Estudo da Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio e Próximo para Previsão das Propriedades do Petróleo e Emulsão de Petróleo do Tipo Água em Óleo

Gecilaine Henriques de Andrade

Orientador: D.Sc. Marcio Nele

Escola de Química

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Rio de Janeiro

Estudo da Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio e Próximo para Previsão das Propriedades do Petróleo e Emulsão de Petróleo do Tipo Água em Óleo

Gecilaine Henriques de Andrade

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação Em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: D.Sc. Marcio Nele

Rio de Janeiro
2009

Estudo da Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio e Próximo para Previsão das Propriedades do Petróleo e Emulsão de Petróleo do Tipo Água em Óleo.

Gecilaine Henriques de Andrade

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.
Rio de Janeiro, 16 de março de 2009.

_____

Marcio Nele, D. Sc.
(Presidente da Banca)

_____

Peter Seidl, PhD

_____

Paula Fernandes de Aguiar, D. Sc

_____

Silvio Romero de Barros, D. Sc

FICHA CATALOGRÁFICA

Andrade, Gecilaine Henriques
Estudo da Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio e Próximo para Previsão das Propriedades do Petróleo e Emulsão de Petróleo do Tipo Água em Óleo/ Gecilaine Henriques de Andrade. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2009.
xiii p.; 125p.; il.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008. Orientador: Marcio Nele.
1. Petróleo. 2. Emulsões. 3. Infravermelho Médio 4. Infravermelho Próximo 5. Quimiometria. 6. Tese (Mestr. UFRJ/EQ). 7. Nele, Marcio. I. Titulo.

“Só posso compreender um todo se conheço, especificamente, as partes, mas só posso conhecer as partes se conhecer o todo”.

Pascal

DEDICATÓRIA

À Deus
pela oportunidade em estudar nesta Instituição de Ensino,
pela coragem para superar os desafios e o cansaço,
pelo amor incondicional da minha família,
pelo carinho dos amigos nos momentos em que estive triste,
e principalmente por me fortalecer para que eu terminasse esse trabalho
e dessa forma transformar meu sonho em realidade.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Vera Helena Henriques, pelo amor e por ser meu exemplo de luta, garra, sabedoria e superação.

Ao meu pai, Joacyr de Andrade, pelas orações.

Ao meu esposo, Leonardo Cesar de Barros, pelo incentivo, paciência, carinho, companheirismo e amor.

A todos meus amigos por tornarem a minha vida mais colorida.

Aos amigos da Gerência de Química do Cenpes, que direta ou indiretamente, me ajudaram para conclusão desse trabalho.

Aos amigos do CENPES Nei Gonçalves (QM), Ney Robinson Salvi Reis (TS), Paulo Diniz (TPAP) e Alexander Costa (TPAP) pelas amostras de petróleo, conversas e incentivo durante o período de cansaço.

Ao meu amigo, João Batista Vianey da Silva Ramalho que gastou seu precioso tempo para fornecer as amostras de emulsão de petróleo essenciais para elaboração dessa dissertação.

Aos amigos, Herllaine Rangel, Monique Castilho, Ana Gabriela Apolonio, Álvaro João, Ítalo Rigotti, Luiz Sacorague, Monica Teixeira, Claudia Braga e Valdecir do laboratório de Espectroscopia Ótica (CENPES), pela ajuda, carinho e conhecimentos compartilhados.

Ao meu orientador Marcio Nele pela orientação, incentivo e paciência.

Aos professores da Banca Examinadora por aceitar o convite.

Aos professores da UFRJ pelos ensinamentos.

Aos funcionários da secretaria da pós graduação da UFRJ, em especial a Roselle pelos ensinamentos.

À UFRJ que é a Instituição de Ensino que eu escolhi para tornar meu sonho uma realidade.

Ao CENPES/PETROBRAS pelo apoio nas minhas experiências.

SUMÁRIO

RESUMO ..... *i*

ABSTRACT ..... *ii*

LISTA DE TABELAS ..... *iii*

LISTA DE FIGURAS ..... *iv*

LISTA DE GRÁFICOS ..... *viii*

1 INTRODUÇÃO *2*

1.1 Objetivos *8*

1.2Estrutura da dissertação *9*

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA *11*

2.1 PETRÓLEO *11*

2.1.1 Aspectos Gerais *11*

2.1.2 Caracterização do Petróleo *14*

2.1.3 Processamento do Petróleo *15*

2.2 EMULSÂO *18*

2.2.1 Aspectos Gerais *18*

2.1.2 Caracterização de Emulsão de Petróleo *23*

2.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO *24*

2.3.1 Fundamentos Teóricos *24*

2.3.2 Instrumentação *29*

2.3.2.1 Espectrofotômetro com Filtro Óptico Acústico Sintonizável (AOTF) - NIR *29*

2.3.2.2 Espectrofotômetro com Transformada de Fourier(FTIV - NIR/MIR) *30*

2.4 APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA INFRAVERMELHA NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO *31*

2.4.1 Para Amostras de Petróleo *31*

2.4.2 Para Amostras de Emulsão de Petróleo *32*

2.5 APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA NIR NA DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO DE PARTÍCULAS *33*

2.6 CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA *34*

3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS *41*

3.1 AMOSTRAS *41*

3.2 PREPARO DAS AMOSTRAS DE EMULSÃO *42*

a) Grupo I *42*

b) Grupo II *43*

3.3 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO *44*

3.3.1 Amostras de Petróleo *44*

3.3.2 Amostras de Emulsão de Petróleo *44*

3.4 OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO *45*

3.4.1 Infravermelho Médio (MIR) *46*

3.4.2 Infravermelho NIR (NIR) *47*

3.4.2.1 Espectro NIR no Espectrofotômetro com Transformada de Fourier (FTIV) *47*

3.4.2.2 Espectro NIR no Espectrofotômetro com Filtro Óptico Acústico Sintonizável (AOTF) *48*

3.5 METODOLOGIA COMPUTACIONAL *50*

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO *52*

4.1 AMOSTRAS DE PETRÓLEO *52*

4.1.1 Resultados de Caracterização *52*

4.1.2 Obtenção dos Espectros no Infravermelho *53*

4.1.2.1 Espectro no Infravermelho MIR – Célula de ATR *53*

4.1.2.2 Espectro no Infravermelho NIR – Sonda de DR *56*

4.1.3 Desenvolvimento do Modelo de Calibração *60*

4.1.3.1 Modelos de Calibração no MIR – Célula de ATR *62*

a) Densidade °API *62*

b) % de água *63*

c) % de Saturados *66*

d) % de Aromáticos *67*

e) % de Resinas *68*

f) % de Asfaltenos *69*

g) Resumo dos Modelos Obtidos no MIR *71*

4.1.3.2 Modelos de Calibração no NIR – Sonda de DR *72*

4.2 AMOSTRAS DE EMULSÃO DE PETRÓLEO DO TIPO ÁGUA EM ÓLEO *73*

4.2.1 Resultados de Caracterização *74*

4.2.2 Obtenção dos Espectros no Infravermelho *78*

4.2.2.1 Espectro no Infravermelho MIR – Célula de ATR *79*

4.2.2.2 Espectro no Infravermelho NIR – Sonda de Transmissão *80*

4.2.2.3 Espectro no Infravermelho NIR – Sonda de DR *81*

4.2.3 Desenvolvimento do Modelo de Calibração *83*

4.2.3.1 Modelos de Calibração no MIR – Célula de ATR *84*

a) % de água *84*

b) D(0.1) *86*

c) D(0.5) *87*

d) D(0.9) *89*

e) D(3.2) *90*

f) D(4.3) *92*

g) Resumo dos Modelos Obtidos no MIR *93*

4.2.3.2 Modelos de Calibração no NIR – Sonda de DR *94*

a) % de água *94*

b) D(0.1) *96*

c) D(0.5) *98*

d) D(0.9) *99*

e) D(3.2) *101*

f) D(4.3) *102*

g) Resumo dos Modelos Obtidos no NIR *103*

4.2.3.3 Resumo dos Modelos de Calibração obtidos no MIR e NIR *104*

4.2.3.4 Estimativa dos Valores das Amostras de Emulsão de Petróleo do Tipo Água em Óleo a partir dos Modelos Desenvolvidos com Amostras de Petróleo *106*

5 CONCLUSÃO *112*

5.1 SUGESTÕES *114*

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS *116*

RESUMO

Neste trabalho a espectroscopia na região do infravermelho associada à calibração multivariada através do método de regressão por mínimos quadrados parciais (*Partial Least Squares - PLSR, em inglês*) foi estudada para prever propriedades do petróleo e de emulsão de petróleo do tipo água em óleo. Os espectros foram obtidos em duas regiões do infravermelho, médio (MIR) através da célula de reflectância total atenuada (ATR) e no próximo (NIR), através das sondas de reflectância difusa (DR) e transmissão.

