de petróleos com o cristal de difração de Ge, aplicando 30 kV e 80 mA.

Nos espectros coletados no detector de cintilação e cristal difrator LIF 200 ($2d=4,02670 \text{ \AA}$), observa-se a presença dos espalhamentos Compton e Rayleigh (Figura 29) nas linhas características Rh $K\alpha$ (Rh $K\alpha$: $2\theta= 18,32^\circ$; Rh $K\alpha$: $2\theta= 17,48^\circ$) e Rh $K\beta$: $2\theta= 16,32^\circ$; Rh $K\beta$: $2\theta= 15,52^\circ$). Estes espectros são originados da interação da fonte de Rh com a amostra, composta principalmente de carbono e hidrogênio, tendo o enxofre, cloro e traços de metais (principalmente ferro, níquel e vanádio) em sua composição. Estas intensidades são devido à presença principal de elementos leves que não apresentam apreciáveis coeficientes de absorção para raios-X.

Como era de se esperar, devido às condições de análise, o espalhamento Raman não é observado, mas a multiplicidade de variações de intensidade do sinal na região do espalhamento da radiação pode conter manifestações do efeito Raman, que ocorrem junto ao Compton e Rayleigh.

Nos espectro coletados com auxílio do detector de fluxo e do cristal de difração de Ge ($2d=6,5320 \text{ \AA}$) apresentado na Figura 30, é possível notar a presença de S, caracterizado pelo intenso sinal desse elemento que ocorre em suas linhas características S $K\alpha$ ($2\theta=110,80^\circ$) e S $K\beta$ ($2\theta=100,72^\circ$), o P $K\alpha$ ($2\theta=141,04^\circ$),

o Cl K α ($2\theta=92,80^\circ$) e as linhas características do espalhamento Rh L α ($2\theta=106,12^\circ$) e Rh L β ($2\theta=97,96^\circ$).

Estes valores diferem dos tabelados devido ao fato de que entre o cristal e o detector há um colimador secundário, que tem a função de difratar a radiação paralela à radiação policromática emitida pela amostra. Este detector deve deslocar-se duas vezes mais do que o cristal e a orientação espacial dependem da construção geométrica do equipamento, que neste estudo tem rotação num plano vertical. Após o detector, existe um amplificador de sinal, seguido por um sistema seletor de pulso (PHD do inglês, *pulse height discriminator*).

A lei de Bragg só será satisfeita quando os comprimentos de onda da radiação fluorescente, já colimada, mas ainda policromática, mostrarem uma relação inteira entre os λ presentes com os planos do espaçamento do cristal (d) e com o ângulo de incidência e reflexão (2θ). O deslocamento é realizado pelo goniômetro, que garante que o sistema de detecção mova-se com o dobro da velocidade com que o cristal é deslocado, e a radiação fluorescente, ao chegar ao detector, já desmembrou os vários λ de cada elemento presente na amostra em diferentes ângulos onde eles podem ser registrados. Portanto, as diferenças entre os valores reais e tabelados dependem do alinhamento do goniômetro.

Os valores teóricos (Philips X-ray Wavelengths and Two -Theta Tables, 1989) para a primeira região varredura entre $14,04^\circ$ a $24,00^\circ$ 2θ são espalhamentos Compton e Rayleigh (Rh K α : $2\theta= 17,56^\circ$; Rh K α : $2\theta= 17,65^\circ$) e Rh K β : $2\theta= 15,57^\circ$; Rh K β : $2\theta= 15,27^\circ$). Na segunda região de varredura, entre $91,12^\circ$ a $145,96^\circ$, se manifestam os espalhamentos Compton e Rayleigh (Rh L α : $2\theta= 106,01^\circ$ e Rh L β : $2\theta= 97,79^\circ$), Fósforo (P K α : $2\theta= 141,04^\circ$), Enxofre (S K α : $2\theta= 110,69^\circ$; S K β : $2\theta= 125,08^\circ$) e o Cloro (Cl K α : $2\theta= 92,76^\circ$).

É de interesse provar que a região de espalhamento de raios X pode ser útil, quando se assume que, nessa região, a quantidade de informação a respeito da amostra é bastante significativa. Nesse contexto, o uso de quimiometria se torna fundamental para interpretação dos dados gerados.

4.2 Parte Experimental

4.2.1 Equipamento e materiais para coleta dos espectros

Para realização desse estudo, foram analisadas amostras de petróleos oriundas das bacias produtoras brasileiras (Bacia de Campos, Espírito Santo, Santos e Potiguar) e petróleos da costa oeste a africana (Nigéria e Argélia) e 66 amostras de petróleos coletadas nos tanques da Refinaria de Paulínia (REPLAN).

O conjunto total de amostras utilizadas no estudo para determinação do Grau API e classificação dos petróleos foi dividida em dois subconjuntos: um de calibração e outro de validação externa, sendo 21 amostras para a calibração e classificação descrita na tabela 13 e 23 amostras para a validação externa descrita na tabela 14.

O conjunto total de amostras utilizadas no estudo para determinação do teor de asfaltenos dos petróleos foi dividido em dois subconjuntos: um de calibração e outro de validação externa, sendo 27 amostras para a calibração descrita na tabela 15 e 17 amostras para a validação externa descrita na tabela 16.

Todas as amostras foram inseridas em celas apropriadas para irradiação (Chemplex[®]), adaptadas com um filme de Mylar[®], com 2,5 μm de espessura e foram pesadas 2,5 g com precisão de 0,1 mg. Todas as amostras, em todas as análises, foram irradiadas por 300 segundos sob atmosfera de hélio, nas condições especificadas na Tabela 6.

Tabela 6. Condições aplicadas para coleta dos espectros.

<i>Cristal</i>	<i>Colimador</i>	<i>Detector</i>	<i>kV</i>	<i>mA</i>
LIF200	150 μm	Cintilação	50	50
Ge	550 μm	Fluxo	30	80

Para as análises de espectrometria de raios X por comprimento de onda, foi usado um espectrômetro modelo PW2400, marca PANalytical, equipado com tubo de raios X de Rh.

Os espectros gerados foram usados para construção de matrizes de variáveis independentes (valores em ângulo 2 Theta) para serem analisadas por PCA e PLS, utilizando o programa *The Unscrambler*, versão 9.6. Todos os dados espectrais foram centrados na média e efetuados a Validação Cruzada Total (Full Cross Validation).

4.3 Descrição do Método IP 143-1984 (1989) - Determinação de asfaltenos (Insolúveis em Heptano) em petróleos e seus produtos

A amostra de petróleo é tratada com n-heptano e os materiais insolúveis, constituídos de asfaltenos, substâncias parafínicas e resinas, são separadas por filtração. O material insolúvel é submetido à extração por refluxo a quente (2 a 4 gotas por segundo de condensado), com n-heptano que solubiliza as parafinas e resinas. Os asfaltenos insolúveis retidos no filtro (2,5 µm) são solubilizados em tolueno a quente e determinados após a evaporação do solvente e resfriado em dessecador por 30 minutos e levar à massa constante (variação máxima permissível de 0,2 mg).

4.3.1 Aparelhagem e Materiais

- 1) Balança analítica Ohaus (Modelo Analytical Plus);
- 2) Dessecador sem agente dessecante;
- 3) Manta de aquecimento Fisatom (Modelo 102M);

- 4) Estufa Fanen (Modelo 315 SE);
- 5) Proveta de 100 mL;
- 6) Béquer com capacidade de 100 mL a 250 mL;
- 7) Funil de vidro;
- 8) Papel de filtro de filtração lenta, com porosidade de 2,5 μm e de diâmetro 11 cm ou 12,5 cm;
- 9) Condensador tipo “Friedrich” ou Espiral com, no mínimo, 300 mm de comprimento ou modelo de eficiência equivalente;
- 10) Extrator Soxhlet;
- 11) Erlenmeyers com capacidade de 100 mL, 250 mL, 500 mL e 1000 mL com junta esmerilhada (A capacidade do erlenmeyer deve ser selecionada de acordo com o volume de solvente utilizado);

4.3.2 Reagentes, Solventes e Soluções

Todos os reagentes usados neste trabalho foram de grau analítico.

- 1) N-heptano (Fluka);
- 2) Tolueno (Merck);
- 3) Nitrogênio, 99% de pureza mínima.

4.3.3 Preparo da Amostra

A massa de amostra utilizada na execução do ensaio deverá ser representativa, segundo os critérios fornecidos na Tabela 7.

Tabela 7. Quantidades de n-heptano e amostras de asfaltenos.

Quantidade estimada de asfaltenos em (%m/m)	Massa de Amostra (g)	Volume do frasco (mL)	Volume de n-Heptano (mL)
<0,5	10 ± 2	1000	300 ± 60
0,5 a 2,0	8 ± 2	500	240 ± 60
>2,0 a 5,0	4 ± 1	250	120 ± 30
>5,0 a 10,0	2 ± 0,5	150	60 ± 15
>10,0 a 25,0	0,8 ± 0,2	100	25 a 30
>25,0	0,5 ± 0,2	100	25

4.3.4 Procedimento e Cálculos

Para obtermos os asfaltenos são necessárias várias etapas que serão descritas a seguir e apresentadas na Figura 32.

- 1) Em erlenmeyer previamente limpo, determinar com precisão de 0,1 mg uma massa adequada de amostra (m) e adicionar uma quantidade de n-heptano de acordo com a Tabela 7.
- 2) Adaptar o erlenmeyer ao extrator e condensador, aquecer até ebulição e ajustar o aquecimento de modo a obter de 2 a 4 gotas por segundo de condensado, manter o refluxo por 60 minutos.
- 3) Interromper o aquecimento, resfriar até a temperatura ambiente e então retirar o conjunto extrator/condensador. Manter o erlenmeyer tampado e na ausência da luz por um período de 90 minutos (contados a partir do término do refluxo). Filtrar a

mistura através de papel de filtro, recolhendo-se o filtrado. Reservar o erlenmeyer usado na precipitação para utilização posterior (item 5).

4) Remover o papel de filtro do funil, dobrar as extremidades para garantir que todo o precipitado esteja envolvido pelo papel e fixar a dobradura com auxílio de um grampo. Transferir o papel contendo o precipitado para o extrator/condensador e montar o sistema de extração, adaptando outro erlenmeyer contendo 100 mL n-heptano. Refluxar por no mínimo 60 minutos, ajustando o aquecimento de modo a obter de 2 a 4 gotas por segundo de condensado. Manter o refluxo até que o solvente esteja incolor na saída do extrator. Deixar esfriar o conjunto à temperatura ambiente.

5) Substituir o erlenmeyer contendo o extrato de n-heptano, do item 4, pelo reservado no item 3 e adicionar um volume de tolueno suficiente para realizar o refluxo. Iniciar o refluxo de modo a obter de 2 a 4 gotas por segundo de condensado até que todo o asfaleno contido no papel tenha sido extraído.

6) Aguardar o resfriamento do conjunto até a temperatura ambiente, transferir o extrato (tolueno + asfaleno) do erlenmeyer para o béquer de amostra (Ba_i) previamente limpo e tarado, lavando o erlenmeyer com, no máximo, 30 mL de tolueno. Usar um segundo béquer de tara (Bt_i) nas mesmas condições que o béquer da amostra. Evaporar o extrato na capela em banho ou placa de aquecimento, mantendo os béqueres sob a atmosfera de nitrogênio.

7) Uma vez evaporado o solvente, levar o béquer à estufa por 30 minutos a $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$.

8) Resfriar em dessecador (Ba_f) por 30 minutos.

9) Levar à massa constante, com variação máxima permissível de 0,2 mg. Paralelamente, fazer esta mesma operação com o béquer de tara (Bt_f).

10) Calcular o teor de asfalenos como percentagem, em massa, da amostra original de petróleo, utilizando a equação 60.

$$\text{Asfalenos, (\%massa)} = \frac{[(Ba_f - Ba_i) - (Bt_f - Bt_i)]}{m} \times 100 \quad (60)$$

Onde:

M = massa da amostra (g);

Ba_i = massa do béquer de amostra, gramas;

Bt_i = massa do béquer de tara, gramas;

Ba_f = massa do béquer da amostra, com resíduo, gramas;

Bt_f = massa do béquer de tara com resíduo do solvente, gramas.

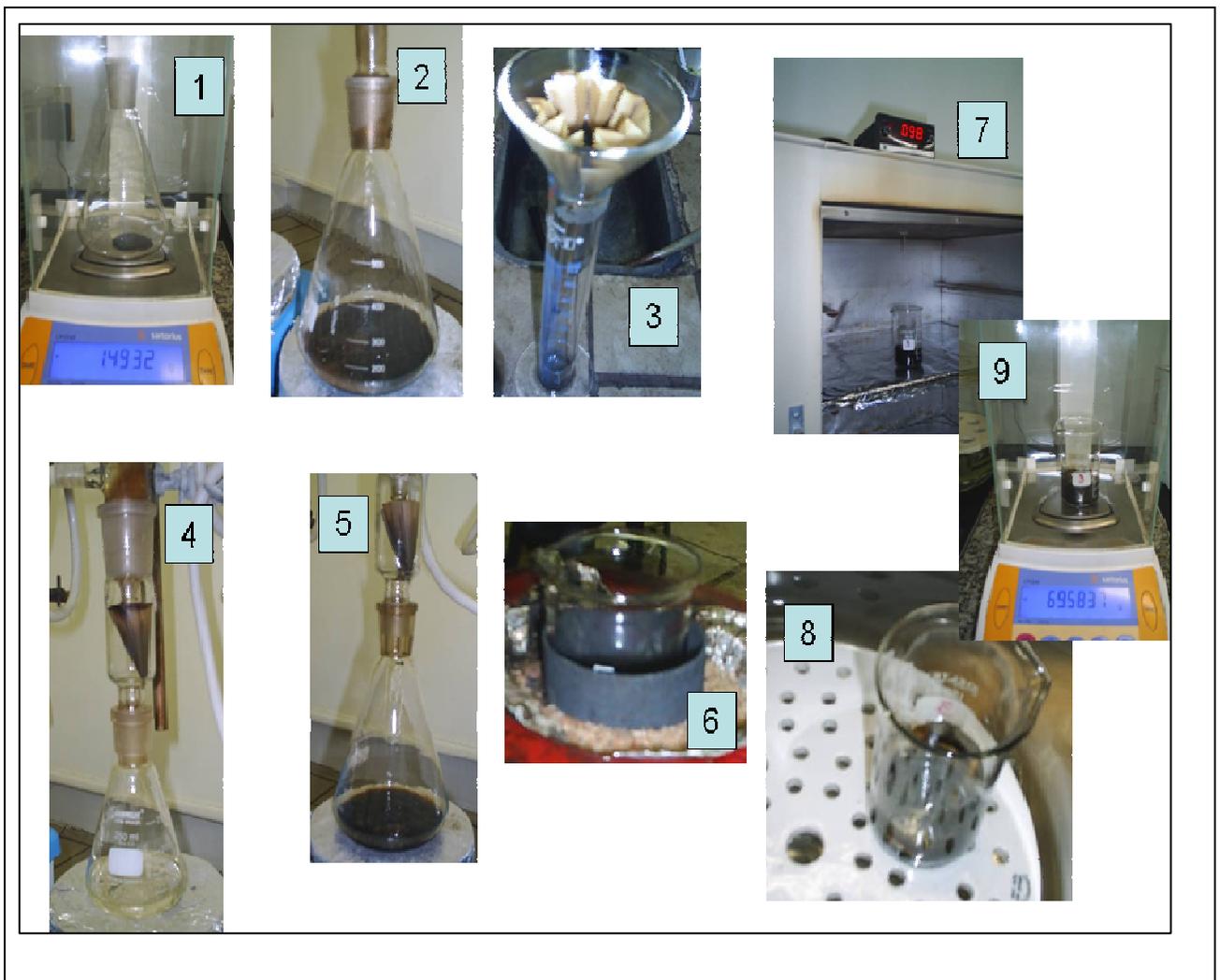


Figura 32. Etapas envolvidas na realização do procedimento descrito no IP143-1984(1989)

4.4 Procedimento e materiais para determinação da densidade e cálculo do Grau API (ASTM D5002-99 /2005)

4.4.1 Materiais e Reagentes

Todos os reagentes usados neste trabalho foram de grau analítico.

- 1) Densímetro Anton Paar DMA-5000;
- 2) Seringa apropriada a conexão do densímetro;
- 3) Clorofórmio (Merck);
- 4) Água destilada.

4.4.2 Procedimento e Cálculo

Com o densímetro previamente calibrado injetar a amostra no aparelho e esperar a leitura ficar constante e anotar o valor da densidade.

Calcular o °API de acordo com a equação (1), apresentada no capítulo 1.1.

4.5 Procedimentos para determinação de ferro, níquel e vanádio em amostras de petróleo foram aplicados dois procedimentos distintos.

4.5.1 Determinação de ferro, níquel e vanádio através da técnica espectroscópica de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (em inglês, *inductively coupled plasma*, ICP) e aplicando a norma ASTM D 5708-05.

4.5.1.1 Materiais e Reagentes

Todos os reagentes usados neste trabalho foram de grau analítico.

- 1) Balão volumétrico;
- 2) Béquer;
- 3) Pipetas Volumétricas;
- 4) Querosene percolado;
- 5) Padrão multielementar Conostan S-21.

4.5.1.2 Equipamentos

- 1) Espectrofotômetro de Plasma ICP-AES , modelo Varian Vista 725-ES;
- 2) Balança analítica Ohaus (Modelo Analytical Plus);
- 3) Manta de aquecimento Fisatom (Modelo 102M).

4.5.1.3 Procedimento e Cálculos.

1) Homogeneizar a amostra, pesar 1 g de amostra e 49 g de querosene especificado em um béquer. Fazer sempre um teste em branco usando as mesmas quantidades de reagentes usados na amostra.

2) Aquecer brandamente em uma manta elétrica, agitando até completa dissolução.

3) Efetuar as leituras no espectrômetro de plasma (ICP) previamente calibrado em que as condições foram otimizadas.

4.5.2 Determinação de ferro, níquel e vanádio através da técnica espectroscópica de fluorescência de raios-X por dispersão do comprimento de onda (WDXRF, *wavelength dispersive X-ray fluorescence*) e aplicando a norma ISO 14597-97(E)

4.5.2.1 Materiais, Reagentes

Todos os reagentes usados neste trabalho foram de grau analítico.

- 1) Balão volumétrico;
- 2) Béquer;
- 3) Pipetas Volumétricas;
- 4) Querosene percolado;
- 5) Padrão multielementar Conostan S-21 (500 mg Kg⁻¹).
- 6) Porta amostra de 37 mm;
- 7) Filme Mylar[®]. 2,5 µm de espessura.

4.5.2.2 Equipamentos

- 1) Espectrometro de fluorescência de raios-X por comprimento de onda dispersivo modelo PW2400;
- 2) Balança analítica Ohaus (Modelo Analytical Plus);
- 3) Manta de aquecimento Fisatom (Modelo 102M).

4.5.2.3 Procedimento e Cálculos

- 1) Homogeneizar os padrões, pesar 2,5 ($\pm 0,01$ gramas) em um porta amostra previamente preparado.
- 2) Efetuar as leituras no espectrômetro de fluorescência previamente calibrado de acordo com o procedimento descrito a seguir.

Foram preparados padrões sintéticos com padrão CONOSTAN Multi-Element Standard S-21 (500 mg Kg^{-1}) em óleo básico mineral. Para o preparo destes padrões são necessários que atendam as seguintes recomendações:

- a) Para o preparo dos padrões é recomendado que as medidas de massa tenham precisão de 0,1 mg.
- b) Devem ser mantidos à temperatura ente 18 e 28°C.
- c) Adotar procedimentos para que se obtenham padrões mais homogêneos possíveis.

d) Para minimizar o efeito matriz devem ser preparados padrões na faixa de concentração próxima dos valores típicos de ferro, vanádio e níquel que são encontrados nas amostras de petróleo.

As variáveis avaliadas para otimizar a curva de calibração utilizando a técnica de fluorescência de raios-X por comprimento de onda dispersivo são:

a) Correção do drift que é inserida automaticamente pelo software do equipamento.

b) Correções das linhas de overlap e correções de background devem ser avaliadas durante o procedimento de verificação dos ângulos das linhas $K\alpha$ do Fe, $K\alpha$ do Ni e $K\alpha$ do V.

c) A distribuição das alturas de pulso (PHD) também deve ser avaliada, pois quando se está interessado na análise de traços de elementos, é recomendado que se fixe os níveis superiores e os inferiores, de forma que o pulso mais alto esteja dentro destes limites. Isto assegura que o sinal total está sendo medido e o ruído está sendo reduzido. Com relação a esta avaliação, foi verificado também que a inclusão do pico escape não ofereceu ganhos significativos à análise, bem como o ajuste da radiação de fundo.

d) A correção do efeito matriz é realizada com a introdução das leituras dos canais $K\alpha$ do Compton e $K\alpha$ do Rh (tubo) na elaboração do modelo da aplicação, para checar na construção da curva o efeito das bandas de absorção.

e) Os parâmetros instrumentais para construção da curva de calibração são apresentados na Tabela 8 e os cálculos são obtidos através do uso do software SuperQ®.