Na primeira etapa do trabalho foi avaliado o potencial das regiões MIR e NIR para desenvolver modelos de calibração das seguintes propriedades: densidade °API, % m/m de água e % m/m de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) em amostras de petróleo.

Na segunda fase do trabalho, as duas regiões espectroscópicas foram utilizadas no desenvolvimento de modelos de calibração para prever a distribuição do tamanho de gota (DTG) e % m/m de água.

Na terceira etapa, os modelos de calibração desenvolvidos a partir das amostras de petróleo foram avaliados para estimar as propriedades densidade °API, % m/m de água e SARA em amostras de emulsão de petróleo.

Os resultados obtidos na modelagem para as amostras de petróleo por MIR-ATR apresentaram correlação superior a 0.97 para as propriedades densidade °API, % m/m de água e % m/m de saturados, aromáticos e resinas. A correlação para % m/m de asfaltenos foi de 0.89. Por outro lado, os resultados obtidos através da espectroscopia NIR-DR demonstraram que a técnica não apresentou correlação satisfatória para as amostras de petróleo.

A espectroscopia MIR-ATR e NIR-DR apresentou excelentes resultados para análise de % m/m de água e DTG nas emulsões de petróleo do tipo água em óleo utilizadas nesse estudo. No entanto o MIR apresentou melhores resultados para o monitoramento do % m/m de água em concentrações até 12%. Para essas amostras também não foi possível obter espectros no NIR através da sonda de transmissão.

Os modelos desenvolvidos no MIR para petróleo indicaram potencial para estimar as propriedades °API, % m/m de água e SARA em amostras de emulsão.

ABSTRACT

In this work, the infrared spectroscopy associated with multivariate calibration by the method of Partial Least Squares - *PLSR* was studied to predict properties of oil and oil emulsion type water in oil. The spectra were obtained in two regions of infrared, middle (MIR) by attenuated total reflectance cell (ATR) and near (NIR), through probes of diffuse reflectance (DR) and transmission.

In the first stage of work it was evaluated the potential of MIR and NIR regions to develop calibration models for the following properties: ° API density, wt% of water and wt % of saturated, aromatic, resins and asphaltenes (SARA) in samples of oil.

In the second phase of work, both spectroscopic regions were used to develop calibration models to predict the size distribution of the drop (DTG) and wt % water.

In the third step, the calibration models developed from samples of oil were evaluated to estimate the properties ° API density, wt % of water and SARA in samples of emulsion oil.

The results obtained in modeling for the oil samples by MIR-ATR showed correlation exceeding 0.97 for the properties ° API density, wt % of water and wt % of saturated, aromatics and resins. The correlation to wt % of asphalt was 0.89. Furthermore, results from the NIR-DR spectroscopy showed that the technique was not satisfactory for samples of oil.

The MIR-ATR spectroscopy and NIR-DR showed excellent results for analysis of the wt % of water and DTG in oil emulsions type water in oil used in this study. However, the MIR showed better results for the monitoring of wt % of water at concentrations up to 12%. For these samples it was not possible to obtain spectra in the NIR transmission through the probe.

The models developed in the MIR for oil showed potential for estimating the properties ° API, wt % of water and SARA in samples of emulsion.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Classificação do petróleo utilizado na PETROBRAS 14

Tabela 2 Propriedades dos petróleos utilizados..... 42

Tabela 3 Resultados das análises realizadas pelas normas ASTM..... 52

Tabela 4 Resultado da análise de SARA nas amostras de petróleos. 53

Tabela 5 Resumo dos modelo de regressão por PLS para as amostras de petróleo. 72

Tabela 6 Resultado das análises de emulsão do Grupo I de calibração..... 75

Tabela 7 Resultado das análises de emulsão do petróleo 1 do Grupo II de calibração. 76

Tabela 8 Resultado das análises de emulsão do petróleo 2 do Grupo II de calibração. 77

Tabela 9 Resultado das análises de emulsão do petróleo 3 do Grupo II de calibração. 78

Tabela 10 Resumo dos modelos de regressão obtidos por PLS e MIR-ATR para amostras de emulsão de petróleo do tipo água em óleo 94

Tabela 11 Resumo dos modelos de regressão obtidos por PLS e NIR-DR para amostras de emulsão de petróleo do tipo água em óleo. 104

Tabela 12 Resumo dos resultados dos modelos obtidos por PLS. 105

Tabela 13 Resultado dos modelos de calibração. 107

Tabela 14 Resultado dos modelos de calibração. 108

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Possíveis estruturas dos ácidos naftênicos 12

Figura 2 Representação da micela de asfaltenos-resinas 13

Figura 3 Esquema de um reservatório típico de petróleo 15

Figura 4 Formação de emulsão do tipo água em óleo 16

Figura 5 Tipos de emulsões: a) óleo em água (O/A); b) água em óleo (A/O). 19

Figura 6 Imagem de uma emulsão de petróleo do tipo água-em-óleo por microscopia 19

Figura 7 Representação de uma gota de água estabilizada por surfactantes e partículas em uma emulsão do tipo água em óleo 20

Figura 8 Representação de uma molécula de surfactante 20

Figura 9 Mecanismo de estabilização da emulsão por moléculas de asfaltenos 21

Figura 10 Fórmula de uma típica molécula de desemulsificante. EO=óxido de etileno e PO=óxido de propileno 23

Figura 11 Representação do espectro eletromagnético 24

Figura 12 Tipos de vibrações moleculares 25

Figura 13 Representação da técnica de transmissão por infravermelho 27

Figura 14 Representação da técnica de reflexão especular 28

Figura 15 Representação da técnica de reflexão difusa 28

Figura 16 Representação de um cristal de ATR 29

Figura 17 Representação de um Filtro Óptico Acústico Sintonizável 30

Figura 18 Esquema ilustrativo do sistema FT-IR 30

Figura 19 Organização dos dados para a calibração multivariada 37

Figura 20 Representação de um modelo de calibração 36

Figura 21 Homogeneizador Polytron PT 3100 43

Figura 22 Princípio de determinação da distribuição do tamanho de partículas por difração a laser 45

Figura 23 Espectrofotômetro (FTIV - NIR/MIR) NEXUS 670 com acessório para ATR ... 46

Figura 24 Célula de ATR com amostra de petróleo 47

Figura 25 (a) - Sonda de transmissão e detalhe do caminho ótico de 0,5 mm e (b) sonda

imersa em frasco com amostra de petróleo 48

Figura 26 Espectrofotômetro e a sonda de reflectância difusa 49

Figura 27 Sonda de reflectância difusa 49

Figura 28 Esquema das leituras das amostras de petróleo 53

Figura 29 Perfil dos espectros das amostras de petróleo obtidos na célula de ATR-FTIV ... 54

Figura 30 Comparação entre os espectros obtidos para as amostras de petróleo classificadas como médio (P8), pesado (P7), extrapesado (P4) e asfáltico (P6) 56

Figura 31 Perfil dos espectros das amostras de petróleo obtidos posicionando a sonda no fundo do frasco 57

Figura 32 Perfil dos espectros das amostras de petróleo obtidos posicionando a sonda no meio do frasco 57

Figura 33 Perfil dos espectros das amostras de petróleo obtidos posicionando a sonda na superfície do frasco 58

Figura 34 Perfil dos espectros das amostras de petróleo obtidos com diferentes tempos de leitura 59

Figura 35 Perfil dos espectros das amostras de petróleo obtidos por sonda de reflectância difusa 60

Figura 36 Modelo de regressão por PLS para densidade °API das amostras de petróleo 64

Figura 37 Modelo 1 de regressão por PLS para % m/m de água das amostras de petróleo .. 65

Figura 38 Modelo 2 de regressão por PLS para % m/m de água das amostras de petróleo .. 65

Figura 39

Figura 40 Modelo de regressão por PLS para % de saturados nas amostras de petróleo 67

Figura 41 Modelo de regressão por PLS para % aromáticos nas amostras de petróleo 68

Figura 42 Modelo 1 de regressão por PLS para % resinas nas amostras de petróleo 69

Figura 43 Modelo 2 de regressão por PLS para % resinas nas amostras de petróleo 69

Figura 44 Modelo 1 de regressão por PLS para % asfaltenos nas amostras de petróleo 70

Figura 45 Modelo 2 de regressão por PLS para % asfaltenos nas amostras de petróleo 71

Figura 46 Modelo de regressão por PLS para % m/m de água nas amostras de petróleo 73

Figura 47 Emulsões do tipo água em óleo com 40% de água; a) taxa de cisalhamento 1500 rpm; b) taxa de cisalhamento 8000 rpm; c) taxa de cisalhamento 15000 rpm 74

Figura 48 Esquema das leituras das emulsões de petróleo do tipo água em óleo 79

Figura 49 Perfil dos espectros das amostras de emulsão de petróleo obtidos na célula de ATR -FTIV 80

Figura 50 Perfil dos espectros das amostras de emulsão do petróleo 1 obtidos através da sonda de transmissão. P1 0.04 % de água; P1 2a 3.28 % de água (1500 rpm); P1 2b 3.31 % de água (8000 rpm) e P1 2c 3.09 % de água (15000 rpm) 81

Figura 51 Perfil dos espectros das amostras de emulsão de petróleo 2 obtidos através da sonda de transmissão. P2 0.45 % de água; P2 2a 1.9 % de água (1500 rpm) e P2 2b 2.58 % de água (8000 rpm) 81

Figura 52 Perfil dos espectros das amostras de emulsão de petróleo obtidos na sonda de DR no NIR 83

Figura 53 Modelo 1 de regressão por PLS para concentrações de 0 a 60 % m/m de água ... 85

Figura 54 Modelo 2 de regressão por PLS para concentrações até 12 % m/m de água 85

Figura 55 Modelo 3 de regressão por PLS para concentrações acima de 12 % m/m de água 86

Figura 56 Modelo de regressão por PLS para D (0.1) - I 87

Figura 57 Modelo de regressão por PLS para D (0.1) - II 87

Figura 58 Modelo de regressão por PLS para D (0.5) faixa total 88

Figura 59 Modelo de regressão por PLS para D (0.5) até 10 µm 88

Figura 60 Modelo de regressão por PLS para D (0.9) faixa total 88

Figura 61 Modelo de regressão por PLS para D (0.9) até 10 µm 90

Figura 62 Modelo de regressão por PLS para D(3.2) faixa total 91

Figura 63 Modelo de regressão por PLS para D (3.2) faixa até 3.5 µm 92

Figura 64 Modelo de regressão por PLS para D(4.3) faixa até 10 µm 93

Figura 65 Modelo de regressão por PLS para % m/m de água faixa total 95

Figura 66 Modelo de regressão por PLS até 12 % m/m de água 96

Figura 67 Modelo de regressão por PLS acima de 12 % m/m de água 96

Figura 68 Modelo de regressão por PLS para D (0.1) até 10 µm 97

Figura 69 Modelo de regressão por PLS para D (0.5) faixa total 98

Figura 70 Modelo de regressão por PLS para D (0.5) até 10 µm 99

Figura 71 Modelo de regressão por PLS para D (0.9) faixa total 100

Figura 72 Modelo de regressão por PLS para D (0.9) até 10 µm 100

Figura 73 Modelo de regressão por PLS para D (3.2) faixa total.....101
Figura 74 Modelo de regressão por PLS para D (3.2) faixa até 3.5 µm.....102
Figura 75 Modelo de regressão por PLS para D (4.3) faixa total.....103
Figura 76 Modelo de regressão por PLS para D (4.3) faixa até 10 µm.....103

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 Evolução das Reservas Provadas de Petróleo no Brasil e nas Américas Central e do Sul 2

Gráfico 2 Poços produtores de petróleo e gás natural 3

Gráfico 3 Produção de petróleo, por localização (terra e mar) 4

Gráfico 4 Produção de Petróleo no Brasil em m^3 separado por classificação do petróleo no ano de 2007 5

Gráfico 5 Preço do petróleo em US$/barris 5

Gráfico 6 Custo de extração do petróleo em US$/barris 6

Gráfico 7 Carga processada nas refinarias brasileiras 6

Gráfico 8 Absorbância no comprimento de onda de 1410 nm 59

Gráfico 9 Coeficientes de regressão 62

Gráfico 10 Gráfico de influência 64

Gráfico 11 Absorbância no comprimento de onda de 1410 nm para emulsão de petróleo ... 82

Gráfico 12 Regressão por PLS para D (3.2) faixa total 91

Gráfico 13 Gráfico de influência 91

Gráfico 14 Modelo de regressão por PLS para D (4.3) faixa total 92

Gráfico 15 Modelo de regressão por PLS para D (0.1) 97

Gráfico 16 Comparação dos modelos de calibração obtidos no MIR e NIR 106

Gráfico 17 Comparação dos valores medidos e previstos no MIR para °API 108

Gráfico 18 Comparação dos valores medidos e previstos no MIR para % de água 109

Gráfico 20 Comparação dos valores medidos e previstos no MIR para % de Saturados 109

Gráfico 21 Comparação dos valores medidos e previstos no MIR para % de Aromáticos . 110

Gráfico 22 Comparação dos valores medidos e previstos no MIR para % de Resinas 110

Gráfico 23 Comparação dos valores medidos e previstos no MIR para % de Asfaltenos .. 110

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1 – INTRODUÇÃO

O petróleo é um elemento de extrema importância para o mundo, pois dele são extraídas matérias-primas que irão atender diversos setores da indústria (Revista TN petróleo, 2002). Sua composição varia devido à origem, idade do reservatório e profundidade da extração do poço (SPEIGHT, 2001 *apud* PARISOTTO, 2007). No Brasil, em particular, o petróleo é obtido de campos que produzem, predominantemente, petróleo pesado (FALLA, 2006).

Conforme demonstrado no gráfico da Figura 1, tendo como base o ano de 1998, o percentual das reservas provadas de petróleo nacional apresentaram crescimento expressivo na última década quando comparado com o crescimento das reservas de outros países no mesmo período.