Para se iniciar a irradiação das amostras, devem ser consideradas as seguintes condições, de acordo com o elemento a ser analisado estabelecido na Tabela 8 em atmosfera de hélio.

Tabela 8. Condições utilizadas para a construção das curvas de calibração e leituras das amostras

Canal	Cristal	Colimador (μm)	Detector	Voltagem (kV)	Amperagem (mA)	Ângulo ($K\alpha$)	Tempo (s)
V	LIF 200	150	Duplex	40	70	76,8988	100
Ni	LIF 200	150	Duplex	50	50	48,6052	100
Rh	LIF 200	150	Cintilação	50	50	18,2944	100
Fe	LIF 200	150	Duplex	50	60	57,4594	100

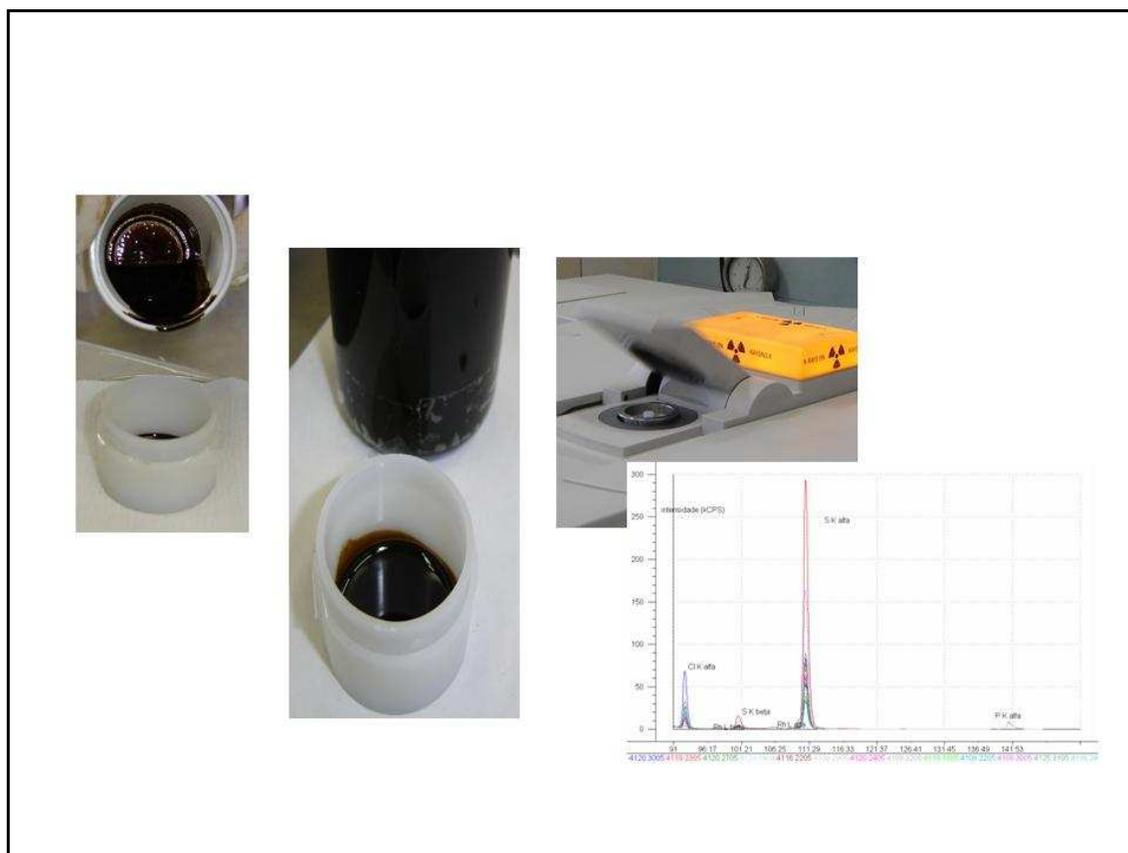


Figura 33 - Etapas envolvidas na realização do procedimento descrito na norma ISO 14597-97(E), para a determinação do teor de asfaltenos

Os cálculos para amostras lidas no espectrômetro de fluorescência foram realizados pelo software do equipamento com as correções matemáticas necessárias para a correção do efeito matriz definidos no capítulo 2.4.2 e de acordo com a equação 27 e na Figura 33 são apresentadas as etapas para a coleta dos espectros no equipamento de fluorescência.

4.6 Planejamento para otimização de experimentos (planejamento fatorial 2^k)

Para as aplicações quimiométricas, foram empregados os programas computacionais The Unscrambler 9.6 (CAMO ASA, Oslo, Noruega) e Statistica 7.1 (StatSoft Inc, Tulsa, EUA). Todos os dados espectrais foram centrados na média e efetuados a Validação Cruzada Total (Full Cross Validation).

4.6.1 Otimização das condições de varredura

Considerando os testes realizados com o WDFRX, notamos que os sinais obtidos, empregando-se diferentes condições de operação do espectrômetro, variavam de forma aleatória. Para aperfeiçoar as melhores condições do WDFRX, ou seja, que fornecessem os melhores sinais analíticos, considerando-se também o espalhamento como medida analítica, um planejamento fatorial 2^2 com ponto central foi realizado.

As condições fixadas para a realização das varreduras foram as seguintes: região de coleta entre $14,04^\circ$ a $24,00^\circ$ (2θ), com potência aplicada de 50 kV e 50 mA no tubo de raios-X, cristal difrator LiF 200 (espaçamento $2d = 4,02670 \text{ \AA}$), colimador de 150 mm e o ânodo do tubo de ródio (Rh).

Cada espectro é composto de 250 variáveis. Foi utilizada no planejamento a intensidade em $17,56^\circ$ (2θ) (20,07 KeV), correspondente à linha Rh $K\alpha$ como variável dependente no planejamento.

O objetivo do planejamento de experimento foi determinar a influência das variáveis (tempo e massa) sobre a resposta desejada (intensidade), para se obter resultados confiáveis através de análises estatísticas consistentes, reduzindo o número de experiências ou repetições e melhora da qualidade da informação obtida.

Tabela 9. Os efeitos dos níveis a serem abordados, alto e baixo, dos fatores que serão testados com base na variabilidade do ponto central nos níveis (+) e (-)

Ensaio	Tempo (segundos)	Massa (gramas)
1	-1 (200)	-1 (2,5)
2	-1 (200)	+1 (4,5)
3	+1 (312,5)	-1 (2,5)
4	+1 (312,5)	+1 (4,5)
5	0 (250)	0 (3,0)
6	0 (250)	0 (3,0)
7	0 (250)	0 (3,0)

A adição dos pontos centrais é necessária para calcular os efeitos principais e efeitos de interação das variáveis, sendo possível obter informação a respeito da repetibilidade do sistema, ou seja, obter informação do erro inerente aos nossos experimentos e se os efeitos calculados são estatisticamente significativos.

Tabela 10. Matriz do planejamento fatorial 2^2 para estudar o efeito da massa e do tempo sobre a intensidade do espalhamento Compton (Kcps)

Ensaio	Tempo (segundos)	Massa (gramas)	Intensidade (Kcps)
1	-1	-1	194,8340
2	-1	+1	171,9380
3	+1	-1	367,5390
4	+1	+1	318,2260
5	0	0	232,8060
6	0	0	231,4570
7	0	0	231,8420

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados obtidos na otimização dos parâmetros de análise em relação às variáveis (massa e tempo)

Nesta etapa, foi usado um planejamento fatorial com apenas dois fatores, com o objetivo de estudar a influência da espessura da amostra (massa) e o tempo de irradiação sobre a variável dependente intensidade (Kcps), na região do espalhamento de raios-X.

Os resultados obtidos no planejamento experimental foram analisados utilizando-se o programa Statistica (Statistica 7.1). Assim, os efeitos significativos foram determinados e a análise de variância (ANOVA) foi utilizada para verificar a validade do modelo obtido.

O efeito negativo da variável massa e de sua interação massa versus tempo foi provavelmente devido ao fato de que a amostra sendo homogênea, a espessura para o intervalo aplicado pode ser considerada uniforme como foi descrito no capítulo 3.1. Portanto, este fator não foi estatisticamente significativo ($p > 0,05$), não influenciando na intensidade medida.

A contribuição do fator tempo em favorecer a intensidade das leituras da linha $K\alpha$ Rh (espalhamento da radiação) está relacionada ao fato desta influenciar fortemente as interações com os elementos presentes na amostra, possuindo efeito estatisticamente significativo ($p < 0,05$), contribuindo positivamente para o aumento da intensidade, como também pode ser avaliado através do Diagrama de Pareto (Figura 34). O valor de p mostrado na quinta coluna (Tabela 11) representa o maior nível de significância em que os efeitos são significantes. Assim, o valor de p na linha correspondente ao tempo ($p = 0,00655$) indica que o tempo pode ser considerado estatisticamente significativo utilizando um nível de confiança de 94,2 %.

Tabela 11. Efeitos com seus respectivos erros padrão e seus intervalos de confiança

Fatores	Efeitos	Erro Padrão	$T_{calc}(3)$	p-valor	Limite Inferior (95%)	Limite Superior (95%)
Média	249,81	8,89	28,10	<0,00001	221,52	278,09
Tempo (T)	159,49	23,52	6,78	0,00655	84,66	234,33
Massa (M)	-36,10	23,52	-1,53	0,22227	-110,94	38,73
Interação (T*M)	-13,21	23,52	-0,56	0,61355	-88,05	61,62

$$R^2 = 0,9419$$

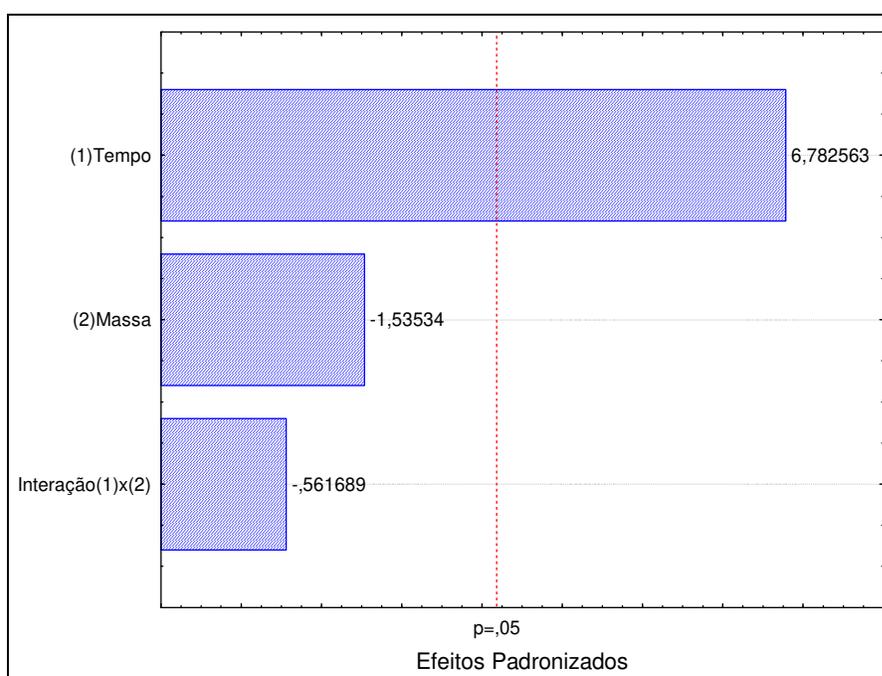


Figura 34. Gráfico do Diagrama de Pareto das estimativas dos efeitos padronizados

Outra forma de analisar a qualidade do ajuste do nosso modelo é compararmos as respostas observadas com os valores previstos pelo modelo. Para um bom modelo, estes valores devem estar próximos e, além disso, os desvios entre eles devem estar distribuídos normalmente (obedecendo a uma distribuição

normal), ou seja, deve-se observar desvios positivos e negativos na mesma proporção, não havendo um comportamento tendencioso, como pode ser verificado com os dados apresentados na Figura 35.

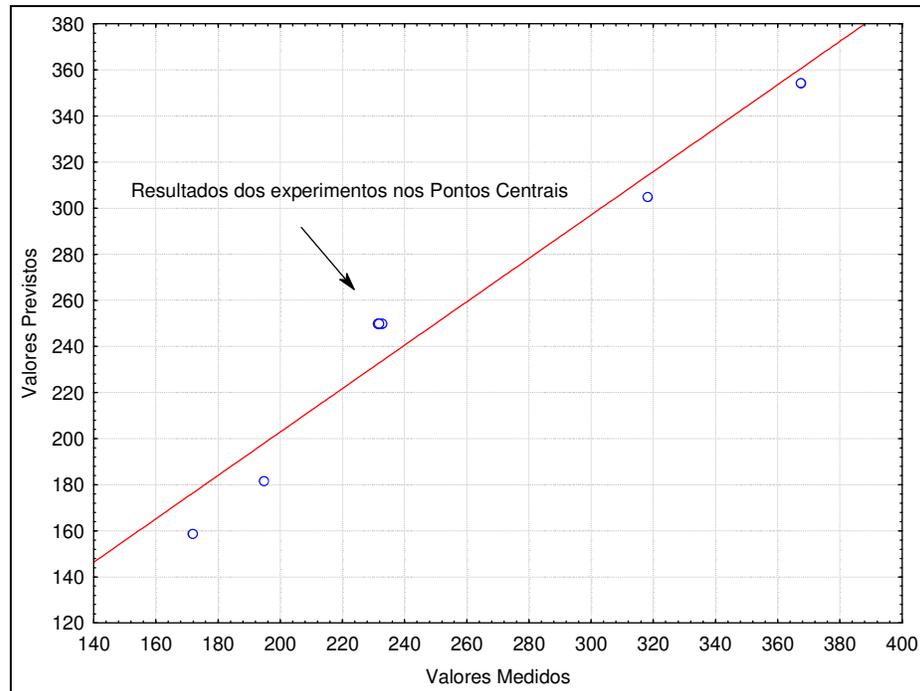


Figura 35. Valores observados versus valores previstos de intensidade (Kcps) calculados para avaliação do tempo de irradiação através ANOVA

O método mais utilizado para se avaliar a qualidade do ajuste de um modelo é a Análise de Variância (ANOVA). Para este nosso modelo, a porcentagem de variação explicada é alta (93,84%). Além disso, F_{cal} é maior que o valor tabelado de $F_{0,95;3;3}$ (9,28), a 95% de confiança.

Tabela 12. Análise da Variância (ANOVA).

Fontes de variação	Graus de Liberdade	Soma quadrática (SQ)	Média Quadrática (QM)	F	p-Valor
Regressão	3	26917,13	8972,37	16,22	0,0233
Resíduos	3	1658,96	552,99		
Total	6	28576,09			

$R^2 = 0,9419$ % variável máxima explicável: 93,84%

Como foi obtido um bom ajuste do modelo aos dados experimentais, na faixa operacional estudada, pode-se então utilizar este modelo para gerar uma curva de contorno (Figura 36).

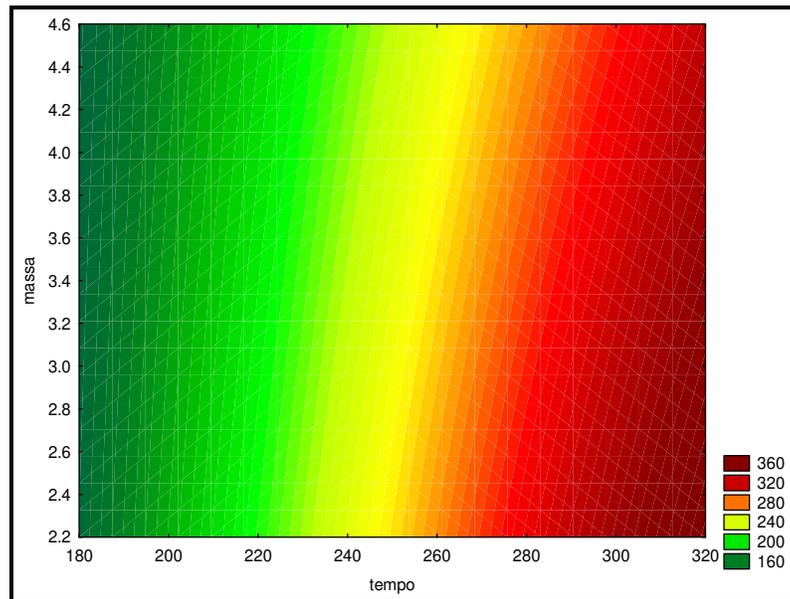


Figura 36. Curvas de Contorno para Resposta Intensidade do Espalhamento Compton ($K\alpha$ Rh)

Através desta última figura, fica muito claro que a região de maior rendimento se encontra nos maiores níveis do fator tempo e para os menores níveis do fator massa. Assim, te-se evidência suficiente para explorar melhor esta região.

5.2 Tratamento dos dados para análise exploratória

A análise exploratória dos dados foi dividida em duas partes. Na primeira, foi usada a varredura entre $14,04^\circ$ a $24,00^\circ$ (2θ), com 250 variáveis e a segunda varredura, entre $91,12^\circ$ a $145,96^\circ$ (2θ), com 458 variáveis. A investigação contendo a faixa do espalhamento da fonte de Rh foi inserida neste estudo, pois esta região contém informações primordialmente sobre o espalhamento da radiação devido à

presença de elementos leves na amostra ($Z < 14$), visualizada nas linhas dos efeitos Compton e Rayleigh. Os dados XRS avaliados com a PCA na região coletada entre $14,04^\circ$ a $24,00^\circ$ (2θ), com 250 variáveis, podem ser avaliados onde se manifestaram os espalhamentos Compton e Rayleigh (Rh $K\alpha$: $2\theta = 17,56^\circ$; Rh $K\alpha$: $2\theta = 17,65^\circ$) e Rh $K\beta$: $2\theta = 15,57^\circ$; Rh $K\beta$: $2\theta = 15,27^\circ$).

Foram coletados espectros de 7 amostras de petróleos puros e 15 misturas elaboradas a partir de um planejamento de mistura (Figuras 37 a 39) e seus dados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Características dos petróleos puros e suas respectivas misturas em proporções iguais (% m/m)

<i>Petróleos Identificação</i> (%m/m)	<i>Característica 1</i> <i>Enxofre-ASTM D2622-</i> <i>07(%m/m)</i>	<i>Característica 2</i> <i>Grau API – ASTM</i> <i>D5002-99(05)</i>
(1)Wa1 (PURO)	0,6420	16,5
(2)Wa2 (PURO)	0,0781	38,9
(3)Wa3 (PURO)	0,4171	25,8
(4)Wa4 (PURO)	0,7460	18,4
(5)Wa5 (PURO)	0,5489	23,8
(6)Wa6 (PURO)	0,6973	21,7
(7)Wa7 (PURO)	0,1170	33,7
(8)Wa8 (Wa1+Wa2)	0,3650	26,3
(9)Wa9 (Wa1+Wa4)	0,7130	17,6
(10)Wa10 (Wa2+Wa4)	0,4310	28,5
(11)Wa11 (Wa1+Wa2+Wa4)	0,5002	23,2
(12)Wa12 (Wa5+Wa3)	0,4810	24,8
(13)Wa13 (Wa5+Wa6)	0,6220	21,8
(14)Wa14 (Wa3+Wa6)	0,5590	23,4
(15)Wa15 (Wa3+Wa6+Wa5)	0,5650	23,2
(16)Wa16 (Wa20+Wa21)	0,2760	26,7
(17)Wa17 (Wa20+Wa4)	0,4380	25,3
(18)Wa18 (Wa21+Wa4)	0,6310	17,7
(19)Wa19 (Wa20+Wa4+Wa20)	0,4440	25,0
(20)Wa20 (PURO)	0,4760	21,9
(21)Wa21 (PURO)	0,0667	41,4

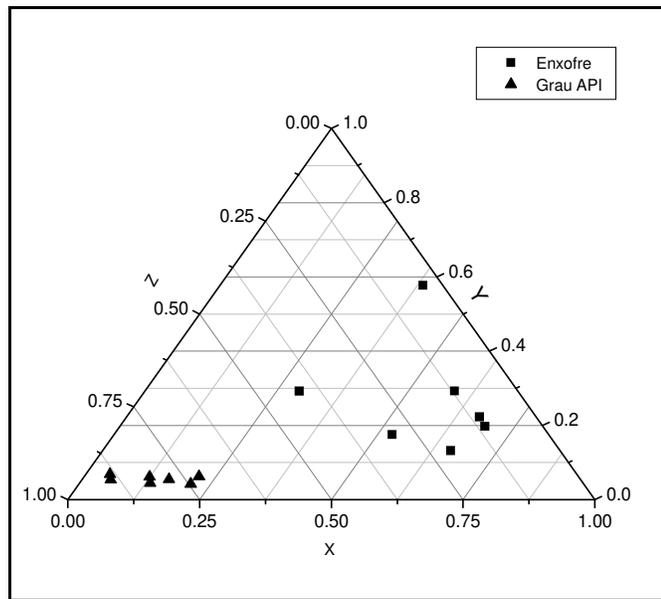


Figura 37. Gráfico Ternário do Primeiro Planejamento de Mistura (amostras: 1, 2, 4, 8, 9, 10 e 11)