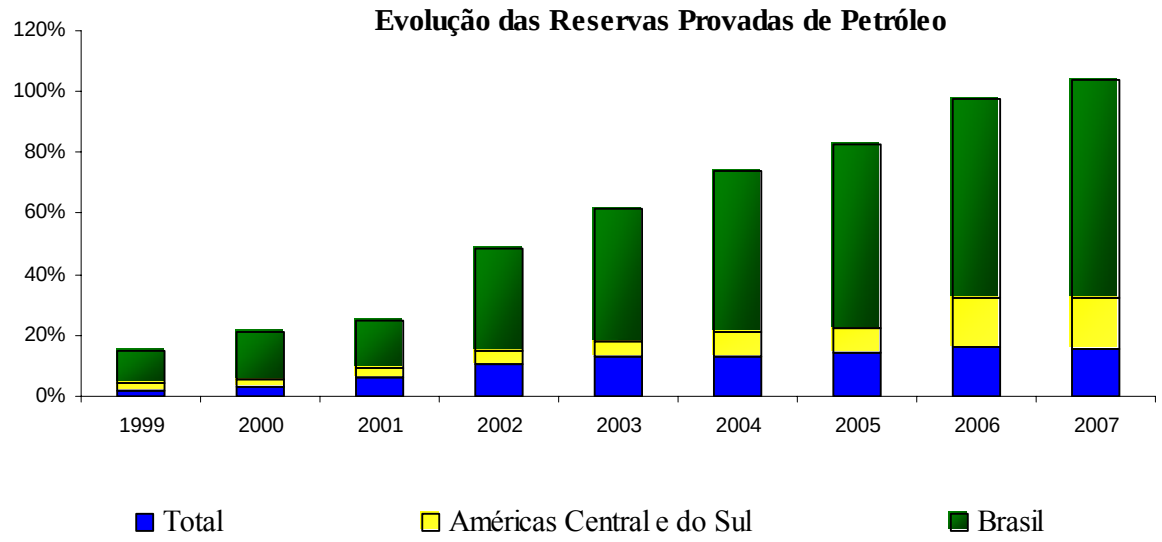


Figura 1 – Evolução das Reservas Provadas de Petróleo
no Brasil e nas Américas Central e do Sul. (Fonte: ANP, 2008).

O crescimento da produção brasileira se deu por conta do aumento dos investimentos realizados na pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias para exploração em águas profundas e ultraprofundas (Revista TN petróleo, 2002), apesar de possuirmos uma quantidade de poços em terra muito superior aos poços no mar. O gráfico da Figura 2 apresenta o total de poços produtores de petróleo e de gás natural, por localização (terra e mar) de 1998 a 2007.

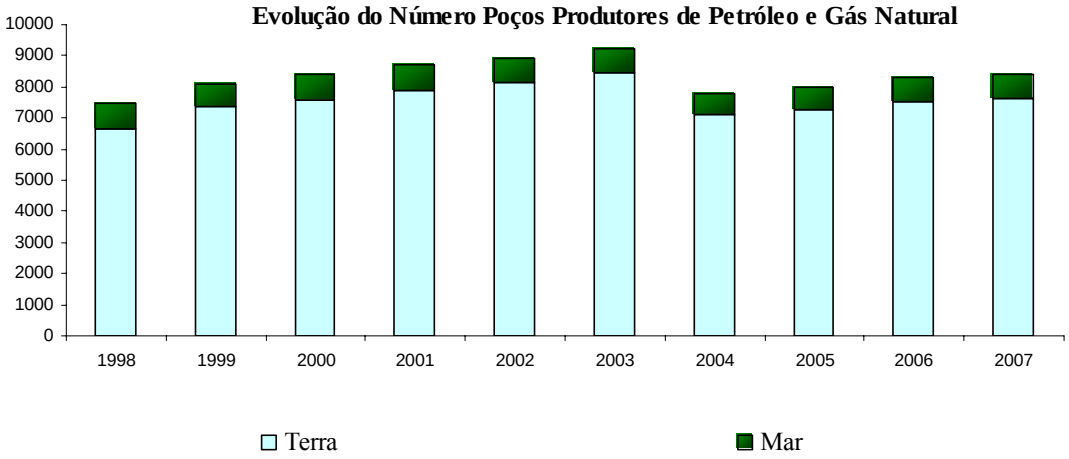


Figura 2 – Números de Poços Produtores de Petróleo e Gás Natural por Localização (terra e mar) de 1998 a 2007 no Brasil (Fonte: ANP, 2008).

O conhecimento da composição do petróleo é feito através das análises de caracterização química e físico-química. Entre outros propósitos, essas análises têm como finalidade auxiliar na identificação do potencial de produção de um poço, identificar a capacidade do percentual de produção dos derivados, avaliar a qualidade do petróleo e derivados, bem como propor ajustes das condições do processo de produção e refino (BUENO, 2004; Revista TN petróleo, 2002).

O processo de produção do petróleo normalmente é acompanhado da co-produção de água (SJÖBLOM et al., 2003). Devido à intensa agitação e cisalhamento, pode ocorrer o aparecimento de um sistema disperso estável formado por diminutas gotas de água dispersas no petróleo, conhecido como emulsão do tipo água em óleo (RAMALHO et al., 2006). A presença de água emulsionada torna ainda mais complexo o procedimento de caracterização do petróleo. Isto porque, é necessário desidratá-lo antes de usar determinadas técnicas analíticas (GUIMARÃES & PINTO, 2007).

No Brasil, onde a produção de petróleo é predominantemente no mar, ou seja, *offshore* (Figura 3), a presença das emulsões do tipo água-em-óleo é mais freqüente, tornando o processo de caracterização do petróleo mais complexo, e conseqüentemente demandando um tempo maior para a sua caracterização.

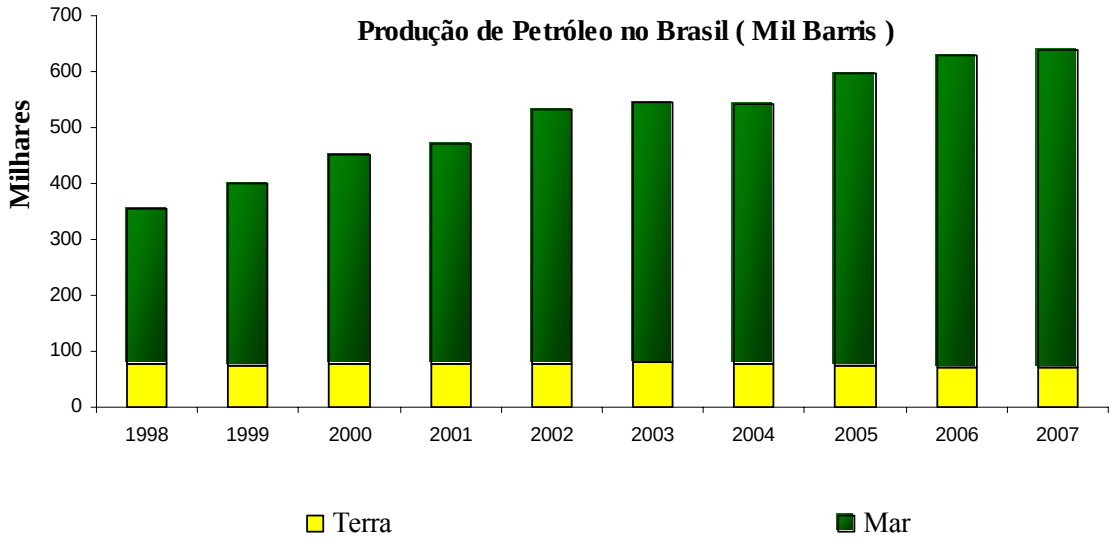


Figura 3 – Produção de petróleo, por localização (terra e mar) (Fonte: ANP, 2008).