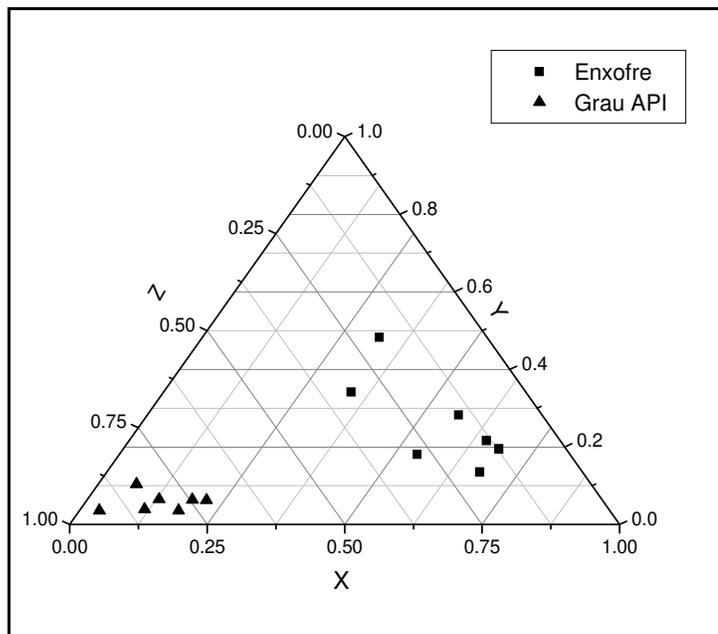


Figura 38. Gráfico Ternário do Segundo Planejamento de Mistura (amostras: 3, 5, 6, 12, 13, 14 e 15)

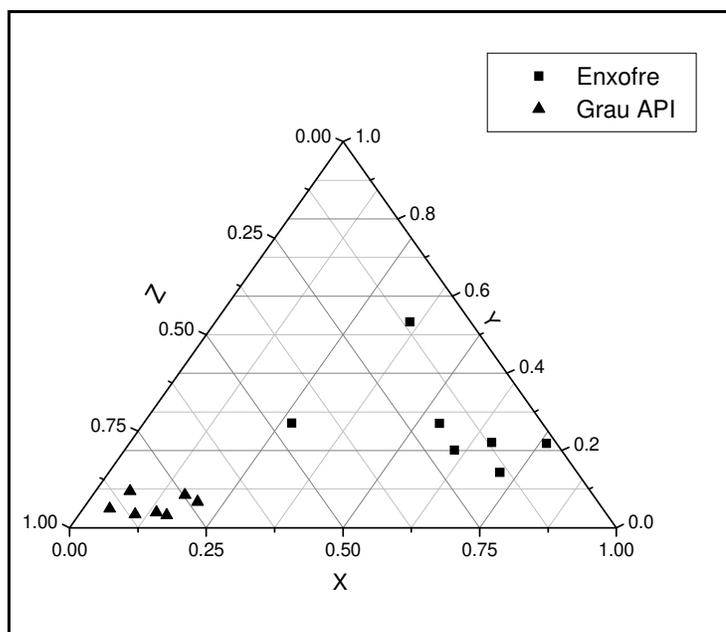


Figura 39. Gráfico Ternário do Terceiro Planejamento de Mistura

(amostras: 4, 16, 17, 16, 19, 20 e 21)

Trabalhando com os dados obtidos na segunda região de varredura entre $91,12^\circ$ a $145,96^\circ$ (2θ) com 458 variáveis, realizou-se duas análises exploratória não supervisionada dos dados obtidos empregando-se o PCA. Nesta análise foram empregadas 21 amostras (Tabela 13). Os espectros foram normalizados e avaliados com as 98 variáveis da região entre os ângulos $96,28^\circ$ a $107,08^\circ$ (2θ) que compreende as linhas $K\beta$ do Enxofre e as linhas $L\beta$ e $L\alpha$ do Ródio e as 34 variáveis da região entre os ângulos $99,04^\circ$ a $103,0^\circ$ (2θ), que corresponde ao $K\beta$ do Enxofre. Os gráficos correspondentes aos espectros das duas regiões exploratórias são apresentados na Figura 40 a e b respectivamente.

Não foi utilizada a região da linha característica $S\alpha$ ($2\theta=110,80^\circ$) devido à sua altíssima intensidade e a região espectral da linha característica do $P\alpha$ ($2\theta=141,04^\circ$) proveniente do filme de Mylar® e a região espectral onde ocorre a linha do $Cl\alpha$ ($2\theta=92,80^\circ$), ao qual sofre grande interferência da amostragem em função de drenagem de tanque, presença de água de formação e de outros interferentes.

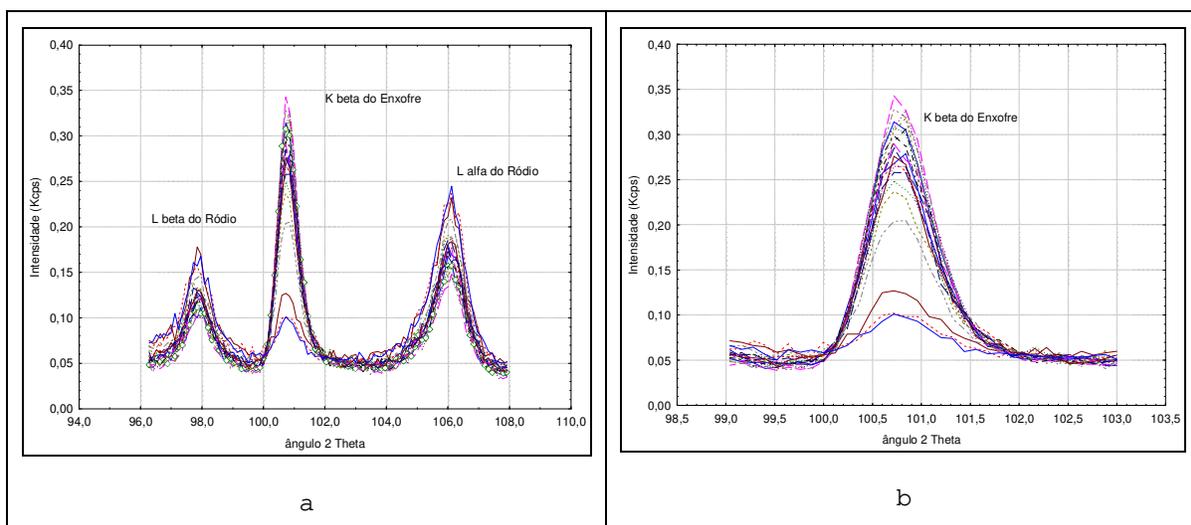


Figura 40. (a) Espectros obtidos por XRS para as amostras de petróleo para análise exploratória nas regiões entre os ângulos 96,28° a 107,08° (2 θ); (b) Espectros obtidos por XRS para as amostras de petróleo para análise exploratória nas regiões entre os ângulos 99,04° a 103,0° (2 θ).

Realizou-se a análise das componentes principais dos dados obtidos a partir das variáveis selecionadas nas regiões espectrais apresentadas na Figura 39. Para fins comparativos dos efeitos das regiões espectrais escolhidas para melhor classificação dos petróleos foram analisados os gráficos de *scores* para as duas regiões espectrais. No gráfico da Figura 41, são apresentados os resultados da PCA para a região entre os ângulos 96,28° a 107,08° (2 θ). Nesta mesma figura, é possível verificar pela PC1 (94%) que a influência do sinal de fluorescência da linha K β do enxofre contribuiu para a classificação, mas as linhas L β e L α do Rádio foram determinantes para se obter os três grupos distintos relacionados com a classificação dos petróleos segundo os critérios propostos na Tabela 1 do Capítulo 1.

As amostras contendo frações leves e pesadas se agrupam na região negativa dos *scores* da PC2. Este comportamento negativo pode ser explicado através do gráfico de *loadings* (Figura 43) e é decorrente de parte da região espectral do sinal de emissão da fonte, mais precisamente das linhas de emissão Rh L α e Rh L β . Deve-se lembrar que esta região é influenciada por toda a

composição da amostra e contribui para a classificação das amostras de petróleos pela análise da PCA.

Para confirmar a contribuição do espalhamento da radiação como fator determinante para se obter uma melhor classificação dos grupos dos petróleos, realizou-se a análise da PCA entre os ângulos $99,04^\circ$ a $103,0^\circ$ (2θ). O gráfico dos *scores* é apresentado na Figura 42, na qual pode-se ver a importância da linha $K\beta$ do enxofre pela PC1 (97%) e que a ausência das linhas $L\beta$ e $L\alpha$ do Ródio dificultam a classificação das amostras dos petróleos, segundo os critérios propostos para este estudo. Os pesos são capazes de mostrar quais as variáveis originais têm maior importância na combinação linear de cada componente principal. Através disto pode-se saber, por exemplo, que as variáveis que contribuem para a descrição deste conjunto de amostra são as correspondentes à região apresentada na Figura 40 (a).

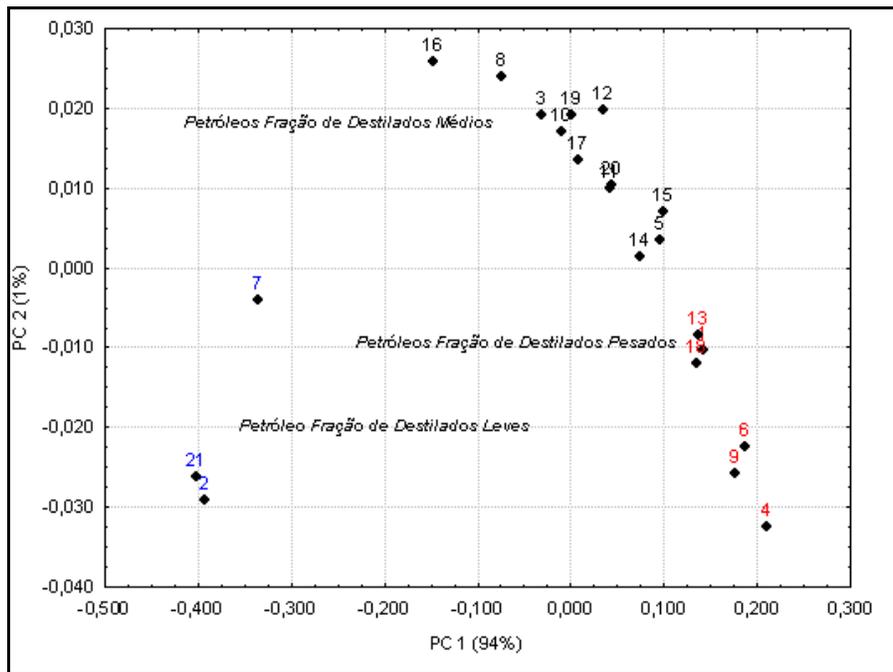


Figura 41. Gráfico de scores (PC1 e PC2) das amostras de petróleo.

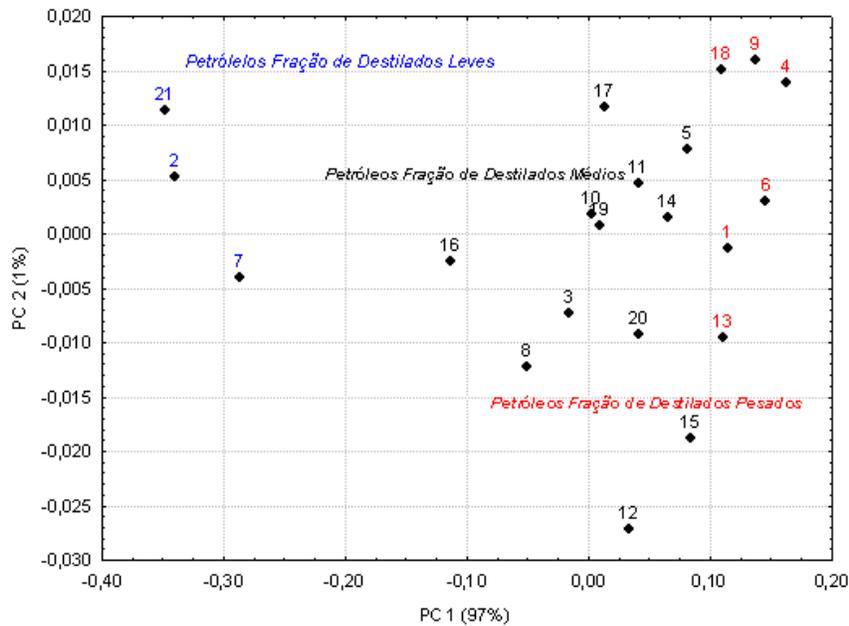


Figura 42. Gráfico de scores (PC1 e PC2) das amostras de petróleo

O gráfico de loadings da Figura 43 mostra que as variáveis responsáveis pelo agrupamento das amostras são os valores próximos às linhas características S $k\beta$ ($2\theta=100,72^\circ$) e às linhas características do espalhamento Rh $L\alpha$ ($2\theta=106,12^\circ$) e Rh $L\beta$ ($2\theta=97,96^\circ$). No eixo da PC1 a linha $K\beta$ do enxofre descreve 94% da variância explicada.

O gráfico de loadings comprova que as variáveis responsáveis pelo agrupamento das amostras são os valores da linha característica do S $k\beta$ ($2\theta=100,72^\circ$) e descreve 97% da variância explicada (Figura 44), mas não é suficiente para realizar a classificação do petróleo.

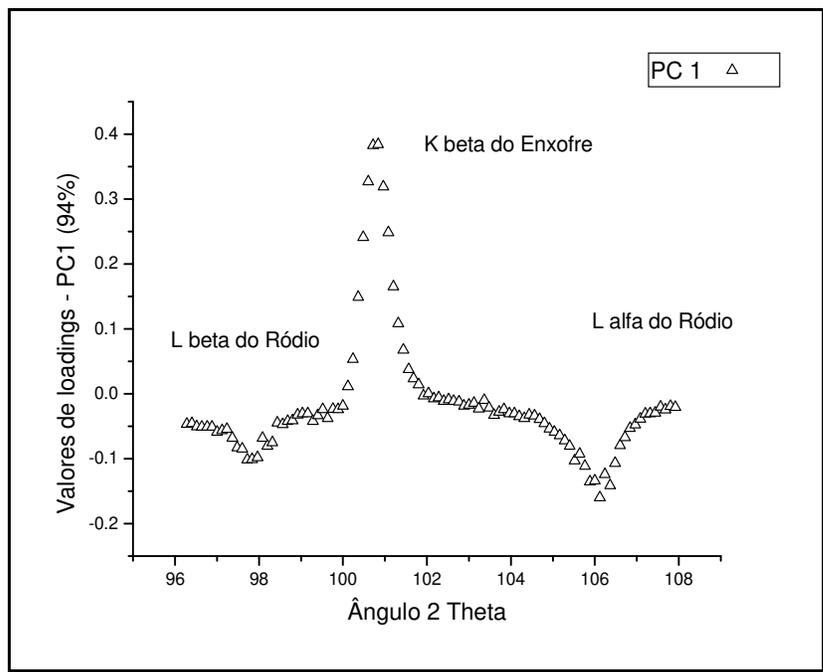


Figura 43. Gráfico de loadings para as amostras de petróleo (PC1 94%)

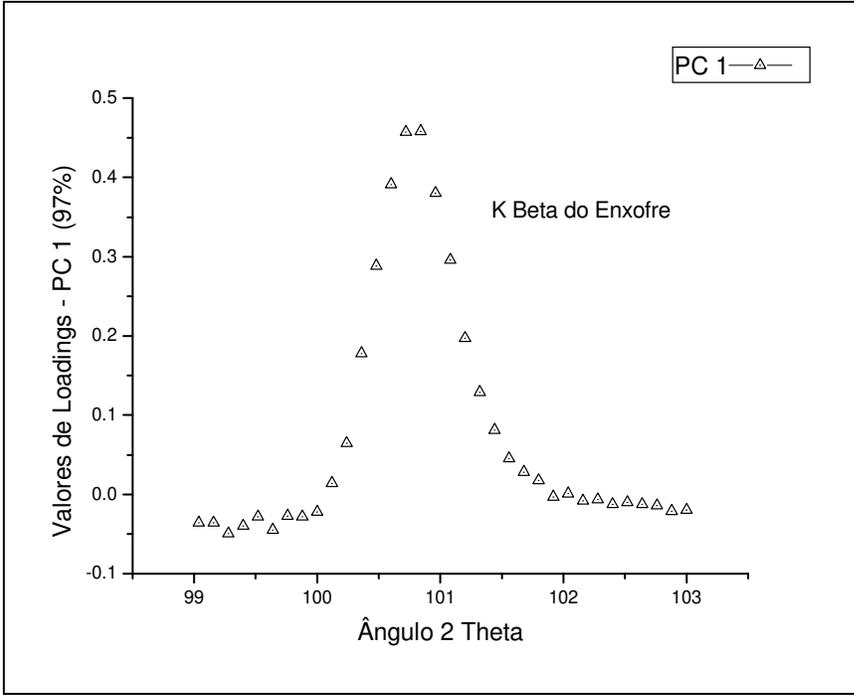


Figura 44. Gráfico de loadings para as amostras de petróleo (PC1 97%)

Outro modelo foi construído trabalhando com os dados obtidos na primeira varredura, de $14,04^\circ$ a $24,00^\circ$ (2θ), com 250 variáveis. Realizou-se a análise exploratória não supervisionada dos dados obtidos empregando-se o PCA. Os espectros das 21 amostras (Tabela 13) são mostrados na Figura 45. A análise decorrente destes espectros seguiu critérios para a classificação propostos na Tabela 1 do Capítulo 1.

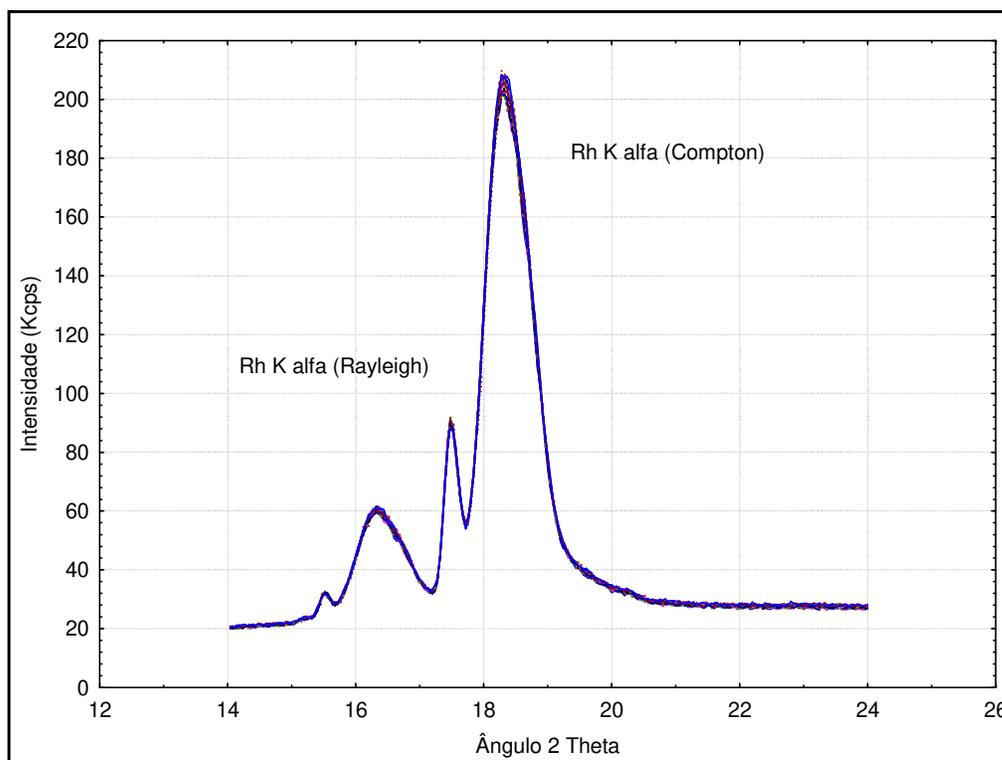


Figura 45. (a) Espectros obtidos por XRS para as amostras de petróleo para análise exploratória nas regiões entre os ângulos $14,04^\circ$ a $24,00^\circ$ (2θ)

Neste modelo, a análise de scores (Figura 46) e loadings (Figura 47) indicam que a Primeira Componente Principal contém 61% da variância explicada, mas os dados espectrais considerando apenas os sinais de emissão da fonte (mais precisamente das linhas de emissão $Rh K\alpha$ e $Rh K\beta$ referentes aos espalhamentos Compton e Rayleigh) não são suficientes para análise e classificação dos petróleos.