Uma das análises mais importantes de caracterização é a densidade °API (*do inglês American Petroleum Institute),* através da qual o petróleo é classificado em extraleve, leve, médio, pesado, extrapesado e asfáltico (GUIMARÃES & PINTO, 2007). Conforme pode ser observado na Figura 4, os petróleos nacionais classificados como médio (16%), pesado (62%) e extrapesado (12%) somaram 90% da produção no Brasil em 2007. O petróleo pesado é mais viscoso que o petróleo leve e tem baixa mobilidade nos reservatórios, o que dificulta sua extração, bem como seu processamento (SPEIGHT, 2001 *apud* PARISOTTO, 2007). A ocorrência de petróleos pesado e extrapesado, aponta para a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias, pois a produção de água para esses acontece muito mais rápida quando comparado com petróleos convencionais (FARAH, 2002; GUIMARÃES & PINTO, 2007).

A presença de água em petróleos pesados e extrapesados torna cada vez mais difícil sua separação (BRASIL, 2002), sendo indesejada, pois favorece a formação de emulsão, onerando os custos de produção, transporte e refino, além de apresentar sais dissolvidos que provocam corrosão nas linhas de escoamento e queda de qualidade do petróleo produzido (RAMALHO et al., 2006).

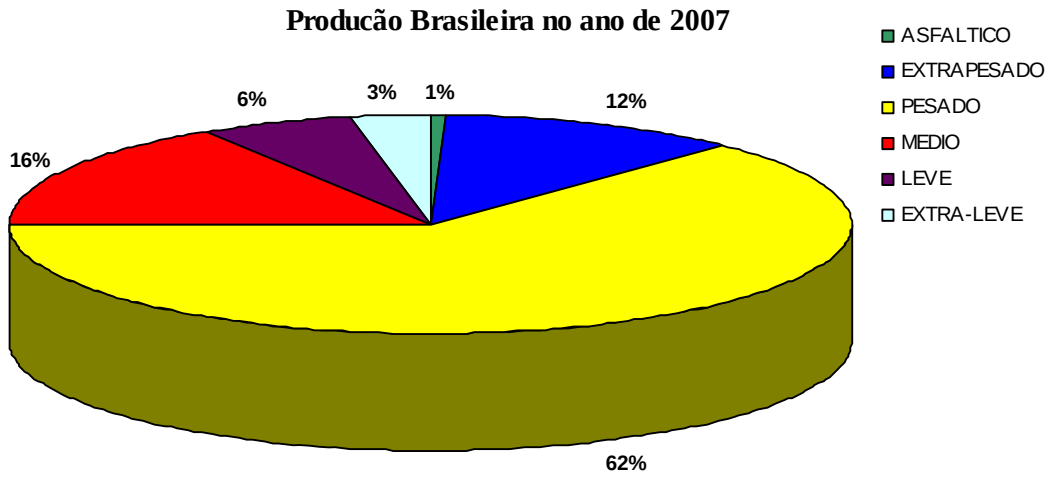


Figura 4 – Produção de Petróleo no Brasil em m^3 separado por classificação do petróleo no ano de 2007 (Fonte: ANP, 2008).

Durante a última década, observamos um crescimento acentuado do preço do barril de petróleo[1,2] no mercado internacional conforme demonstrado na Figura 5. Com esse patamar de preços, considerando os elevados custos de exploração (Figura 6), os investimentos em pesquisa e desenvolvimento (P&D) são incentivados como forma de buscar o máximo aproveitamento do petróleo extraído. Cabe ressaltar, segundo dados do IPEA de 2009, que o preço do petróleo seguiu a tendência de crescimento observada no gráfico da Figura 5 até julho de 2008. Nesse mês o barril do petróleo fechou em US$ 132,55 e a partir desse mês, ocorreu queda no preço do barril do petróleo chegando a US$ 41,53.

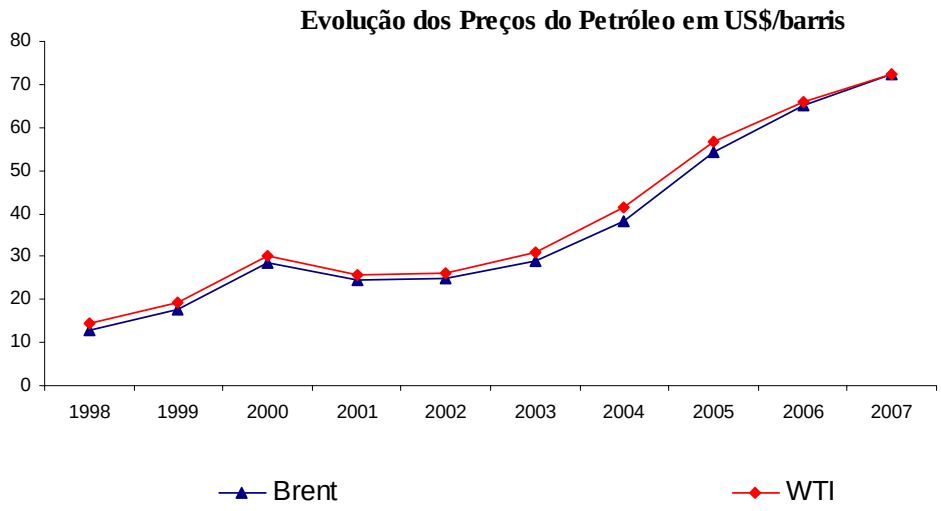


Figura 5 – Evolução do Preço do petróleo em US$/barris (Fonte: ANP, 2008).

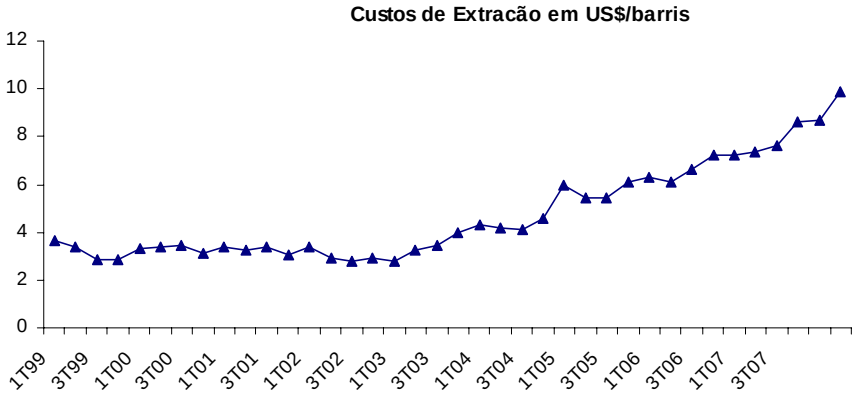
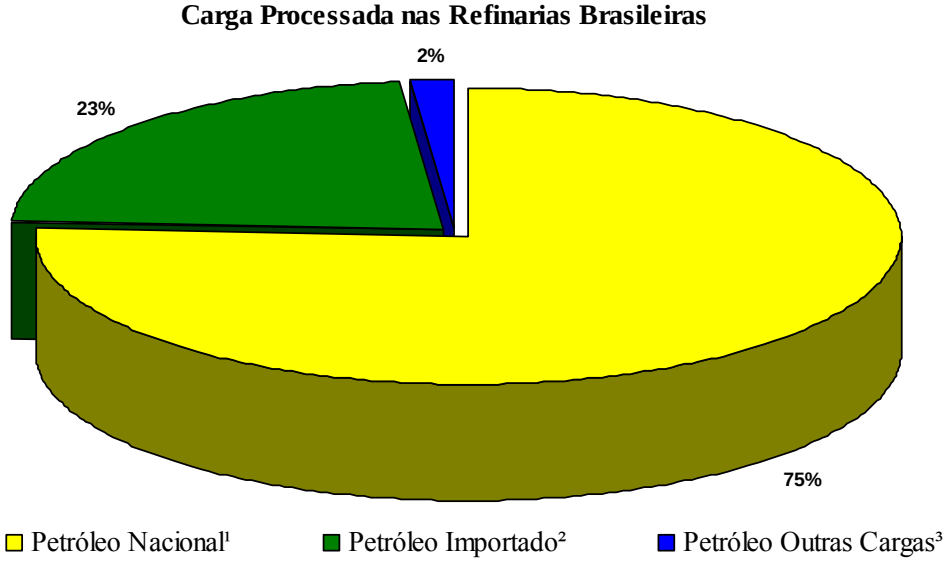


Figura 6 – Evolução do custo de extração do petróleo em US$/barris
do primeiro trimestre de 1999 até segundo trimestre de 2008 (Fonte: Petrobras, 2007).