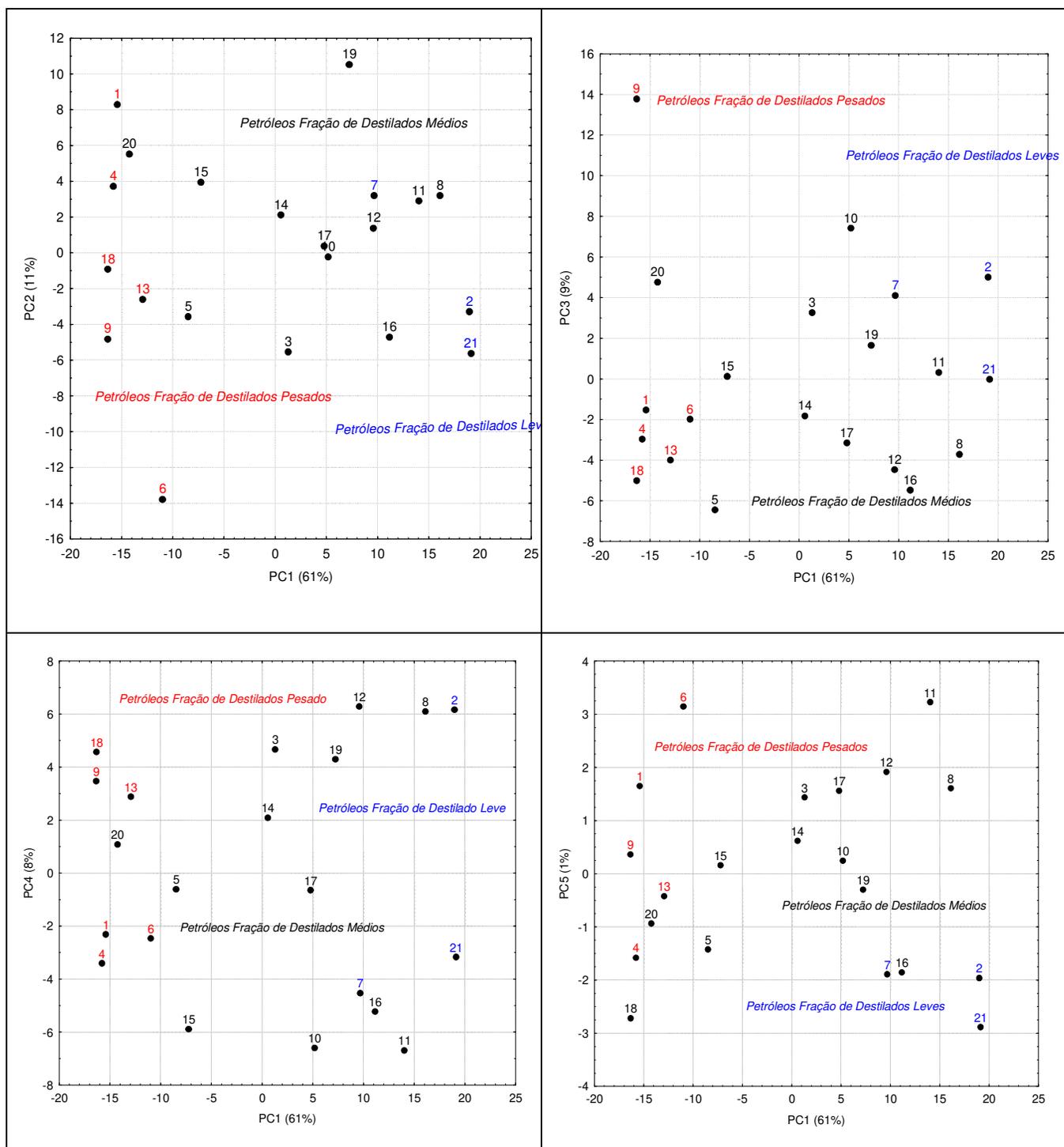


Figura 46. Gráficos de scores das análises do PCA para amostras de petróleos

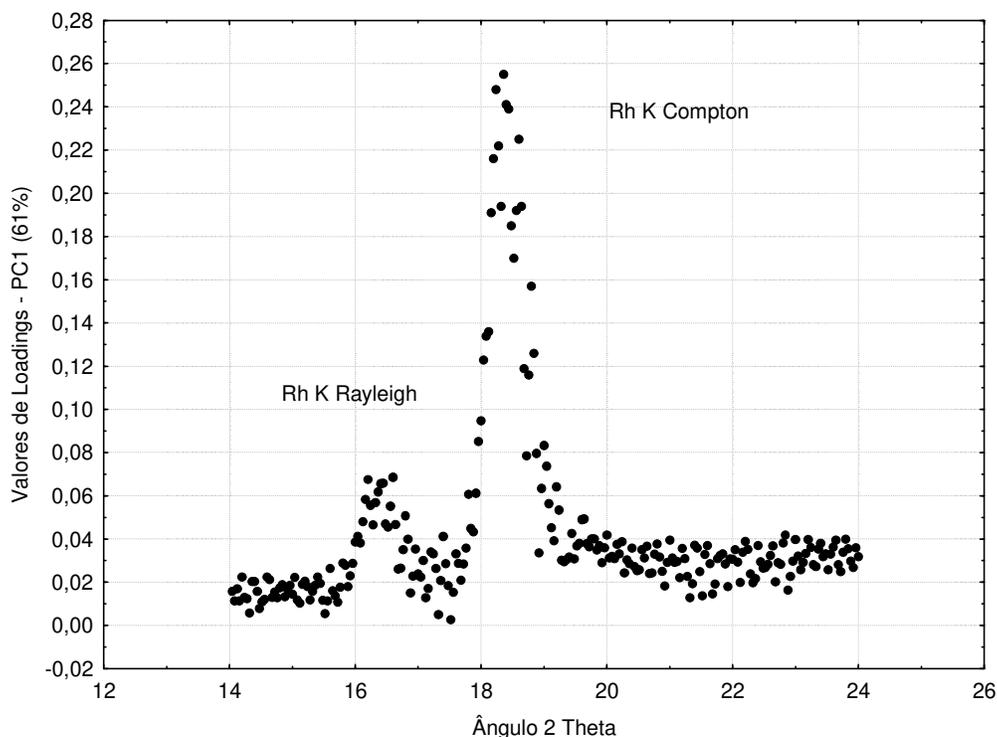


Figura 47. Gráfico de loadings para as amostras de petróleo

Através do gráfico de *loadings* (Figura 47), também é possível notar, no eixo da PC1, a influência do espalhamento da radiação na separação obtida, já que as energias em torno das linhas características Rh $K\alpha$ (Rh $K\alpha$: $2\theta = 18,32^\circ$) são referentes ao espalhamento Compton. No eixo da PC2, verifica-se a influência do espalhamento da radiação em torno das linhas características do Rh $K\alpha$ ($2\theta = 17,48^\circ$), que são referentes ao espalhamento Rayleigh.

Portanto, não só a região do espalhamento de raios-X foi importante para a classificação dos petróleos, mas também a linha característica do enxofre, teve um papel fundamental para os resultados obtidos.

5.3 Desenvolvimento de um modelo multivariado para previsão do Grau API em amostras de petróleo

Foram coletados espectros de vinte e uma amostras de petróleos (Tabela 13), nas condições descritas no item 4.2.3 (Figura 48) para a construção do modelo. Os mesmos tiveram sua linha de base corrigida pelo método da suavização pela média.

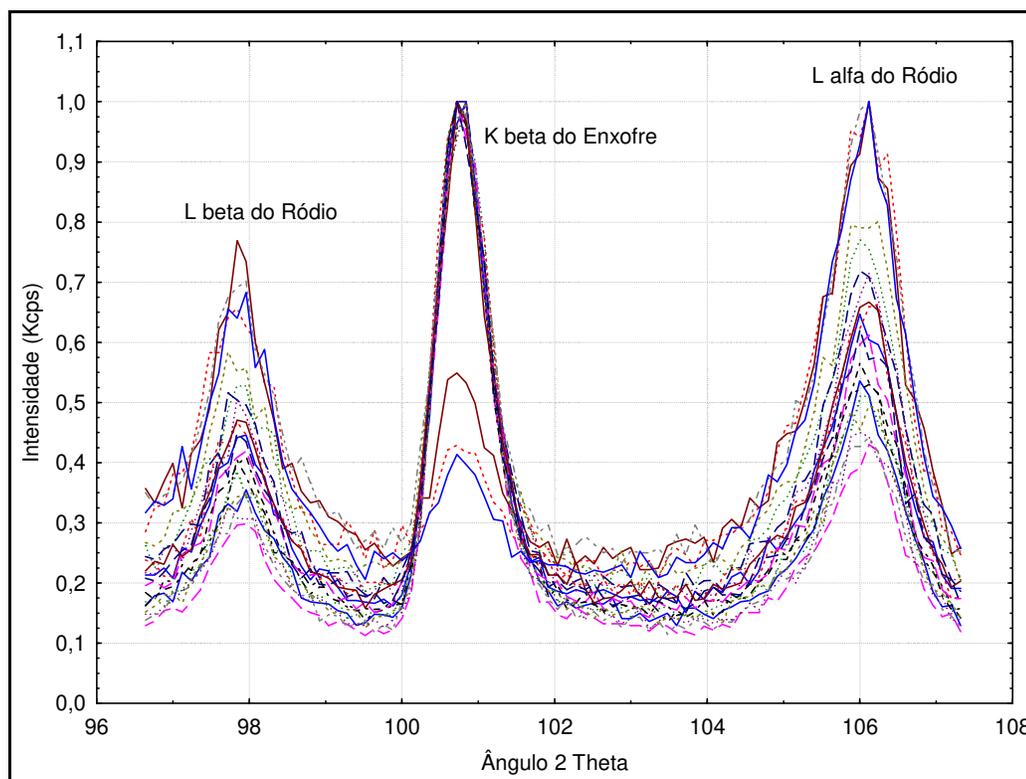


Figura 48. Espectros normalizados pela média da região utilizada para análise exploratória entre os ângulos 96,64° e 108,64° (2 θ)

Empregou-se o método PLS e validação cruzada para obtenção dos modelos que estão representados na Figura 49, sendo que os valores medidos estão listados na Tabela 13.

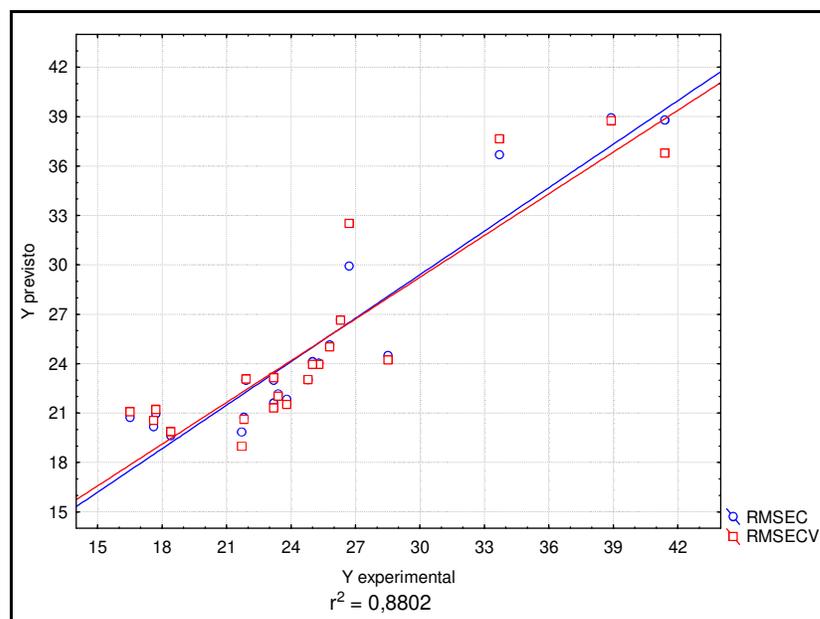


Figura 49. Curvas de calibração e validação interna obtida por PLS para o *Grau API* usando-se método de referência (Y experimental) e os dados obtidos pelo modelo (Y previsto), utilizando duas variáveis latentes

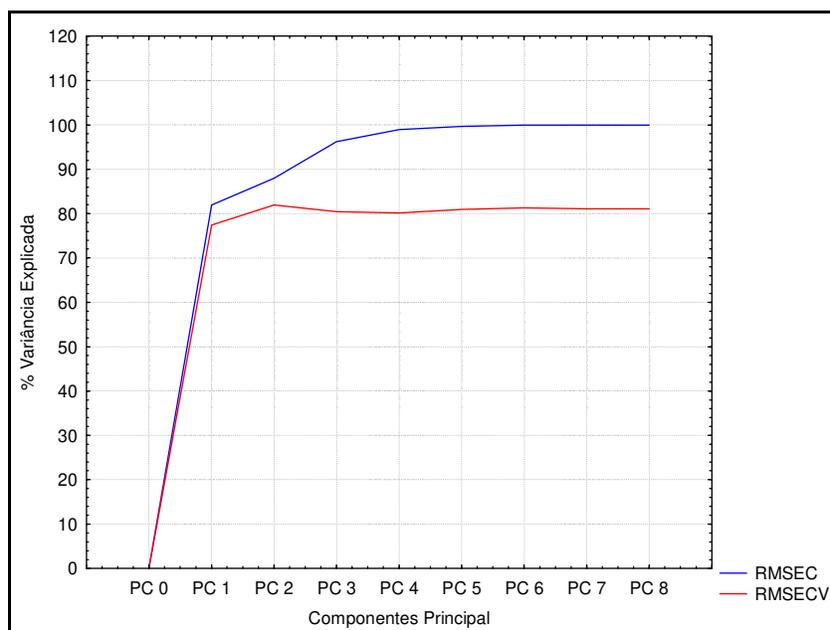


Figura 50. Gráfico da variância explicada *versus* componentes principais

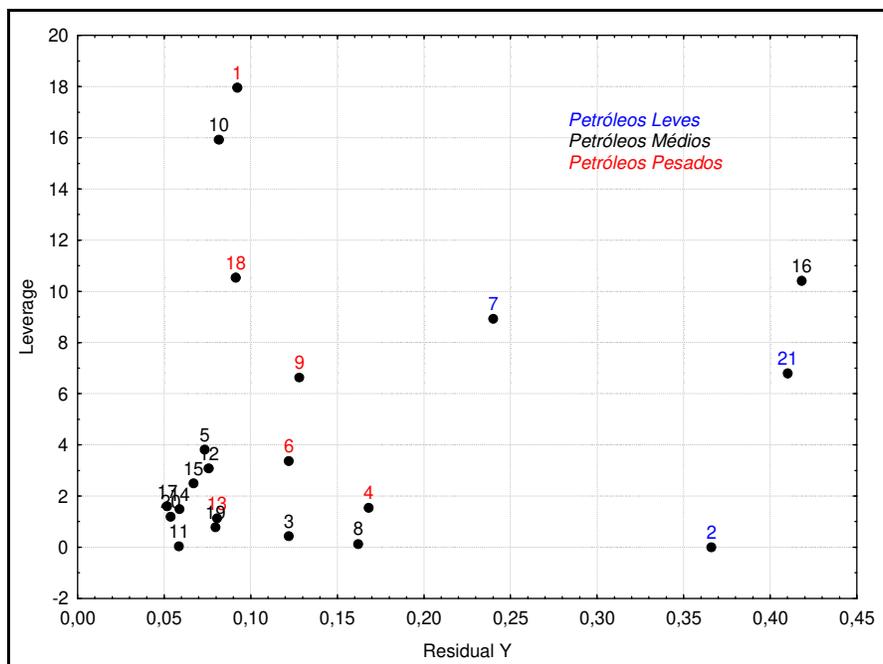


Figura 51. Gráfico de influência dos petróleos

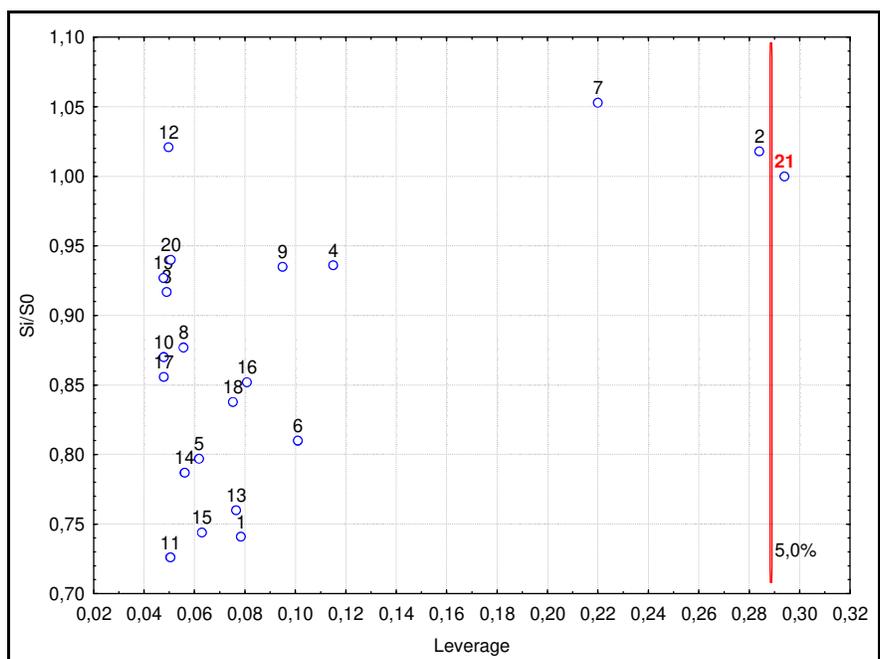


Figura 52. Gráfico da análise SIMCA [(Si/So) versus Leverage (Hi)], identificação da amostra com valor abaixo de 0,05 que são classificadas como outlier

A Figura 51 corresponde ao gráfico de influência que mostra nas ordenadas, a variância residual Y e nas abscissas, as *leverages*. Pela observação do gráfico, pode-se verificar que as amostras de petróleos leves apresentam altos valores para *leverage*, mas baixos valores de resíduo. Como foram apresentadas no Capítulo 3, as amostras que apresentam respectivamente altas *leverages* e altos resíduos correspondem a amostras anômalas. Mas, apenas com a interpretação gráfica da análise do SIMCA, foi possível a identificação da amostra anômala (em vermelho, Figura 52). Esta amostra é considerada anômala por não pertencer à classe modelada, pois ambas as distâncias medidas S_i/S_o (desvio padrão residual) e H_i (*leverage*) foram maiores que um valor crítico de 5%, estabelecido para a distância da classe modelada.

Os coeficientes de regressão obtidos para as curvas de calibração e validação, foram respectivamente de 0,8882 e 0,8504. O erro médio quadrado de previsão para a calibração (RMSEC) foi de 1,2769 e o de validação (RMSECV) foi de 1,9080.

Foi criado um novo modelo de calibração PLS (Figura 53) com três variáveis latentes para a previsão do Grau API, com o intuito de avaliar a resposta com a remoção da amostra considerada anômala (Amostra 21). Os resultados para os coeficientes de regressão obtidos para as curvas de calibração e validação, foram respectivamente de 0,9985 e 0,9535. O erro médio quadrado de previsão para a calibração (RMSEC) foi de 0,2837 e o de validação (RMSECV) foi de 1,5719. Se compararmos com o valor da reprodutibilidade do método de referência (0,5 %API) com valor de RMSEC (0,2837 %API), verifica-se que este valor indica que o modelo é adequado para a previsão do Grau API em petróleos.

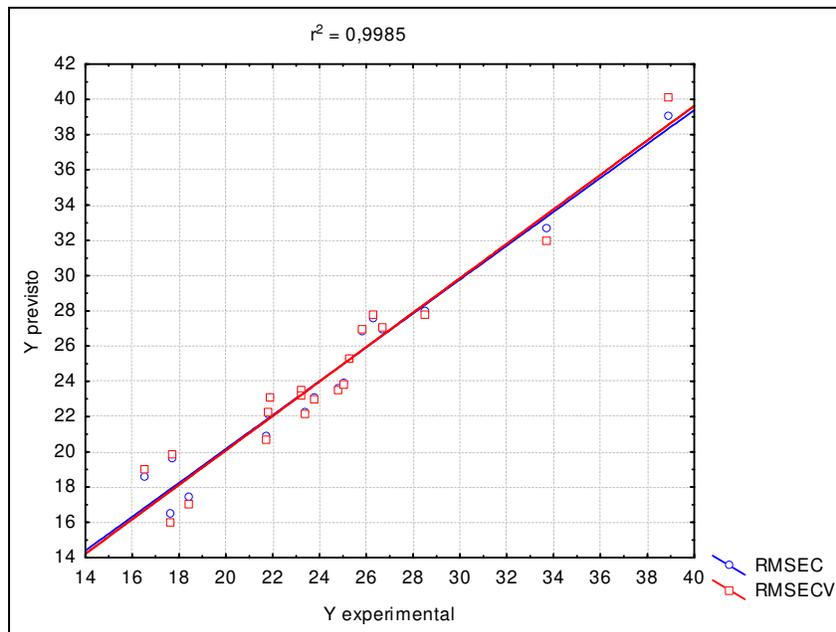


Figura 53. Curvas de calibração e validação obtidas pelo modelo PLS para o *Grau API*, usando o método de referência (Y experimental) e os dados obtidos pelo modelo (Y previsto) utilizando três variáveis latentes

Para avaliar a capacidade de previsão deste modelo desenvolvido, utilizaram-se 23 amostras retiradas do conjunto de validação (não incluídas no modelo de calibração, que usou 21 amostras) para testar a previsão dos valores do Grau API.