Observa-se que são realizados investimentos em diferentes áreas da indústria de petróleo e pesquisa para o desenvolvimento de novas tecnologias com o objetivo de aprimorar e tornar mais ágil o processo de exploração e produção do petróleo e seus derivados. No entanto, nas refinarias e plataformas a maioria das propriedades do petróleo e de seus derivados são analisadas por métodos convencionais, que geralmente consomem muito tempo.

[1] Brent é o petróleo produzido no Mar do Norte. É referência no mercado Europeu.
[2] WTI = West Texas Intermediate é o petróleo produzido no Texas (Estados Unidos da América).

Conforme observado na Figura 7, 75% da carga de petróleo processada nas refinarias brasileiras tem origem na produção nacional. Considerando que a produção de petróleo no Brasil está concentrada no mar, a busca de novas metodologias que contribuam para o aprimoramento do processo de caracterização do petróleo se mostra de extrema importância.



¹Petróleo, condensado e C5+. ²Petróleo e condensado. ³Resíduos de petróleo, resíduos de terminais e resíduos de derivados.

Figura 7 – Carga processada nas refinarias brasileiras (Fonte: PETROBRAS, 2007).

Nesse contexto, a espectroscopia na região do infravermelho foi escolhida por apresentar possibilidade de análise sem preparação prévia da amostra; rapidez na obtenção dos espectros; propiciar agilidade nos cálculos e apresentação dos resultados; ser um método não destrutivo, permitindo o uso posterior da amostra para outros ensaios ou para ser guardada como testemunha; e finalmente a possibilidade do desenvolvimento de aplicações em linha através de analisadores de processo (PASQUINI, 2003 *apud* BUENO, 2004). A técnica também apresenta grande potencial para aplicação dos conceitos da química verde (LIMA et al., 2008). É considerada uma técnica limpa que não gera resíduos perigosos de difícil descarte ou tratamento (SIESLER et al., 2002 *apud* BUENO, 2004).

Na indústria do petróleo, muitos trabalhos utilizando a espectroscopia na região do infravermelho como uma ferramenta para determinar propriedades físico-químicas do petróleo, derivados e emulsões, têm sido publicados. No entanto, os estudos precedentes deixaram em aberto a possibilidade do uso da técnica do infravermelho para monitorar, de forma rápida, as propriedades das amostras de emulsão de petróleo sem que essas sofressem nenhum tratamento prévio.

Nesse estudo buscou-se a utilização do infravermelho médio (MIR) através da célula de reflectância total atenuada (ATR), e do infravermelho próximo (NIR) através das sondas de reflectância difusa (DR) e de transmissão associado à técnica de calibração multivariada pelo método de regressão dos mínimos quadrados parciais (*Partial Least Squares Regression - PLSR*, em inglês) como fonte alternativa no estudo da previsão das propriedades de petróleo e de emulsão de petróleo do tipo água em óleo, sem nenhum tratamento prévio das amostras, visando à otimização geral dos processos nas plataformas e refinarias.

1.1 – OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo estudar a aplicação da espectroscopia no infravermelho médio (MIR) através da célula de reflectância total atenuada (ATR), e no infravermelho próximo (NIR) através das sondas de reflectância difusa (DR) e transmissão, aliada à técnica de calibração multivariada pelo modelo de regressão dos mínimos quadrados parciais (*PLSR*, *em inglês*) para caracterizar petróleo e emulsões de petróleo do tipo água em óleo.

Os objetivos específicos foram:

1 – Estudar o potencial das regiões MIR e NIR para desenvolver modelos de calibração das seguintes propriedades: densidade °API, % m/m de água e % m/m de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) em amostras de petróleo.

2 – Construir modelos de calibração para estimar %m/m de água e distribuição do tamanho de gota (DTG) em amostras de emulsão de petróleo do tipo água em óleo contendo até 40% m/m de água a partir dos espectros obtidos por MIR e NIR.

3 – Avaliar o potencial dos modelos de calibração obtidos na etapa 1, construídos a partir das amostras de petróleo, para inferir as propriedades densidade °API e %m/m de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) em amostras de emulsão de petróleo do tipo água em óleo.

1.2 – ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

A apresentação deste trabalho esta organizada em seis capítulos contando com esta introdução.

- Capítulo II: Revisão bibliográfica sobre os temas abordados nesse trabalho: principais características do petróleo, emulsão de petróleo, espectroscopia na região do infravermelho e quimiometria.

- Capítulo III: Descrição sobre os materiais, métodos e condições experimentais utilizadas neste trabalho.

- Capítulo IV: Exposição dos resultados obtidos através da espectroscopia na região do infravermelho bem como discussão dos mesmos.

- Capítulo V: Considerações finais sobre o potencial da técnica de espectroscopia na região do infravermelho para previsão das propriedades em amostras de petróleo e em emulsão de petróleo. Além disso, são apresentadas algumas sugestões de pesquisa para trabalhos futuros.

- Capítulo VI: Referências bibliográficas.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O objetivo deste capítulo é apresentar uma revisão da literatura acerca dos assuntos relacionados aos temas abordados na dissertação.

2.1 – PETRÓLEO

2.1.1 – Aspectos Gerais

O petróleo, do latim *pedra* (pedra) e *oleum* (óleo), no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro (THOMAS, 2004). É uma mistura complexa de compostos formados em sua maioria por átomos de carbono e hidrogênio, chamados de hidrocarbonetos e outros átomos como oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais (vanádio, níquel, ferro e cobre). Os hidrocarbonetos vão desde moléculas bem simples, com poucos átomos, até moléculas complexas de alto peso molecular. (GUIMARÃES & PINTO, 2007).

De acordo com a sua estrutura, os hidrocarbonetos presentes no petróleo, são classificados em saturados, insaturados e aromáticos. Os hidrocarbonetos saturados, também denominados de alcanos ou parafínicos, são aqueles cujos átomos de carbono são unidos somente por ligações simples ao maior número possível de átomos de hidrogênio, constituído de cadeias lineares (parafínicos normais), ramificadas (*iso-parafínicos*) ou cíclicos (naftênicos). Os hidrocarbonetos insaturados, também denominados de olefinas, apresentam pelo menos uma dupla ou tripla ligação carbono-carbono, enquanto que os hidrocarbonetos aromáticos, também chamados de arenos, apresentam um anel de benzeno em sua estrutura (THOMAS, 2004).

O petróleo contém apreciável quantidade de constituintes que são separados como não hidrocarbonetos. Estes constituintes, considerados como impurezas, possuem elementos como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais que podem aparecer em toda faixa de destilação do petróleo, mas tendem a se concentrar nas frações mais pesadas (THOMAS, 2004).

Os compostos sulfurados ocorrem no petróleo como mercaptans, sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados. Esses compostos são indesejáveis, uma vez que aumentam a polaridade dos óleos contribuindo para estabilizar as emulsões. Também são responsáveis pela corrosividade dos produtos, contaminam catalisadores, conferem cor e

cheiro nos produtos finais, são tóxicos e produzem SO_2 e SO_3 por combustão, os quais formam ácido sulfuroso (H_2SO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) em meio aquoso (GUIMARÃES & PINTO, 2007).

Os compostos nitrogenados apresentam-se praticamente na forma orgânica e são termicamente estáveis. Aparecem nas formas de piridinas, quinolinas, pirróis, indóis, porfirinas e compostos policíclicos com enxofre, oxigênio e metais. Esses compostos aumentam a capacidade do petróleo de reter água na forma de emulsão e dificultam o processo de separação da água. Além disso, durante o refino tornam instáveis os produtos finais, propiciando a formação de gomas e alterando a coloração, além de serem também responsáveis pela contaminação dos catalisadores (THOMAS, 2004).

Os compostos oxigenados aparecem como ácidos carboxílicos, fenóis, cresóis, ésteres, amidas, cetonas e benzofuranos e tendem a se concentrar nas frações mais pesadas. São responsáveis pela acidez e coloração (ácidos naftênicos), odor (fenóis), formação de gomas e corrosividade das frações do petróleo (TOMCZYK & WINANS, 2001; THOMAS, 2004). De modo geral, na indústria do petróleo, todos os ácidos orgâncios são chamados genericamente de ácidos naftênicos (NA) (GUIMARÃES & PINTO, 2007). Os NA mais comuns são os ácidos monocarboxílicos com a carboxila ligada uma cadeia alicíclica contendo um ou mais cicloalcanos geminados. A carboxila pode estar ligada diretamente à estrutura naftênica, ou estar separada por um determinado número de unidades $–CH_2–$. A Figura 8 apresenta algumas possíveis estruturas dos ácidos naftênicos (ALBUQUERQUE et al, 2005).

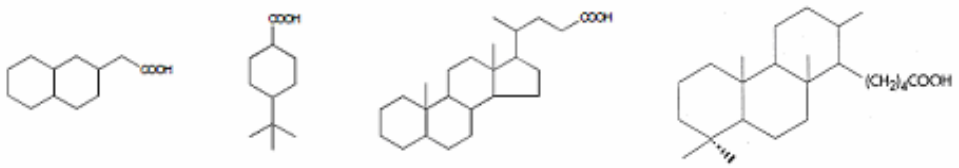


Figura 8 – Possíveis estruturas dos ácidos naftênicos (ALBUQUERQUE et al, 2005; LEE, 1999).

Os metais que podem ocorrer no petróleo são: ferro, zinco, cobre, chumbo, molibidênio, cobalto, arsênio, manganês, cromo, sódio e com maior incidência o níquel e o vanádio. Os compostos metálicos apresentam-se na forma de sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo (removidos através do processo de dessalgação) e na forma de compostos organometálicos complexos, que tendem a se concentrar nas frações mais pesadas e contaminar os catalisadores. Além disso, a presença do sódio em combustíveis para

fornos reduz o ponto de fusão dos tijolos refratários e o vanádio nos gases de combustão pode atacar os tubos de exaustão (THOMAS, 2004).

As resinas e os asfaltenos são moléculas grandes, com alta relação carbono/hidrogênio e presença de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais. Cada molécula é constituída de 3 ou mais anéis aromáticos com cadeia lateral alifática formando agregados micelares. As estruturas básicas das resinas e asfaltenos são semelhantes, mas existem diferenças importantes. Os asfaltenos puros são sólidos escuros e não-voláteis, insolúveis em alcanos e solúveis em tolueno. Por outro lado, as resinas puras são líquidos pesados ou sólidos pastosos e as de alto peso molecular são avermelhadas, enquanto as mais leves são menos coloridas. São mais polares e apresentam volatilidade semelhante à de um hidrocarboneto do mesmo tamanho (AL-SAHHAF et al., 2002; SJÖBLOM et al., 2003; THOMAS, 2004; GUIMARÃES & PINTO, 2007).

De modo geral, os asfaltenos não estão dissolvidos no petróleo e sim dispersos na forma coloidal estabilizada por resinas, também naturais do óleo, que são facilmente solúveis (Figura 9). Mudanças e variações de pressão, temperatura e composição provocam a precipitação dos asfaltenos na superfície dos equipamentos de produção, nas tubulações do poço e em áreas próximas ao poço. Dessa forma, os asfaltenos são conhecidos por causarem problemas durante a produção, o transporte e o refino do petróleo, além de reduzir a produtividade do poço e aumentar a estabilidade da emulsão (SHEU & MULLINS, 1996 *apud* KALLEVIK, 2000b; MULLINS & SHEU, 1998 *apud* KALLEVIK, 2000b; AL-SAHHAF, et al., 2002; ASKE, 2002a; SJÖBLOM et al., 2003; THOMAS, 2004).

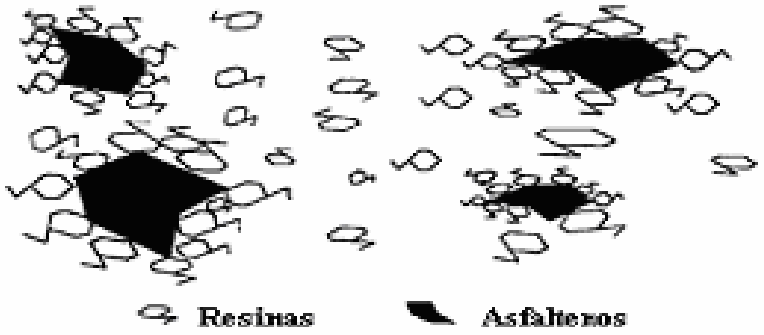


Figura 9 – Representação da micela de asfaltenos-resinas (KOKAL et al., 1995).

2.1.2 – Caracterização do Petróleo

O petróleo geralmente é caracterizado por suas propriedades físico-químicas. No entanto, devido à complexidade tanto em relação à sua composição quanto em relação ao elevado peso molecular dos compostos orgânicos que o compõe, a análise do mesmo, apresenta algumas dificuldades principalmente no que diz respeito à separação de seus componentes e a dificuldade de identificação destes (BUENO, 2004; PANTOJA, 2006).

Uma das principais características do petróleo é a sua densidade relativa, pois serve de parâmetro para prever como o mesmo vai se comportar durante o processo de produção. Existe uma escala de densidade medida em relação à água para petróleos e derivados de petróleo, conhecida como °API, a qual foi desenvolvida pelo Instituto Americano de Petróleo (*API, do inglês American Petroleum Institute)*. Na indústria do petróleo é comum a utilização da densidade °API para classificar os petróleos em leves, médios e pesados. A Tabela 1 apresenta a classificação do petróleo utilizada pela PETROBRAS, na qual existe 6 divisões (GUIMARÃES & PINTO, 2007).

Tabela 1 – Classificação do Petróleo utilizado na PETROBRAS.

Classificação do Petróleo	°API	Densidade Relativa 20/4°C
Extraleve	> 40,0	< 0.821
Leve	40,0>°API>33,0	0.821-0.857
Médio	33,0>°API>27,0	0.857-0.889
Pesado	27,0>°API>19,0	0.889-0.937
Extrapesado	19,0>°API>15,0	0.937-0.962
Asfáltico	< 15,0	> 0.962

Além da densidade °API, um ensaio preliminar do petróleo fornece cerca de 20 propriedades. Existem propriedades específicas que são acompanhadas durante a fase exploratória, fase de produção e/ou fase do refino. Além das propriedades °API, BSW (*Basic Sediments and Water*, em inglês - expressa a quantidade de água e sedimentos contidos em 100 mL de amostra), teor de sal, viscosidade, ponto de fluidez, teor de enxofre, teor de nitrogênio, número de acidez total (NAT), quantidade de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA), a curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) e a destilação simulada (SimDis) também têm grande importância na caracterização da carga de petróleo a ser processada na unidade de destilação de uma refinaria (FARAH, 2002; BUENO, 2004;

GUIMARÃES & PINTO, 2007).