A capacidade de previsão do modelo foi demonstrada através dos valores dos erros relativos (Tabela 14) e da comparação entre os valores previstos (Y previsto) e os valores de referência (Y experimental) para cada amostra do conjunto de validação (Figura 54). Os resultados apresentaram correlação de 0,9323 e a raiz quadrada da soma dos erros da validação externa (RMSEP) (RMSEP – do inglês, root mean square error) foi de 0,7060.

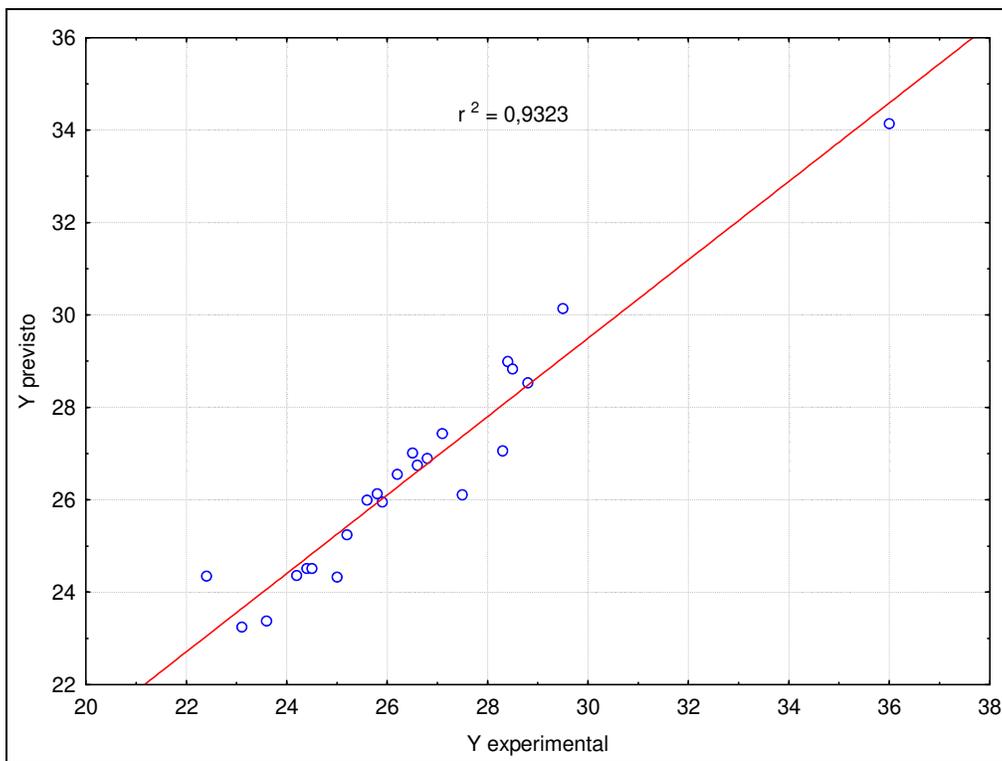


Figura 54. Comparação entre os valores previstos (Y previsto) e os valores de referência (Y experimental) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *Grau API*, utilizando-se um conjunto externo de amostras

Tabela 14. Comparação entre os valores previstos (Y_{previsto}) e os valores de referência ($Y_{\text{experimental}}$), através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *Grau API* utilizando-se um conjunto externo de amostras.

	Y_{previsto}	$Y_{\text{experimental}}$	$Y_{\text{exp}} - Y_{\text{prev}}$	$(Y_{\text{exp}} - Y_{\text{prev}})^2$	ER(%)
1	27,06	28,30	1,24	1,54	5,68
2	24,33	25,00	0,67	0,45	1,85
3	34,14	36,00	1,86	3,46	10,13
4	24,35	22,40	-1,95	3,80	15,62
5	26,90	26,80	-0,10	0,01	0,04
6	28,53	28,80	0,27	0,07	0,26
7	25,24	25,20	-0,04	0,00	0,01
8	23,38	23,60	0,22	0,05	0,21
9	24,51	24,40	-0,11	0,01	0,05
10	23,25	23,10	-0,15	0,02	0,10
11	26,55	26,20	-0,35	0,12	0,46
12	28,11	27,50	-0,61	0,37	1,32
13	28,99	28,40	-0,59	0,35	1,20
14	26,75	26,60	-0,15	0,02	0,08
15	25,95	25,90	-0,05	0,00	0,01
16	24,51	24,50	-0,01	0,00	0,00
17	26,13	25,80	-0,33	0,11	0,42
18	25,99	25,60	-0,39	0,15	0,59
19	27,44	27,10	-0,34	0,12	0,42
20	27,01	26,50	-0,51	0,26	0,96
21	24,36	24,20	-0,16	0,03	0,11
22	28,83	28,50	-0,33	0,11	0,38
23	30,14	29,50	-0,64	0,41	1,36

5.4 Desenvolvimento de um modelo multivariado para previsão do teor de asfaltenos em amostras de petróleo

Foram coletados espectros de vinte e sete amostras de petróleos (Tabela 15), nas condições descritas no item 4.2.1 (Figura 55), empregados na construção do modelo. Eles tiveram sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada de Savitzky-Golay (3 pontos).

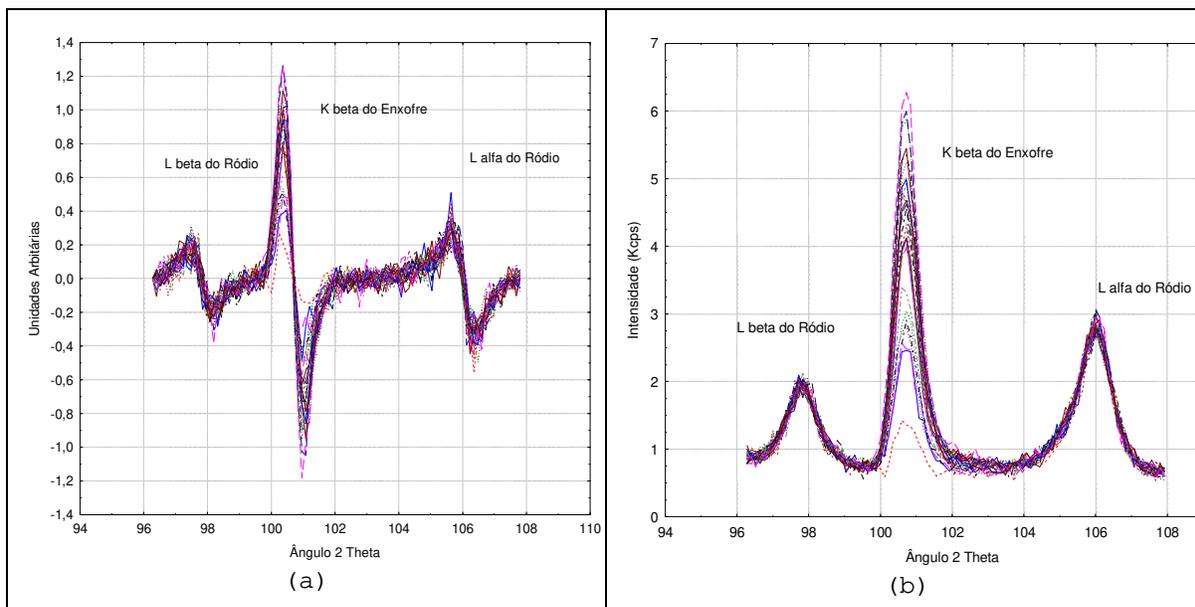


Figura 55. (a) Espectros normalizados da região utilizada para construção do modelo de calibração aplicando a primeira derivada de Savitzky-Golay (96,64° a 108,64° (2 θ)) das amostras 27 amostras de petróleos; (b) Espectros originais da região utilizada para construção do modelo de calibração das 27 amostras de petróleos

Empregou-se o método PLS e validação cruzada para obtenção dos modelos que estão representados na Figura 56, sendo que os valores medidos são listados na Tabela 15.

Tabela 15. Características dos petróleos utilizados para construção do modelo de calibração para previsão do teor de asfaltenos.

Identificação das Amostras de Petróleo	Grau API ASTM D-5002-05	Asfaltenos (% massa) IP143-84(1989)
1	25,2	1,33
2	25,0	2,04
3	29,2	1,21
4	23,1	1,13
5	25,6	1,43
6	20,0	1,11
7	23,6	1,43
8	20,5	1,33
9	22,6	1,32
10	30,4	1,27
11	23,2	0,14
12	31,6	1,43
13	22,6	0,97
14	22,7	1,66
15	31,3	1,51
16	24,0	1,75
17	32,0	1,07
18	21,0	2,30
20	19,7	1,62
21	22,0	1,60
22	36,4	0,05
23	18,7	1,90
24	17,8	2,50
25	18,0	5,71
26	18,8	3,06
27	20,4	3,52

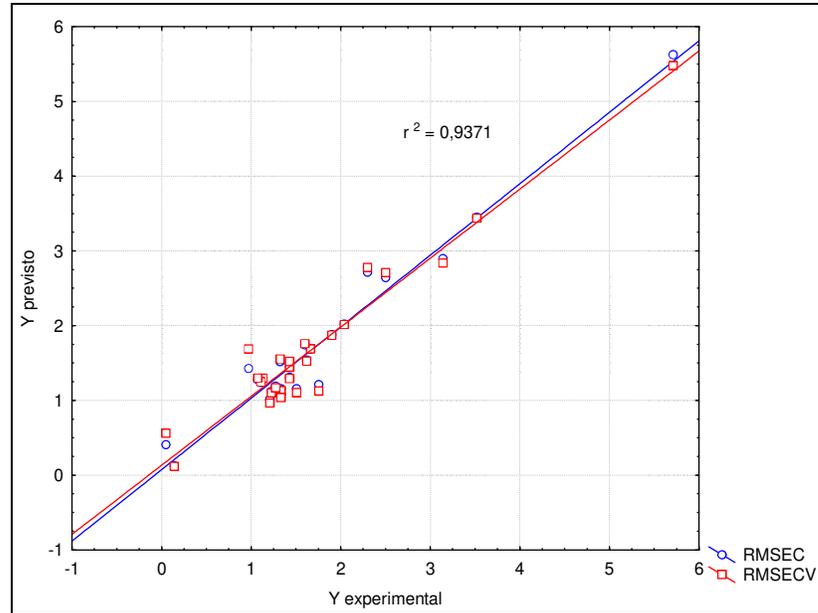


Figura 56. Curvas de calibração e de validação obtidas por PLS para o *teor de asfaltenos*, usando-se método de referência (Y experimental) e os dados obtidos pelo modelo (Y previsto), utilizando quatro variáveis latentes

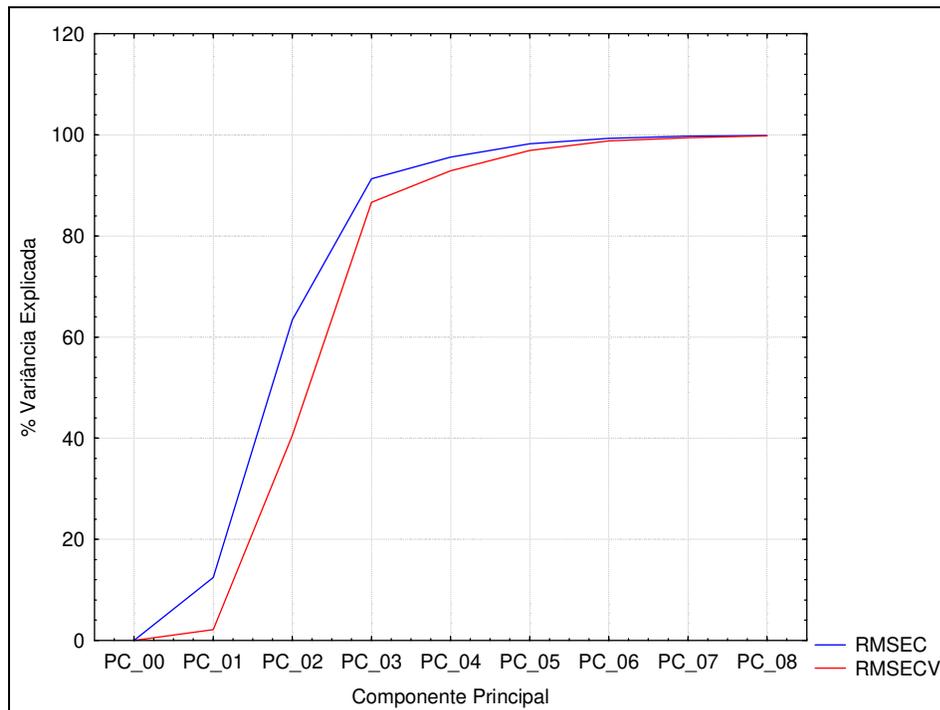


Figura 57. Gráfico da variância explicada *versus* componentes principais

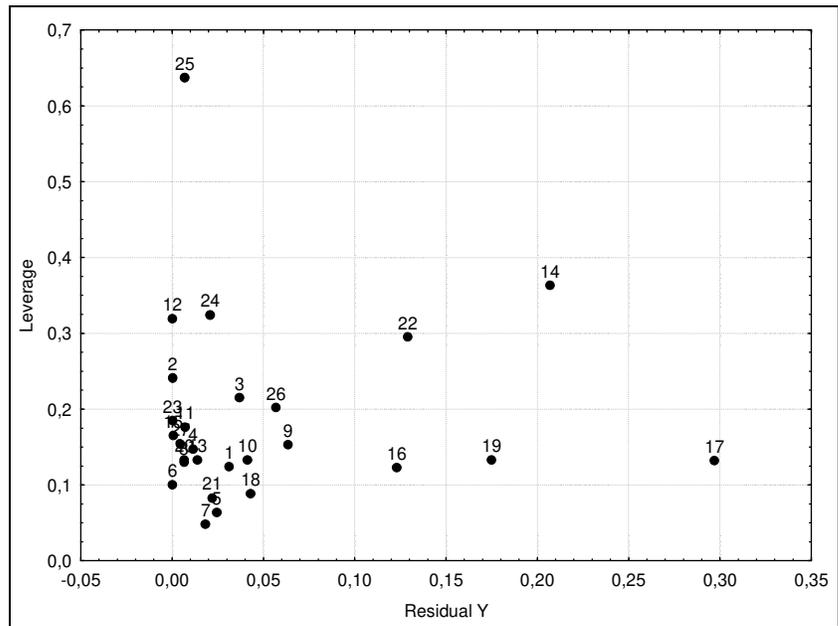


Figura 58. Gráfico de influência

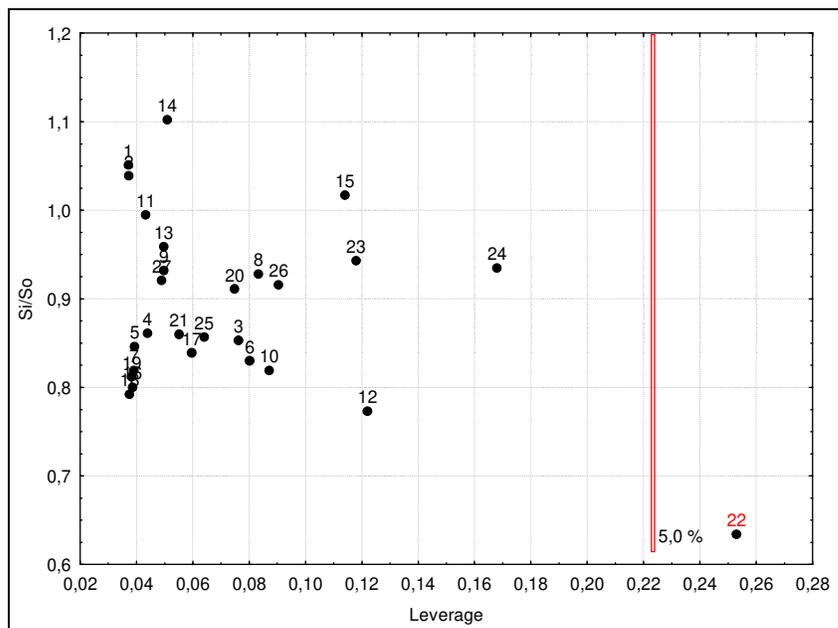


Figura 59. Gráfico da análise SIMCA [(Si/So) versus Leverage (Hi)], identificação da amostra com valor abaixo de 0,05 que é classificada como *outlier*

A Figura 58 corresponde ao gráfico de influência, que mostra na ordenada a variância residual Y e nas abscissas as *leverages*. Pela observação do gráfico, pode-se verificar que apenas as amostras de petróleos pesados apresentaram altos valores de resíduos e apenas uma destas amostras apresentou altos valores de resíduos e de *leverage*.

Como foi descrito no Capítulo 3, a amostra que apresenta altas *leverages* e altos resíduos correspondem a amostras anômalas. Mas, apenas com a interpretação gráfica da análise do SIMCA, foi possível a identificação da amostra anômala (Figura 59). Esta amostra é considerada anômala por não pertencer à classe modelada, pois ambas as distâncias medidas S_i/S_o (desvio padrão residual) e H_i (*leverage*) foram maiores que um valor crítico de 5%, estabelecido para a distância da classe modelada.

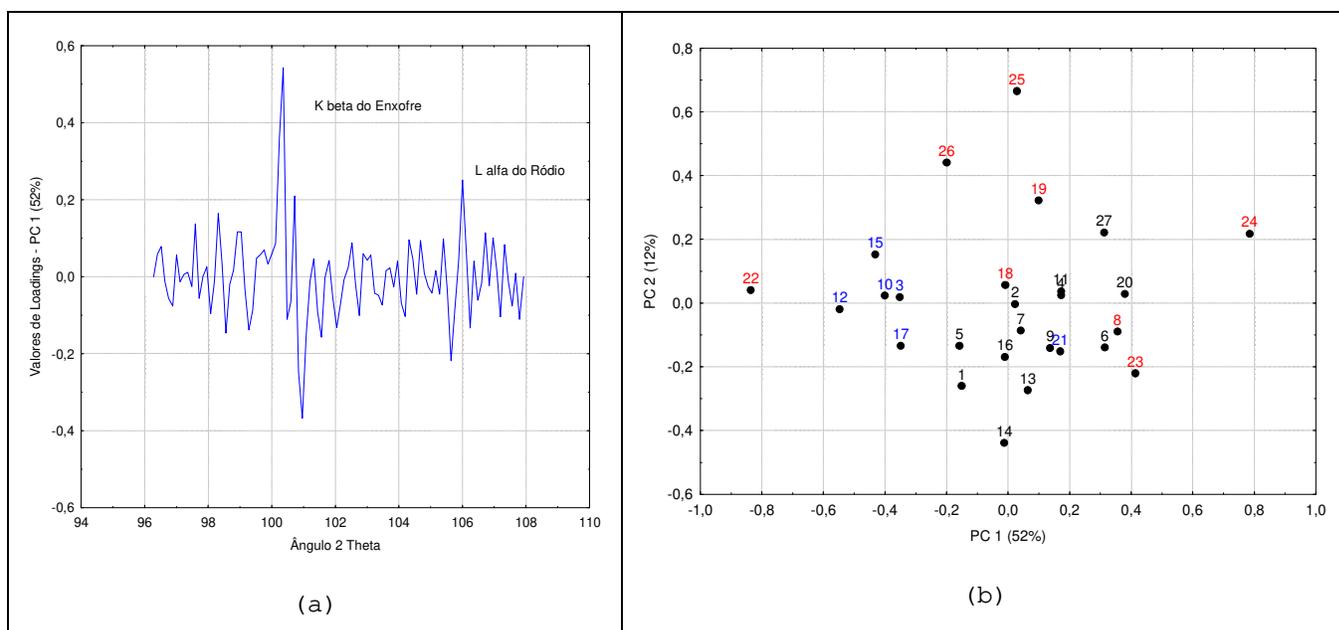


Figura 60. (a) Gráfico de *loadings* e (b) Gráfico *scores* do PCA para análise das 26 amostras de petróleos.

Observando-se o gráfico de *loadings* (Figura 60a), foi possível determinar que existe diferenciação decorrente de duas regiões espectrais que contêm informações relevantes para construção do modelo (linhas $K\beta$ do enxofre e as linha $L\alpha$ e $L\beta$ do rádio). De acordo com o gráfico dos *scores* (Figura 60b) não foi possível

classificar os petróleos segundo os critérios estabelecidos na Tabela 1, quando é aplicada a primeira derivada de Savitzky-Golay no pré-processamento dos espectros, mas é consistente no procedimento para execução do modelo para previsão do teor de asfaltenos nas amostras de petróleos.

A previsão do teor de asfaltenos sem a remoção desta amostra apresentou um bom modelo de calibração, sendo que os coeficientes de regressão obtidos para as curvas de calibração e validação, foram respectivamente de 0,9371 e 0,8944. O erro médio quadrado de previsão para a calibração (RMSEC) foi de 0,3916 e o de validação (RMSECV) foi de 0,5025.

Para avaliar a capacidade de previsão deste modelo desenvolvido, utilizaram-se amostras retiradas do conjunto de validação (não incluídas no modelo de calibração) para testar a previsão dos valores de asfaltenos.

A capacidade de previsão do modelo foi demonstrada através dos valores dos erros relativos (Tabela 16) e da comparação entre os valores previstos (Y previsto) e os valores de referência (Y experimental) para cada amostra do conjunto de validação externa (Figura 61).

Verifica-se alto valor de correlação (0,9776) e a raiz quadrada da soma dos erros da validação cruzada (RMSECV – do inglês, *Root Mean Square Error of Cross Validation*) foi de 0,2504. Compara-se com o valor da reprodutibilidade do método de referência (0,2 x teor de asfaltenos), verifica-se que este valor indica que o modelo é adequado para a previsão dos asfaltenos nos petróleos.

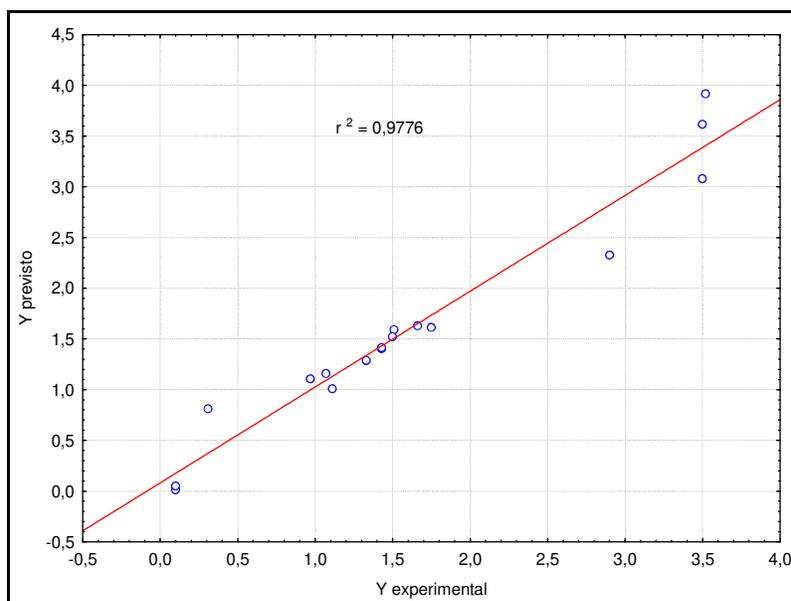


Figura 61. Comparação entre os valores previstos (Y_{previsto}) e os valores de referência ($Y_{\text{experimental}}$) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *asfaltenos* utilizando-se um conjunto externo de amostras

Tabela 16. Comparação entre os valores previstos (Y_{previsto}) e os valores de referência ($Y_{\text{experimental}}$) através dos erros relativos obtidos para a determinação do parâmetro *asfaltenos*, utilizando-se um conjunto externo de amostras

Amostras	Y_{previsto}	$Y_{\text{experimental}}$	$(Y_{\text{exp}} - Y_{\text{prev}})$	$(Y_{\text{exp}} - Y_{\text{prev}})^2$	ER(%)
1	1,403	1,43	0,03	0,00	0,05
2	1,008	1,11	0,10	0,01	1,03
3	1,412	1,43	0,02	0,00	0,02
4	1,287	1,33	0,04	0,00	0,14
5	1,105	0,97	-0,14	0,02	1,65
6	1,627	1,66	0,03	0,00	0,07
7	1,591	1,51	-0,08	0,01	0,41
8	1,611	1,75	0,14	0,02	1,20
9	0,811	0,51	-0,30	0,09	11,17
10	1,159	1,07	-0,09	0,01	0,68
11	3,915	3,52	-0,40	0,16	3,99
12	3,079	3,5	0,42	0,18	5,76
13	0,05	0,1	0,05	0,00	5,00
14	3,614	3,5	-0,11	0,01	0,36
15	1,523	1,5	-0,02	0,00	0,03
16	0,05	0,1	0,05	0,00	5,00
17	2,326	2,9	0,57	0,33	14,16

O método desenvolvido por Blanco (Blanco et al., 2001) teve como base a análise por espectroscopia no infravermelho próximo (NIR, do inglês – near infrared) com módulo de reflectância e aplicação de modelo multivariado (PLSR – *Partial least-squares regression*). Foram analisadas 66 amostras coletadas na Refinaria ASES (Espanha), sendo selecionadas 25 amostras para calibração e 13 amostras para a validação externa, com objetivo de prever o teor de asfaltenos. Os resultados obtidos para análise de insolúveis em normal heptano (asfaltenos), nas amostras de betume asfálticos obtidos de 4 regiões distintas de produção de petróleo são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17. Resultados obtidos por NIR (Blanco et al.,2001) e por este trabalho usando o IP-143 como referência

Componente	Região Espectral	Número de Variáveis latentes	Calibração (RMSEC)	Validação (RMSECV)	Range de previsão (%)
nC7(%) Asfaltenos	1110 a 2488 nm	3	0,9	1,2	13,6-26,5
nC7(%) Asfaltenos	96,64° a 108,64° (2θ)	4	0,3916	0,5025	0,05-5,71

Como pode ser observado com os dados apresentados na Tabela 17, o modelo desenvolvido utilizando espalhamento de raios-X (Figura 55) apresentou resultados melhores para calibração e validação externa que os obtidos através da análise por NIR (menores valores de RMSEC e RMSECV). O RMSEC (Erro Quadrático Médio de Calibração) e RMSECV (Raiz Quadrada da Soma dos Erros da Validação Cruzada) são indicativos da robustez dos modelos avaliados.

5.5. Determinação de ferro, níquel e vanádio por fluorescência em amostras de petróleo aplicando quimiometria

Para determinação de ferro, níquel e vanádio em petróleos tem-se empregado técnicas como a espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado com aplicação do método ASTM D5708-05, que prevê a diluição da amostra em solvente orgânico (querosene percolado).

Foram também avaliados os resultados obtidos através da técnica de fluorescência de raios-X por comprimento de onda dispersivo. A aplicação do método ISO 14597:97(E) prevê a determinação de ferro, níquel e vanádio.

Para as análises estatísticas dos dados descritas a seguir, foram adotados níveis de significância nominais $\alpha=0,05$ (bicaudal). Os valores estatísticos foram calculados utilizando o software Statistica 7.1. Para avaliar os resultados pelo modelo quimiométrico, foram utilizados material de referência certificado (MRC) da *AccuStandard* (Chemical Reference Standard) ASTM-P0102-SET.

A utilização de materiais de referência certificados é um requisito recomendado no processo de validação de um método analítico e os resultados obtidos para avaliação da exatidão das metodologias ICP (ASTM D5708-05) e FRX (ISO 14597:97) são apresentados nas Tabelas 18, 19 e 20.

Tabela 18. Resultados obtidos para análise de validação dos ensaios pelas normas ISO 14597:97 (E) e ASTM D 5708-05 para o elemento Ferro

Ensaio	ISO 14597 (mg kg⁻¹)	ASTM 5708 (mg kg⁻¹)
1	20,5	22,0
2	20,6	20,9
3	19,8	21,8
4	20,4	24,6
5	19,5	23,5
6	19,5	20,7
7	21,5	22,7
8	21,4	22,8
9	20,3	24,8
10	20,5	23,1
Média	20,40	22,69
Variância	0,4733	1,9298
Valor Médio	20,4 ± 0,47	22,7 ± 1,93
Valor de referência certificado = 22,0 ± 2 mg kg⁻¹		

Tabela 19. Resultados obtidos para análise de validação dos ensaios pelas normas ISO 14597:97 (E) e ASTM D 5708-05 para o elemento Níquel

Ensaio	ISO 14597 (mg kg⁻¹)	ASTM 5708 (mg kg⁻¹)
1	20,5	22,3
2	20,5	22,5
3	19,5	22,5
4	20,2	22,4
5	19,5	22,0
6	19,7	22,6
7	21,0	22,8
8	21,2	22,4
9	20,3	22,5
10	22,0	22,8
Média	20,40	22,50
Variância	0,6360	0,0551
Valor Médio	22,0 ± 0,63	22,5 ± 0,05
Valor de referência certificado = 22,0 ± 2 mg kg⁻¹		

Tabela 20. Resultados obtidos para análise de validação dos ensaios pelas normas ISO 14597:97 (E) e ASTM D 5708-05 para o elemento Vanádio

Ensaio	ISO 14597 (mg kg⁻¹)	ASTM 5708 (mg kg⁻¹)
1	27,7	33,5
2	27,7	33,6
3	27,3	33,1
4	27,9	33,7
5	26,8	33,5
6	26,8	33,3
7	29,0	34,2
8	29,0	33,8
9	28,3	34,4
10	27,9	34,3
Média	27,84	33,74
Variância	0,4351	0,1893
Valor Médio	27,8 ± 0,43	33,7 ± 0,19
Valor de referência certificado = 32 ± 5 mg kg⁻¹		

Para a faixa de concentração avaliada as metodologias ASTM D 5708-05 (ICP – método A) e a norma ISO 14597-97 (FRX), estabelecem para a avaliação da exatidão, utilizando um material de referência certificado, os valores obtidos pelo método (a média, o desvio-padrão e a variância de uma série de ensaios em replicata) devem ser comparados com o valor de referência estimada no certificado do material de referência. Foi possível demonstrar, através dos resultados apresentados que as metodologias atendem com grau de confiança a determinação de ferro, níquel e vanádio em amostras de petróleo.

As condições fixadas para a realização das varreduras foram as seguintes: região de coleta entre 42,12° a 78,12° (2 θ), com 601 variáveis, com potência aplicada de 50 kV e 50 mA, cristal difrator LiF 200 (espaçamento 2d = 4,02670 Å), colimador de 150 mm, detector duplex e o ânodo do tubo de ródio (Rh).

Os dados XRS para construção de modelos multivariados compreendeu a coleta dos espectros na região entre $42,12^\circ$ a $78,12^\circ$ (2θ), com 601 variáveis, podendo ser visualizados as linhas características do Níquel (Ni K α : $2\theta= 48,67^\circ$; Ni K β : $2\theta=43,75^\circ$), Ferro (Fe K α : $2\theta= 57,52^\circ$; Fe K β : $2\theta=51,73^\circ$), Cobre (Cu K α : $2\theta= 45,03^\circ$; Cu K β : $2\theta=40,45^\circ$), Manganês (Mn K α : $2\theta= 62,97^\circ$; Mn K β : $2\theta=56,64^\circ$), Vanádio (V K α : $2\theta= 76,93^\circ$) e o Cromo (CrK α : $2\theta= 69,36^\circ$), sendo estes valores teóricos.

Foram coletados espectros de 6 padrões preparados a partir da diluição do padrão Conostan S-21 (500 mg/Kg) compreendendo uma faixa de 0 a 250 mg/Kg (Figura 62).

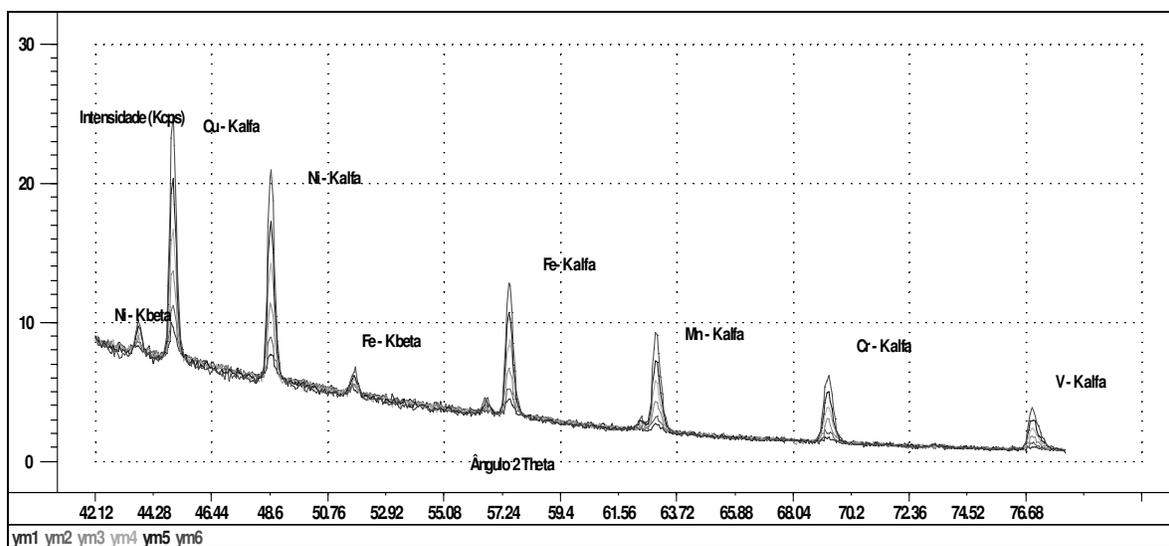


Figura 62. Espectros originais da região utilizada para construção do modelo de calibração para o ferro, níquel e vanádio compreendida entre os ângulos $42,12^\circ$ e $78,12^\circ$

Para construção do modelo multivariado, os espectros foram normalizados pelo método da primeira derivada de Savitzky-Golay (3 pontos), para permitir a construção dos modelos de calibração multivariada com os espectros de FRX na região espectral compreendida entre $42,12^\circ$ a $78,12^\circ$ (Figura 63).

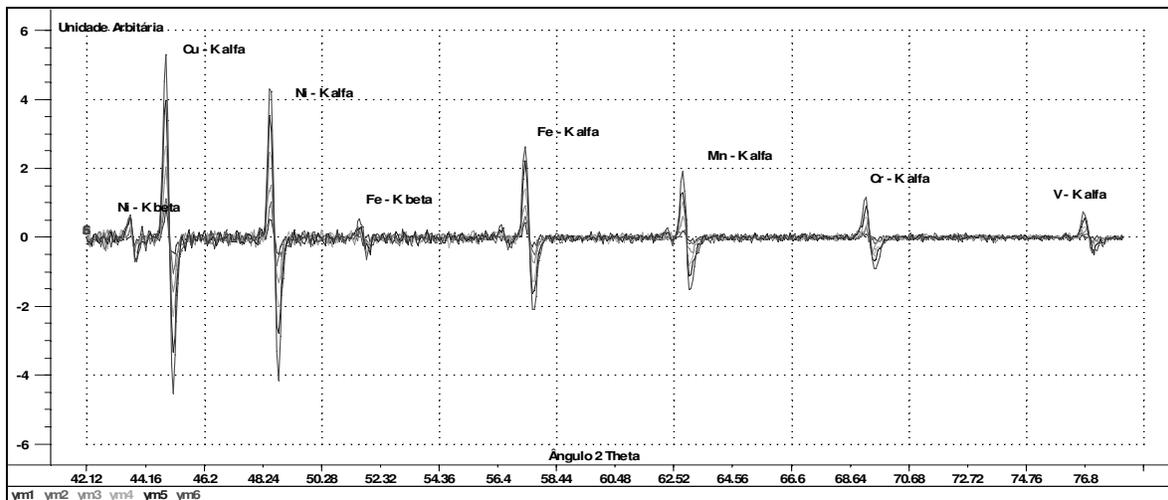


Figura 63. Espectros normalizados da região utilizada para construção do modelo de calibração do ferro, níquel e vanádio aplicando a primeira derivada de Savitzky-Golay (42,12° a 78,12° (2 θ)) dos seis padrões utilizados

Foram coletados espectros de seis padrões preparados a partir da diluição do padrão Conostan S-21 (500 mg/Kg) compreendendo uma faixa de 0 a 120 mg/Kg e os espectros empregados na construção do modelo tiveram sua linha de base corrigida pelo método da primeira derivada de Savitzky-Golay (3 pontos), para permitir a construção dos modelos de calibração multivariada com os espectros de FRX na região espectral compreendida entre 42,12° a 78,12° (Figura 63).

Empregou-se o método PLS e validação cruzada para obtenção dos modelos que estão representados na Figura 64, 65 e 66.

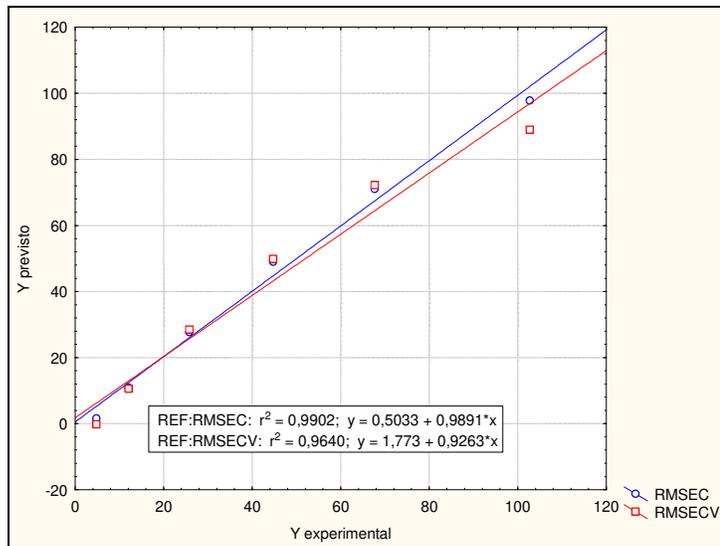


Figura 64. Curvas de calibração e de validação obtidas por PLS para o teor de ferro (mg/Kg), usando-se padrão de referência (Y experimental) e os dados obtidos pelo modelo (Y previsto), utilizando uma variável latente

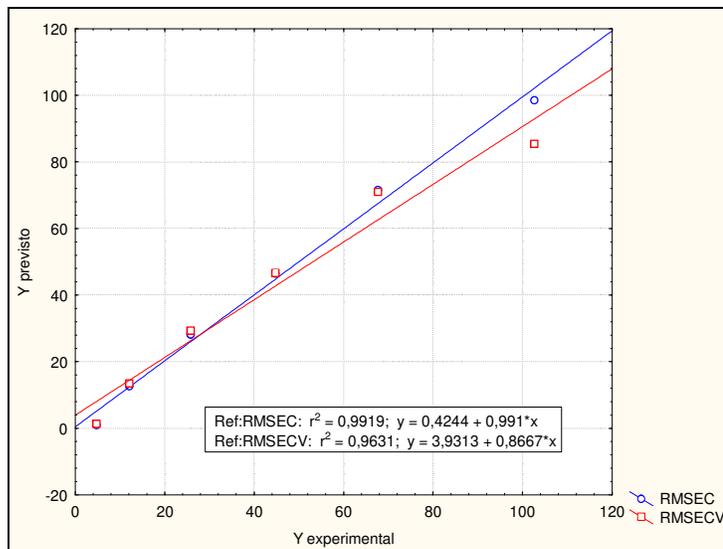


Figura 65. Curvas de calibração e de validação obtidas por PLS para o teor de níquel (mg/Kg), usando-se padrão de referência (Y experimental) e os dados obtidos pelo modelo (Y previsto), utilizando uma variável latente

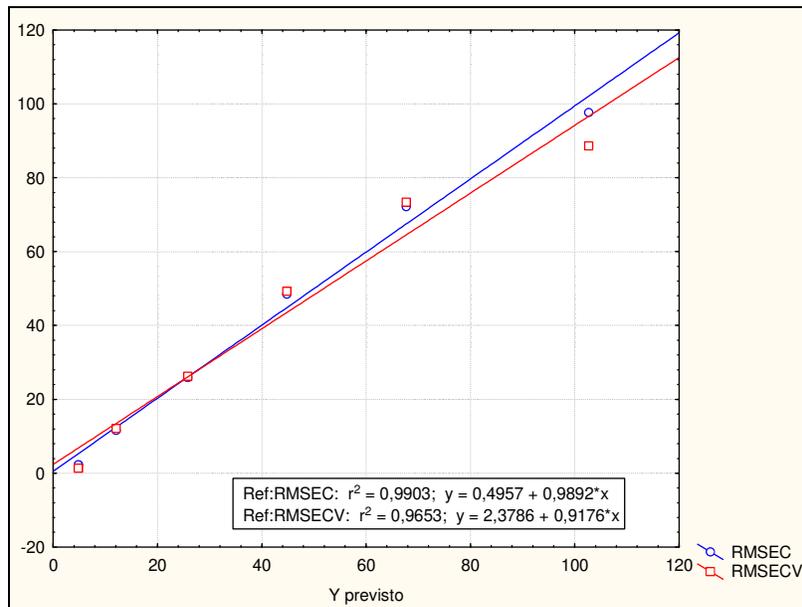


Figura 66. Curvas de calibração e de validação obtidas por PLS para o *teor de vanádio (mg/Kg)*, usando-se padrão de referência (Y experimental) e os dados obtidos pelo modelo (Y previsto), utilizando uma variável latente

Tabela 21. Comparação entre os valores previstos (Y previsto) pelo modelo de calibração e os valores de referência (Y experimental) obtidos através do ASTM D 5708-05, utilizando-se a amostra de petróleo da validação para análise do Ferro.

Amostras	Y previsto	Y experimental	(Y _{exp} -Y _{prev})	(Y _{exp} -Y _{prev}) ²	ER (%)
1	21,98	20,5	-1,48	2,20	-1,49
2	20,94	20,6	-0,34	0,12	-0,35
3	22,46	19,8	-2,66	7,05	-2,65
4	21,76	20,4	-1,36	1,84	-1,35
5	24,62	19,5	-5,12	26,23	-5,12
6	23,48	19,5	-3,98	15,87	-3,99
7	20,69	21,5	0,81	0,66	0,81
8	22,73	21,4	-1,33	1,77	-1,33
9	22,84	20,3	-2,54	6,46	-2,54
10	24,76	20,5	-4,26	18,14	-4,26
PRESS (Soma dos Quadrados dos Erros de Previsão) = 80,35					
RMSE (Raiz Quadrada dos Erros de Previsão) = 2,83					

Tabela 22. Comparação entre os valores previstos (Y previsto) pelo modelo de calibração e os valores de referência (Y experimental) obtidos através do ASTM D 5708-05, utilizando-se a amostra de petróleo da validação para análise do Níquel.

Amostras	Y_{previsto}	$Y_{\text{experimental}}$	$(Y_{\text{exp}}-Y_{\text{prev}})$	$(Y_{\text{exp}}-Y_{\text{prev}})^2$	ER (%)
1	20,70	22,3	1,60	2,56	1,38
2	21,10	22,5	1,40	1,96	-0,35
3	20,50	22,5	2,00	4,00	-2,65
4	20,70	22,4	1,70	2,89	-1,35
5	22,70	22	-0,70	0,49	-5,12
6	22,70	22,6	-0,10	0,01	-3,99
7	20,80	22,8	2,00	4,00	0,81
8	22,80	22,4	-0,40	0,16	-1,33
9	18,80	22,5	3,70	13,69	-2,54
10	20,50	22,8	2,30	5,29	-4,26
PRESS (Soma dos Quadrados dos Erros de Previsão) = 35,05					
RMSE (Raiz Quadrada dos Erros de Previsão) = 1,87					

Tabela 23. Comparação entre os valores previstos (Y previsto) pelo modelo de calibração e os valores de referência (Y experimental) obtidos através do ASTM D 5708-05, utilizando-se a amostra de petróleo da validação para análise do Vanádio.

Amostras	Y_{previsto}	$Y_{\text{experimental}}$	$(Y_{\text{exp}}-Y_{\text{prev}})$	$(Y_{\text{exp}}-Y_{\text{prev}})^2$	ER (%)
1	35,5	33,5	-2,00	4,00	-1,10
2	33,6	33,6	0,00	0,00	-0,35
3	35,1	33,1	-2,00	4,00	-2,65
4	33	33,7	0,70	0,49	-1,35
5	35,1	33,5	-1,60	2,56	-5,12
6	33,3	33,3	0,00	0,00	-3,99
7	32,9	34,2	1,30	1,69	0,81
8	35,4	33,8	-1,60	2,56	-1,33
9	32,1	34,4	2,30	5,29	-2,54
10	33	34,3	1,30	1,69	-4,26
PRESS (Soma dos Quadrados dos Erros de Previsão) = 22,28					
RMSE (Raiz Quadrada dos Erros de Previsão) = 1,29					

Comparando-se apenas os resultados de previsão para os modelos construídos a partir dos espectros observa-se uma ótima correlação entre o valor previsto e o determinado pelo método de referência para o ferro, níquel e vanádio. A norma ASTM D5708-05 não estabelece repetibilidade e reprodutibilidade para este elemento. No caso do níquel e do vanádio, a repetibilidade estabelecida é de 2,2 e 1,6 respectivamente, e a reprodutibilidade estabelecida para estes elementos é de 8,9 e 8,7 respectivamente.

Para avaliar a dispersão dos resultados obtidos pelas validações dos ensaios, foi aplicada a ferramenta estatística desenvolvida por Turkey (1970) que avalia a dispersão dos dados para níveis de significância nominal $\alpha= 0,05$ (bicaudal) e determina o valor médio, desvio padrão e o erro associado de cada bloco de ensaio (Hoaglin et al., 1992). Os valores são plotados em gráficos para uma melhor visualização e foram calculados utilizando o Software Statistica 7.1.

Os resultados obtidos pela análise de Turkey (Box-Plot) para os dados obtidos nas validações estão representados nas Figuras 67, 68 e 69. No presente estudo não foram observadas diferenças entre os níveis médios de ferro, níquel e vanádio entre os dados obtidos pelo ASTM D 5708-05 e o modelo quimiométrico apresentando uma semelhança entre os dados.

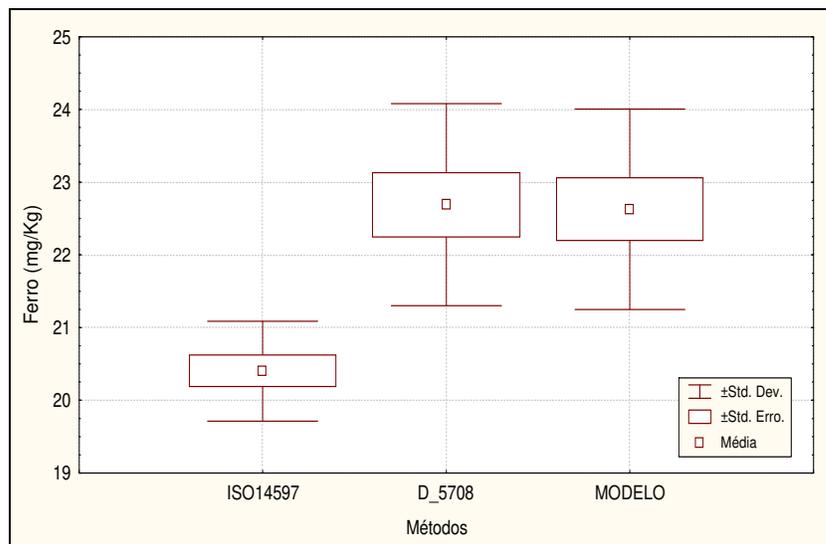


Figura 67. Gráfico Box da dispersão dos dados obtidas na avaliação do Ferro pelos métodos: ISO 14597:97(E), ASTM D 5708-05 e Modelo Multivariado desenvolvido para previsão.

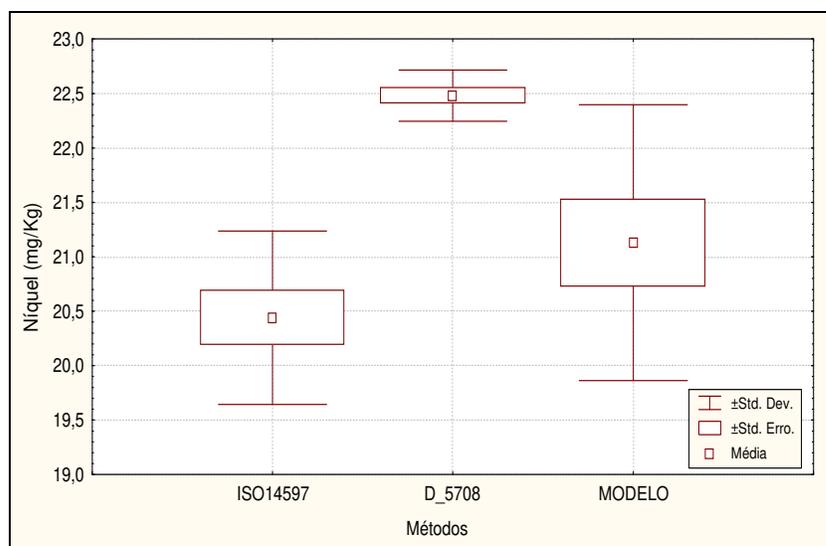


Figura 68. Gráfico Box da dispersão dos dados obtidas na avaliação do Níquel pelos métodos: ISO 14597:97(E), ASTM D 5708-05 e Modelo Multivariado desenvolvido para previsão

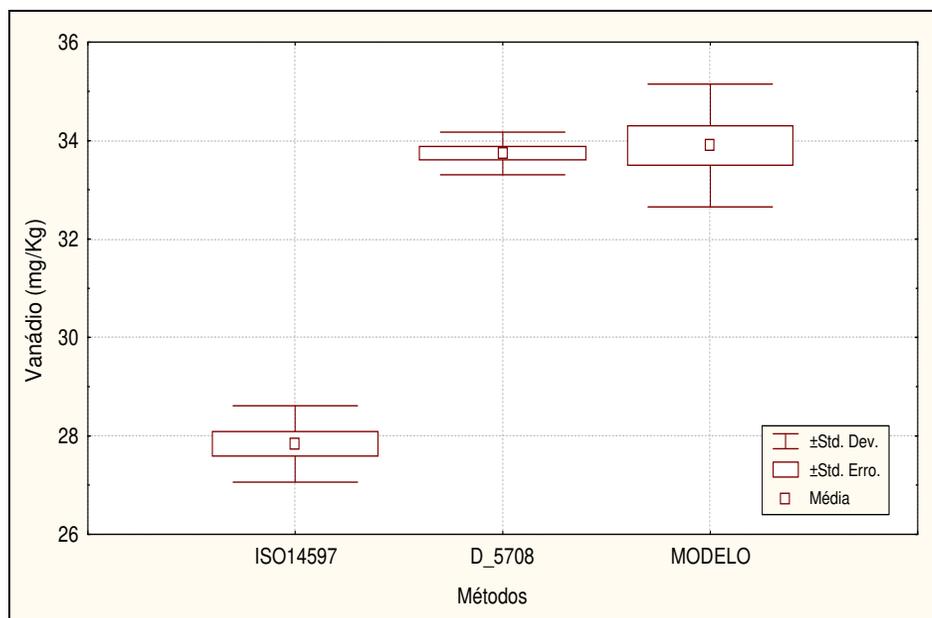


Figura 69. Gráfico Box da dispersão dos dados obtidas na avaliação do Vanádio pelos métodos: ISO 14597:97(E), ASTM D 5708-05 e Modelo Multivariado desenvolvido para previsão

Comparando-se os resultados obtidos pelos modelos construídos, de modo geral, uma melhor correlação foi obtida entre o modelo multivariado em relação às correções matemáticas propostas pelo método de calibração proposto para correção do efeito matriz e analisados através da norma ISO 14597:97 (E).

Após o desenvolvimento do modelo quimiométrico para a determinação multivariada de metais, 66 amostras de petróleo “cru” oriundas dos tanques da Refinaria de Paulínia (REPLAN) foram analisadas através dos modelos desenvolvidos.

Como já foi descrito, metais presentes nas amostras de petróleos apresentam-se na forma de compostos e de sais inorgânicos, tal como o cloreto de sódio. Os metais encontrados em maior abundância (mg Kg^{-1}) são o níquel e o vanádio, que normalmente encontram-se associados às moléculas de asfaltenos e o ferro, que pode indicar também processo de corrosão. Outros metais podem ser

encontrados nos petróleos, como o estrôncio e o bário ($\mu\text{g Kg}^{-1}$), oriundos da água de formação.

Os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 70. Uma análise para visualizar as amostras que apresentam valores mais elevados de ferro em relação ao vanádio e o níquel foi realizada através do diagrama ternário (Figura 71). Este método pode ser aplicado para caracterizar e identificar amostras com altos teores de ferro, fornecendo subsídios para análise do processo de corrosão.

O conhecimento da concentração do Ferro no petróleo é importante para evidenciar processo de corrosão, pois valores típicos de ferro são inferiores a 5 mg kg^{-1} (Gutzeit, 1977). O processo corrosivo pode ser atribuído à presença de ácidos orgânicos, sais inorgânicos (cloreto de cálcio, magnésio e principalmente o sódio) e os asfaltenos que estabilizam a emulsão (Leon et al., 2000).

O conhecimento da relação de concentração do Vanádio/Níquel no petróleo fornece informações da origem geológica do óleo (maturação, óleo-óleo e correlação óleo-rocha) e dos processos de sedimentação e estudos da migração. Esta relação (Vanádio/Níquel) no petróleo também é utilizada para identificação geográfica quando ocorre um derramamento do mesmo. As concentrações de vanádio nos petróleos podem ser superiores a 1500 mg kg^{-1} (petróleos pesados) e inferiores a $0,1 \text{ mg kg}^{-1}$ (petróleos leves). A presença predominante na forma de íons (VO^{+2}) e de complexos organo-metálicos (porfirinas) (Amorim, et al., 2007). Os resultados das análises desta correlação são apresentados na Figura 72 e são indicadas às amostras que apresentam alta correlação Vanádio/Níquel.

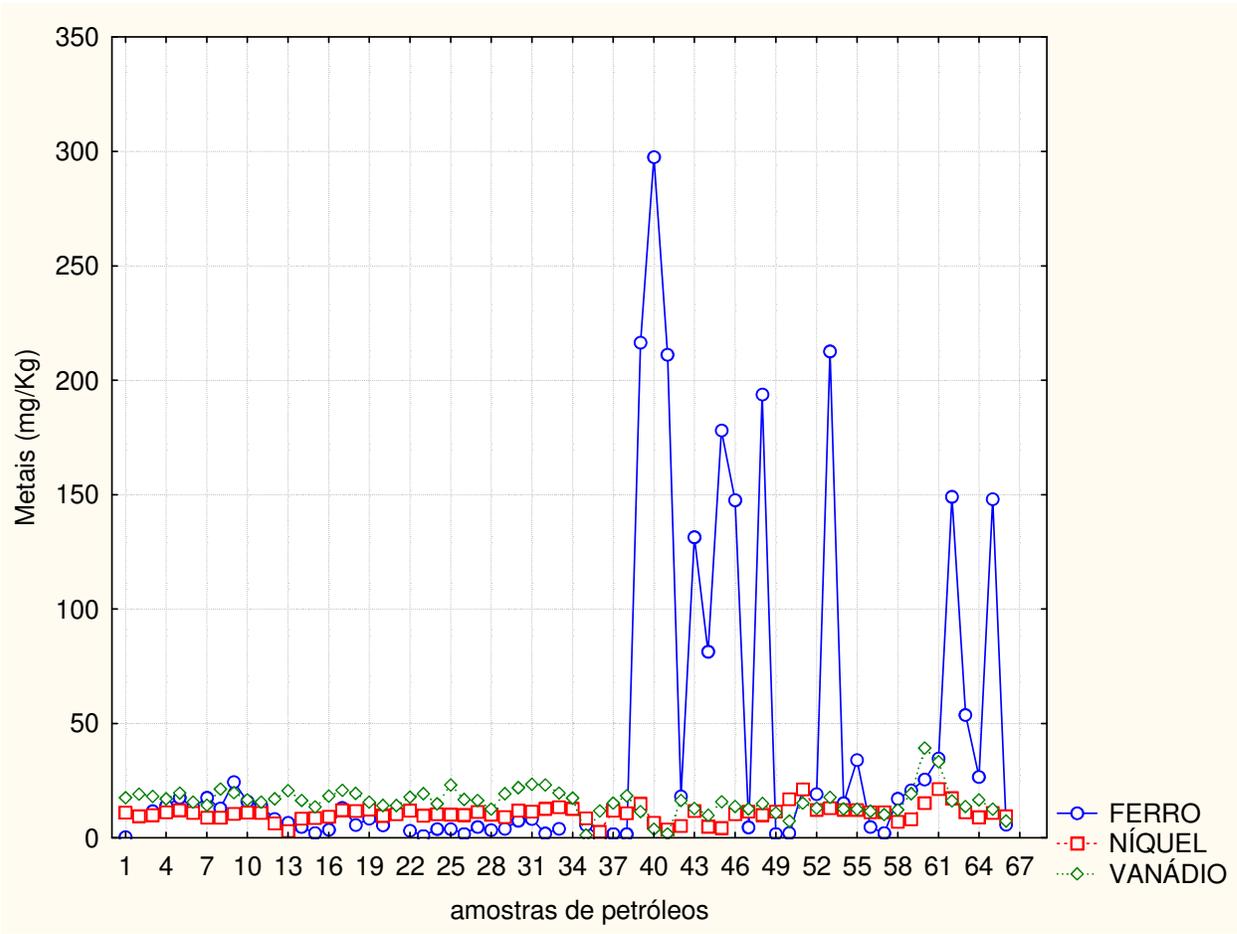


Figura 70. Resultados previstos para teores de ferro, níquel e vanádio, usando os três modelos de calibração desenvolvidos.

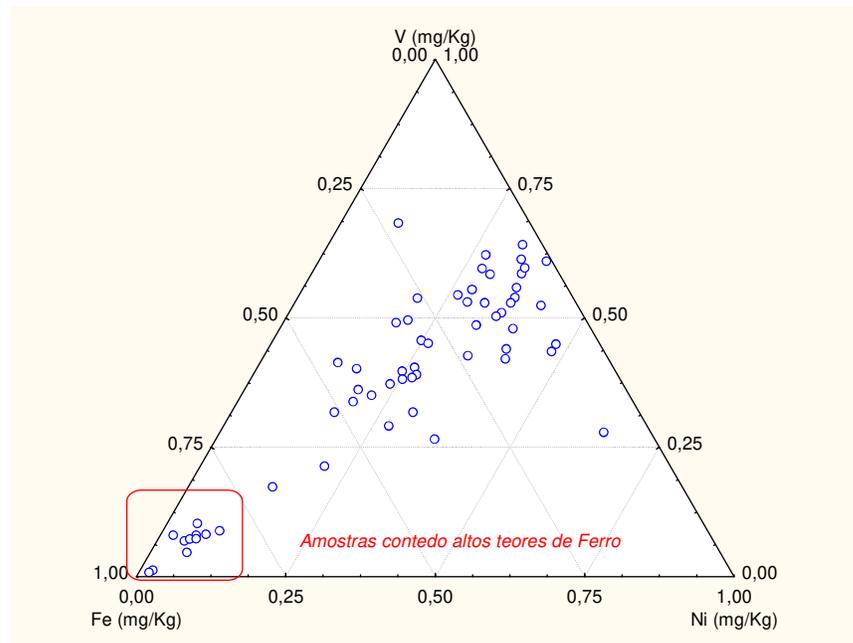


Figura 71. Gráfico Ternário correspondente aos resultados de Ferro, Níquel e Vanádio nas amostras de petróleos para identificar processo de corrosão

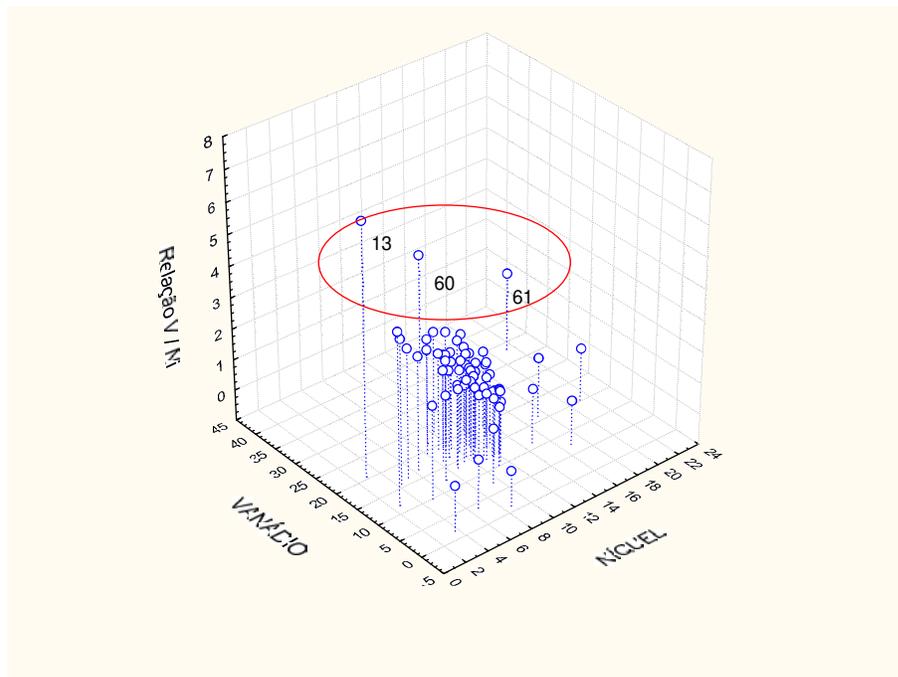


Figura 72. Gráfico contendo a correlação entre os valores de vanádio e níquel e a relação Vanádio/Níquel para identificar amostras em relação ao grau de maturação dos óleos (petróleos)

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

6.1 Conclusões e Perspectivas

Considerando os resultados mostrados nos capítulos anteriores, fica provada a potencialidade da técnica de XRF aliada à quimiometria para a análise de petróleos, tanto para a sua classificação, assim como para a determinação de propriedades importantíssimas, como o teor de asfaltenos, Grau API e teor de metais, dando destaque à análise de ferro, que é um indicativo de processo de corrosão na indústria do petróleo.

Nos primeiros capítulos, são apresentados dados da literatura de técnicas aplicadas com o propósito de se caracterizar o petróleo em função do teor de asfaltenos, como a aplicação do espalhamento Raman de raios-X para caracterização das moléculas, neste caso, com uso de luz síncrotron, e o uso da espectrometria de infravermelho para quantificação. Neste trabalho, estes mesmos resultados são alcançados usando-se uma única técnica analítica, espectrometria de raios-X aliada à quimiometria.

Realizou-se primeiramente um planejamento experimental para a otimização das variáveis de obtenção dos espectros. A partir do planejamento fatorial envolvendo duas variáveis independentes (massa e tempo), obteve-se como resposta a máxima intensidade de leitura para a linha $K\alpha$ do Rh para massa de 2,5 gramas e tempo de 300 segundos. Apenas o tempo foi uma variável estatisticamente significativa. Em relação à massa, este valor adotado é o mínimo, já que valores maiores levam à absorção de raios-X em espessura infinita (Jenkins, 1999).

O uso do espalhamento raios X como sinal analítico para a determinação do teor de asfaltenos é fundamental para abrir uma nova perspectiva em se empregar

a XRF para análise desta propriedade, apresentando resultados que superaram os até então obtidos para correlação com o método de referência IP 143-1984 (89).

O acúmulo de partículas sólidas conjugadas aos compostos orgânicos do petróleo (asfaltenos e resinas), quando adsorvidos na interface água-óleo, aumenta ainda mais a estabilidade das emulsões (característica não desejável no processo de dessalgação e ou desidratação do petróleo), com a possibilidade do desenvolvimento de uma única técnica capaz de caracterizar estes dois parâmetros simultaneamente credita a esta nova técnica um desafio atingido, que é a determinação do teor de ferro.

Os métodos convencionais para determinação de ferro, níquel e vanádio em amostras de petróleo são baseados em dissolução da amostra (ICP) ou leitura direta por WD-FRX (com correção de efeito matriz) apresentaram excelente correlação com o proposto (quimiometria), sendo que a partir da mesma amostra, há a possibilidade de realizar todas as propriedades descritas nesta tese.

Assim, esta dissertação apresenta um trabalho pioneiro que visa incentivar o desenvolvimento de novos trabalhos, dentro da área em que está sendo proposta. Algumas funcionalidades, possibilidades e potencialidades da XRF aliada a quimiometria aqui apresentadas podem vir a ser bastante útil em estudos futuros. Esta dissertação abre outras possibilidades, como determinações simultâneas de vários outros parâmetros do petróleo, os quais já estão sendo alcançados com sucesso.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Albuquerque, F.C.; “Caracterização da agregação de asfaltenos por meio de fluorescência molecular”, Universidade Federal do Rio de Janeiro; Escola de Química, 2006, Tese (Doutorado).

Alexandre, T.L.; Bueno, M.I.M.S.; “Classification of some species, genera and families of plants by x-ray spectrometry”. *X-Ray Spectrometry*, v. 35, p. 257-260, 2006.

Amorim, F.A.C.; Welz, B.; Costa, A.C.S.; Lepri, F.G.; Vale, M.G.R.; Ferreira, S.L.C.; “Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques”. *Talanta*, 72 (2007) 349-359.

Andersen, S.I.; Del Rio, J.M.; Khvostitchenko, D.; Shakir, S.; Galeana, C.L.; “Interaction and solubilization of water by petroleum asphaltenes in organic solution” *Langmuir* 17, 307-313 (2001).

Anjos, M.J.; Lopes, R.T.; Jesus, E.F.O.; Assis, J.T.; Cesareo, R.; Barradas, C.A.A.; “Quantitative analysis of metals in soil using X-ray fluorescence”; *Spectrochimica Acta Part, B* 55, 2000, 1189-1194.

ASTM D 6560–00, “Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products”.

ASTM D2622-05, “Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry”.

ASTM D4294-03, “Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry”.

ASTM D5002-99 (2005), “Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density”.

ASTM D5708-05, “Standard Test Methods for Determination of Nickel. Vanadium and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry”.

ASTM D6376-06, “Standard Test Method for Determination of Trace Metals in Petroleum Coke by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy”.

ASTM D6443-04, “Standard Test Method for Determination of Calcium. Chlorine. Copper. Magnesium. Phosphorus. Sulfur. and Zinc in Unused Lubricating Oils and Additives by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (Mathematical Correction Procedure)”.

ASTM D7039-04, “Standard Test Method for Sulfur in Gasoline and Diesel Fuel by Monochromatic Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry”.

ASTM D7212-06 “Standard Test Method for Low Sulfur in Automotive Fuels by Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry Using a Low-Background Proportional Counter”.

ASTM D7220-06, “Standard Test Method for Sulfur in Automotive Fuels by Polarization X-ray Fluorescence Spectrometry”.

Auflem. I.H.; “Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability”; Thesis Doktor Ingeniør of Department of Chemical Engineering Norwegian University of Science and Technology Trondheim. June 2002.

Baldotto, H.A.; “Avaliação da temperatura de início do aparecimento dos cristais (TIAC) e composição do primeiro cristal no fenômeno de precipitação parafínica em petróleos – Método simplificado”; Engenharia de Reservatório e Produção; Universidade do Norte Fluminense, Rio de Janeiro, 2004, Dissertação (Mestrado).

Beebe, K. R.; Kowalski, B. R.; "An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis", *Anal Chem.*, 1987, 59 (17), 1007A.

Beebe, K.; Pell, R. J.; Seasholtz, M. B.; "Chemometrics: A Practical Guide". 1^a ed., John Wiley & Sons. Inc. (1998).

Belmonte, E. P.; "Espectroscopia por fluorescência de raios-x por reflexão total: Um estudo simulado utilizando o Método de Monte Carlo"; COPPE - UFRJ - Rio de Janeiro, RJ, 2005, Dissertação (Mestrado).

Bergmann, U.; Groenzin, H.; Mullins, O.C.; Glatzel, P.; John, F. J.; Cramer, S.P.; "Carbon K-edge X-ray Raman spectroscopy supports simple yet powerful description of aromatic hydrocarbons and asphaltenes", *Chemical Physics Letters* 369 (2003) 184–191.

Bichinho, K.M.; Pires, G.P.; Santos, J.H.Z.; Forte, M.M.C.; Wolf, C.R.; "Determination of Mg, Ti and Cl in Ziegler-Natta catalysts by WDXRF", *Analytica Chimica Acta*, 512 (2004) 359–367.

Blanco, M.; MasPOCH, S.; Villarroya, I.; Peralta, X.; González, J.M.; Torres, J.; "Determination of physico-chemical parameters for bitumens using near infrared spectroscopy", *Analytica Chimica Acta*, 434 (2001) 133–141.

Bona, M.T.; Andrés, J.M.; "Coal analysis by diffuse reflectance near-infrared spectroscopy: Hierarchical cluster and linear discriminant analysis", *Talanta*, 72 (2007) 1423–1431.

Bortoleto, G.G.; Borges, S.S.O.; Bueno, M.I.M.S. "X-ray scattering and multivariate analysis for classification of organic samples: A comparative study using Rh tube and synchrotron radiation". *Analytica Chimica Acta*, doi:10.1016/j.aca.2006.11.067, 2007.

Bortoleto, G.G.; Borges, S.S.O.; Bueno, M.I.M.S.; "X-ray scattering and multivariate analysis for classification of organic samples: A comparative study using Rh tube and synchrotron radiation", *Analytica Chimica Acta*, 595 (2007), 38-42.

Bortoleto, G.G.; Pataca, L.C.M.; Bueno, M.I.M.S.; "A new application of X-ray scattering using principal component analysis - classification of vegetable oils". *Analytica Chimica Acta*, v. 539, p. 283-287, 2005.

Bortoleto, G.G.; "Desenvolvimento de métodos analíticos usando espectrometria de raios x e quimiometria", Instituto de Química, Unicamp. Campinas, S.P., 2007, pp. 53-55, Tese (Doutorado).

Bro. R.; "What is in chemometrics for the analytical chemist?"; *Analytica Chimica Acta*, 500, (2003), 185-194.

Broll, N.; "Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis. Theory and Practice of the Fundamental Coefficient Method", *X-Ray Fluorescence Spectrometry*, Vol 15, 271-285 (1986).

Bueno, M.I.M.S.; Castro, M.T.P.O.; Souza, A.M.; Oliveira, E.B.S.; Teixeira, A.P.; " X-Ray Scattering Process and Chemometrics for Differentiating Complex Samples Using Conventional EDXRF Equipment", *Chemometrics Intelligent Laboratory Systems*, 78, 96-102 (2005).

Carneiro, A.E.V.; Nascimento, V.F.; "Análise quantitativa de amostras geológicas utilizando a técnica de fluorescência de raios-X por dispersão de energia", *Sci. Agric. Piracicaba*, 53(1) 94-104, jan./abr, 1996.

Connolly, J.R.; "The Interaction of X-Rays with matter and Radiation Safety - Introduction to X-ray Powder Diffraction", EPSS400-002, Springer, 2005.

Dam, M.; Saraf, D.N.; "Design of neural networks using genetic algorithm for on-line property estimation of crude fractionator products", *Computers and Chemical Engineering*, 30 (2006) 722–729.

Daszykowski, M.; Kaczmarek, K.; Heyden, Y.V.; Walczak, B.; "Robust statistics in data analysis — A review Basic concepts", *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 85 (2007) 203–219.

De Jong, W.K.; *X-ray Spectrom.* 2:151 (1973).

Diallo, M.S.; Cagin, T.; Faulon, J.L.; Goddard, W.A.; "Thermodynamic Properties Of Asphaltenes: A Predictive Approach Based On Computer Assisted Structure Elucidation And Atomistic Simulations", *Developments in Petroleum Science*, 40 B (2000),103-127.

Echard, J.P.; "In situ multi-element analyses by energy-dispersive X-ray fluorescence on varnishes of historical violins", *Spectrochimica Acta Part B*, 59 (2004), 1663– 1667.

Eksperiandova, L.P.; Blank, A. B.; Makarovskaya, Y. N.; "Analysis of waste water by x-ray fluorescence spectrometry"; *X-Ray Spectrometry*, 2002, 31, 259–263.

Ferreira, M.M.C.; Antunes, A. M.; Melgo, M. S.; Volpe, P.L.O.; "Quimiometria I: Calibração multivariada um tutorial", *Química Nova*, 1999, vol.22, no.5, pp 724-731.

Gamal, M.E.; Mohamed, A.M.O.; Zekri, A.Y.; "Effect of asphaltene. carbonate. and clay mineral contents on water cut determination in water–oil emulsions", *Journal of Petroleum Science and Engineering* , 46 (2005) 209– 224.

Geladi, P.; "Chemometrics in spectroscopy. Part 1.Classical Chemometrics", *Spectrochim. Acta Part B*, 2003, 58, 767-782.

Geladi, P.; Kowalski, B. R.; "Partial Least-Squares Regression: A Tutorial". *Anal Chem.Acta*, 185, (1986), 1-17.

Geladi, P.; Sethson, B.; Nyström, J.; Lillhonga, T.; Lestander, T.; Burger, J.; “Review Chemometrics in spectroscopy Part 2. Examples”. *Spectrochimica Acta Part B*, 59, (2004), 1347– 1357.

Gutzeit, J; “Naphthenic acid corrosion in oil refineries”, *Materials Performance*, 16 (10), 24-35, October, 1977.

Han, X.Y; Zhuo, S.J.; Shen, R.X; Wang, P.L.; Ji, A.; “Comparison of the quantitative results corrected by fundamental parameter method and difference calibration specimens in X-ray fluorescence spectrometry”, *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 97, (2006), 68–74.

Haswell, S.J.; Walmsley, A. D.; “Chemometrics: The Issues of Measurement and Modelling”, *Anal Chem. Acta.*, 400, (1999), 399-412.

HOAGLIN, D.C.; MOSTELLER, F.; TUKEY, J.W. *Análise exploratória de dados: técnicas robustas*. Lisboa, Ed. Salamandra, 1992.

Hoskuldsson, A.; “PLS Regression Methods”, *J. Chemometrics*, 2, (1988), 211-228.

Iman, R.L.; “Use of t-statistic as an approximation to the exact to the distribution of the Wilcoxon signed ranks test statistic. *Comm. Statistic.*, 3 :795 – 806, 1974.

IP 143/84 (1989) - Institute of Petroleum - Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products.

ISO 14597:97(E) - International Standard Petroleum products – Determination of vanadium and nickel content – Wavelength-dispersive X-ray fluorescence.

Jenkis, R.; “X-ray fluorescence spectrometry”; 2° e d.. Wiley-Interscience: New York, 1999.

Kallevik, H.; Kvalheim, O.M.; Sjöblom, J.; "Quantitative Determination of Asphaltenes and Resins in Solution by Means of Near-Infrared Spectroscopy. Correlations to Emulsion Stability", *Journal of Colloid and Interface Science*, 225, 494–504 (2000)

Kessler, T.; Hoffmann, P.; Greve, T.; Ortner, H.M.; "Optimization of the identification of chemical compounds by energy-dispersive x-ray fluorescence spectrometry and subsequent multivariate analysis", *X-Ray Spectrometry*, 31, (2002), 383–390.

Lachance, G. R.; "Tutorial Review – Correction procedures using influence coefficients in X-ray fluorescence spectrometry", *Spectrochimica Acta*, Vol 48B, No 3 (1993), 343 – 357.

MacLean, J.D.; Kilpatrick, P.K.; "Comparison of Precipitation and Extrography in the Fractionation of Crude Oil Residua", *Energy & Fuels*, 11, (1997), 570-585.

MacLean, J.D.; Kilpatrick, P.K.; "Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane–Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 196, 23–34, (1997).

Mantler, M.; Schreiner, M.; "X-Ray Fluorescence Spectrometry in Art and Archaeology", *X-Ray Spectrometry*, 29, 3–17 (2000).

Margui, E.; Hidalgo, M.; Queralt, I.; "Multielemental fast analysis of vegetation samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry: Possibilities and drawbacks", *Spectrochimica Acta Part B*, 60, (2005), 1363 – 1372.

Martens, H.; Naes, T.; "Multivariate Calibration". Chichester: John Wiley & Sons, 1993.

Middea, A.; “Estudo da influência do meio solvente sobre o fenômeno de agregação de macromoléculas asfálticas e determinação de sua massa molar”, Universidade Federal do Rio de Janeiro, R.J., Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2006, Dissertação (Mestrado).

Miskolczi, N.; Bartha, L.; Antal, F.; Dudas, C.S.; “Determination of sulphur in liquids obtained by thermal cracking of waste polymers and commercial fuels with different analytical methods”, *Talanta*, 66, (2005), 1264–1271.

Mohamed, R.S.; Ramos, A.C.S.; “Aggregation behavior of two asphaltenic fractions in aromatic solvents”, *Energy & Fuels*, 13, (1999), 323-327.

Mothé, C.G.; Junior, C.S.S.; “Petróleo pesado e ultrapesado - Reservas e produção mundial” *TN Petróleo*, n.57, (2007), 76 – 81.

Nagasawa, H.; Mourikis, S.; Schulke, W.; “X-ray Raman Spectrum of Li, Be and Graphite in High-Resolution Inelastic Synchrontron X-ray Scattering Experiment”, *Journal of The Physical Society of Japan*, Vol.58, No 2, (1989), pp. 710-717.

Olivieri, A.; Klass, N.; Faber, M.; Ferre, J.; Boqué, R.; Kalivas, J. H.; Mark, H.; “Uncertainty Estimation and Figures Of Merit For Multivariate Calibration (IUPAC Technical Report)”, *Pure Appl. Chem.*, Vol. 78, No. 3, pp. 633–661,(2006).

Otto, M.; “Chemometrics – Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry”, Weinheim: Wiley. 1999.

Pataca, L.C.M.; Bortoleto, G.G.; Bueno, M.I.S.; “Determinação de Arsênio em Águas contaminadas usando Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva”; *Quimica Nova*, Vol. 28, No. 4, 579-582, 2005.

Pereira, F.M.V.; Pereira-Filho, E.R.; Bueno, M.I.M.S.; “Development of a methodology for calcium, iron, potassium, magnesium, manganese, and zinc quantification in teas using X-ray spectroscopy and multivariate calibration”. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 54, p. 5723-5730, 2006.

Philips X-ray Wavelengths and Two θ -Tables – Eindhoven – The Netherlands , 1989.

Pinto, A. C. C.; Branco, C. C. M.; Matos, J. S.; Vieira, P. M.; Guedes, S. S.; Junior, C. P.; Coelho, A. C. D.; Ceciliano, M. M.; “Offshore heavy oil in Campos Basin: The Petrobrás experience”, OTC 15283, may 2003.

Piorek, S.; Pasmore, J.R.; “Standardless in-situ analysis of metallic contaminants in natural environment with a PC based high resolution portable x-ray analyzer”, Engineering. Bellingham. Washington, 1985, pp 421-426.

Radke, M.; Willsh, H.; Welte, D.H.; “Preparative Hydrocarbon Group Type Determination by Automated Medium Pressure Liquid Chromatography”, Journal of Chromatography, 349, 439-446, (1985).

Ramos, A.C.S.; “Asfaltenos em petróleos Brasileiros: Agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões”, Faculdade de Engenharia Química, Universidade de Campinas, S.P, 2001, Tese (Doutorado).

Ramos, A.C.S.; Delgado, C.C.; Mohamed, R.S.; “Reversibility and Inhibition of Asphaltene Precipitation in Brazilian Oils”, SPE 38967, 185-189, 1997.

Ramos, A.C.S.; Haraguchi, L.; Nostripe, F.R; Loh, W.; Mohamed, R.S.; “Interfacial and Colloidal Behavior of Asphaltenes Obtained from Brazilian Crude Oil”, Journal of Petroleum Science and Engineering, 32, (2001), 201– 216.

Rousseau, R.; “Review Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis—A tutorial”, Spectrochimica Acta Part B, 61, (2006), 759–777.

Sjöblom, J.; Aske, N.; Auflem, O.B.; Brandal, O.; Havre, T.E.; Saether, A.W.; Johnsen, E.E.; Kallevik, H.; “Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization

techniques and high pressure performance”, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100 –102, (2003), 399–473.

Sjöblom, J; “Emulsions and Emulsion Stability”; *Surfactant Science Series*, Volume 132, Second Edition, (2006), 417-421.

Spiecker, P.M.; Gawrys, K.L.; Kilpatrick, P.K.; “Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 267,(2003), 178-193.

Steffen, S.; Otto, M.; Niewoehner, L.; Barth, M.; Brožek-Mucha, Z.; Biegstraaten, J.; Horváth, R.; “Chemometric classification of gunshot residues based on energy dispersive X-ray microanalysis and inductively coupled plasma analysis with mass-spectrometric detection”. *Spectrochimica Acta Part B*, 62, (2007), 1028–1036.

Sun, N.; “X-Ray Raman Spectroscopy (XRS): Fundamentals And Applications”, *Literature Seminar Advisor: Dr. Shane C. Street*, Disponível em <http://www.bama.ua.edu/~chem/seminars/student_seminars/fall07/f07-papers/sun-sem.pdf > data de acesso 05/02/2007.

Suzuki, T.; “X-Ray Raman Scattering. Experiment I”, *Journal of The Physical Society of Japan*, Vol.22, No 5, (1967).

Suzuki, T.; Nagasawa, H.; “X-Ray Raman Scattering. III. The angular Dependence of the Scattering Intensity”, *Journal of The Physical Society of Japan*, Vol.39, No 6, (1975).

Teófilo, R.F.; Ferreira, M.M.C.; “Quimiometria II: Planilhas eletrônicas para cálculos de planejamentos experimentais. um tutorial”, *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 2, 338-350, (2006).

Thomas, J.E.; “Fundamentos de Engenharia de Petróleo”; Rio de Janeiro, R.J.; *Interciência*, 200 – 207, (2001).

Tissot, B. P.; Welte, D. H.; "Petroleum formation and occurrence", 2.ed. Rev. e aum. Berlin: Springer-Verlag, 1984, 375-423.

Vasquez, D.; Mansoori, G.A.; "Identification and Measurement of Petroleum Precipitates", J. Petrol. Sci. & Engineering, Vol. 26, Nos. 1-4. pp. 49-56. 2000.

Verbi, F.M.; Pereira-Filho, E.R.; Bueno, M.I.M.S.; "Use of X-ray scattering for studies with organic compounds: a case study using paints". Microchimica Acta, v. 150, p. 131-136, 2005.

Wang, Z.; Fingas, M.; Yang, C.; Christensen, J.H.; "Crude Oil and Refined Product Fingerprinting: Principles", Environmental Forensics, (2005), 339-407.

Wikipedia, Disponível em < http://en.wikipedia.org/wiki/X-ray_tube> data de acesso 24/07/2007.

Wold, S.; Esbensen, K.; Geladi, P.; "Principal Component Analysis", Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2, (1987), 37 - 52.

Zachariasen, W.A.; "Theory of X-Ray Diffraction by Crystals". N.Y. Willey. 1945.

Zílio, E. L; Pinto, U.B.; "Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros" Bol. Téc. PETROBRAS. Rio de Janeiro. 45 (1): 21-25. jan./mar. 2002

Prece de Santa Teresa de Calcutá

Que a paz esteja dentro de você.

Que você creia estar exatamente onde você deve estar.

Que você acredite nas infinitas possibilidades que nascem do destino.

Que você usufrua as graças que recebeu e passe adiante o amor que lhe foi dado.

Que você seja feliz sabendo que é um filho de Deus.

Que você deixe a presença de Deus entrar em teu corpo e permita à tua alma a liberdade de cantar, dançar, orgulhar-se e amar.

Ele está, para cada um de nós.