Tradicionalmente a caracterização físico-química do petróleo é feita através de métodos convencionais que demandam tempo e conhecimento em diferentes técnicas analíticas, no entanto as metodologias analíticas já existentes sofrem adaptações ou novas precisam ser desenvolvidas para atender a demanda de acompanhamento dos petróleos pesados e extrapesados. Dessa forma, torna-se um desafio conhecer as principais propriedades do petróleo durante o processo, com uma análise rápida, pouca amostra e sem tratamento prévio (Revista TN petróleo, 2002). Assim, o conhecimento das principais propriedades do petróleo viabiliza a tomada de decisão de forma rápida durante o processamento que visa o aumento da produção.

2.1.3 – Processamento do Petróleo

O petróleo é encontrado acumulado no interior dos poros de uma rocha sedimentar, denominada de reservatório, e em geral está sobre a água salgada e embaixo de uma camada gasosa. Em função das diferentes densidades, esses três fluidos se distribuem em camadas sem que exista uma fronteira definida entre elas (BRASIL, 2002). A Figura 10 representa um reservatório de petróleo.

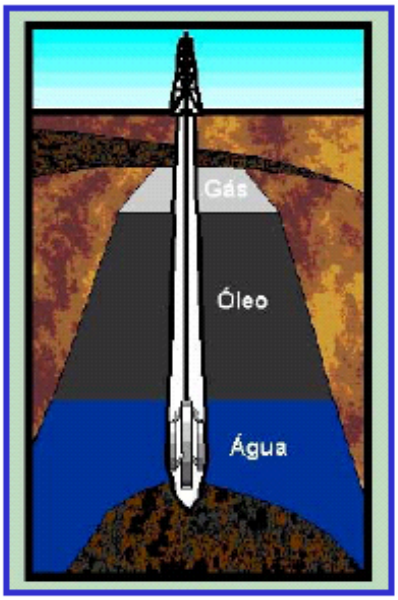


Figura 10 – Esquema de um reservatório típico de petróleo (DIAS, 2007).

No processo de produção, durante o qual o petróleo flui do reservatório até a superfície, é comum a co-produção de água, gás e sedimentos. Essa mistura é então conduzida a uma planta de processamento primário de petróleo (PPP), localizada no campo marítimo ou terrestre, onde são realizados processos de separação desses componentes através de um conjunto de equipamentos e de operações unitárias (RAMALHO et al., 2006).

À medida que o campo de petróleo envelhece, a pressão na camada de óleo do reservatório vai diminuindo e aumenta quantidade de água co-produzida com petróleo (RAMALHO et al., 2006). Esta água pode se originar da própria formação produtora ou ser a conseqüência da utilização de processos de recuperação (OLIVEIRA & CARVALHO, 1998). Além disso, a quantidade de água produzida junto com o petróleo varia de 0,5% em volume a 100% no fim da vida econômica do poço (BRASIL, 2002).

A água co-produzida com petróleo pode estar presente na forma livre, solúvel ou emulsionada. A água livre é facilmente separada por decantação, pois não teve tempo suficiente para um íntimo contato com o óleo ou as gotas de água possuem um diâmetro que torna fácil a coalescência destas. Em função da temperatura, do tipo dos hidrocarbonetos e dos compostos com hetero-átomos presentes no petróleo, uma pequena quantidade de água apresenta-se solúvel no mesmo. Esta água só pode ser separada por destilação. Por último, conforme representado na Figura 11, quando água e petróleo são submetidos à agitação e ao cisalhamento, a água é dispersa em gotículas muito pequenas dando origem a uma emulsão do tipo água em óleo (BRASIL, 2002).

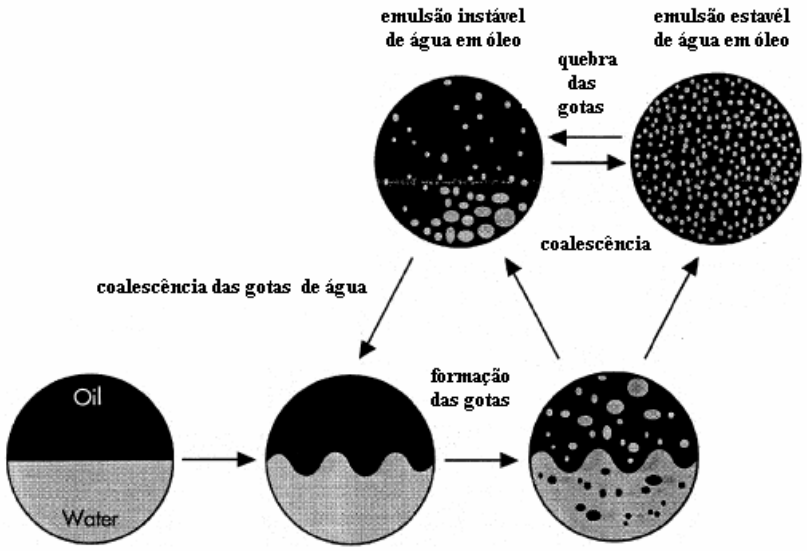


Figura 11 – Formação de emulsão do tipo água em óleo (LEE, 1999).

O processo de desidratação tem por objetivo remover a água sob a forma emulsionada. Esse processo é mais complexo e necessita da utilização de separadores gravitacionais ou eletrostáticos que aumentem a velocidade de coalescência das gotas de água a fim de reduzir o seu percentual para 1% em volume. Esse procedimento especifica o petróleo aos padrões de envio para as refinarias, pois elevado teor de água pode desarmar a dessalgadora (onde é feito a retirada do sal e da água do petróleo) e onerar o custo de processar água ao invés de petróleo (SOUZA FILHO, 2002).

O petróleo enviado à refinaria passa por uma série de processos através dos quais é convertido em produtos comerciais, de acordo com as quantidades e qualidades exigidas pelo mercado (BUENO, 2004). Esses processos podem ser classificados em quatro grandes grupos conhecidos como processos de separação, processos de conversão, processos de tratamento e processos auxiliares (ABADIE, 2002).

O processo de separação é de natureza física, e têm por objetivo desdobrar o petróleo em suas frações básicas, ou processar uma fração previamente produzida para retirar dela um grupo específico de compostos. Os principais processos de separação envolvidos numa refinaria são a destilação atmosférica e a vácuo, desasfaltação a propano, desaromatização a furfural, desparafinação a MIBC (Metil-Isobutil-Cetona), desoleificação a MIBC, extração de aromáticos e adsorção de parafinas lineares (ABADIE, 2002).

Os principais processos de conversão conhecidos como craqueamento catalítico, craqueamento térmico, viscorredução, coqueamento retardado, hidrocraqueamento catalítico, hidrocraqueamento catalítico brando, alcoilação catalítica e reformação catalítica, visam transformar uma fração em outra(s), ou alterar profundamente a constituição molecular de uma dada fração, de forma a melhorar sua qualidade, valorizando-as (ABADIE, 2002).

Os processos de tratamento têm por finalidade eliminar as impurezas presentes nas frações do petróleo, garantindo qualidade e estabilidade química ao produto acabado. Dentre as principais impurezas estão os compostos de enxofre e nitrogênio que conferem às frações propriedades indesejáveis, tais como, corrosividade, acidez, odor desagradável, formação de compostos poluentes e alteração de cor. Os processos de tratamento podem ser classificados em duas categorias: Processos Convencionais e Hidroprocessamento. Os processos convencionais, aplicados às frações leves, são conhecidos como tratamento cáustico e tratamento MEROX (extração cáustica de mercaptans presentes nos derivados), tratamento Bender (processo de adoçamento utilizado no querosene de aviação para transformar compostos sulfurados corrosivos, mercaptans, em outras formas pouco agressivas conhecido

como dissulfetos) e o tratamento com DEA (di-etanol-amina) para remoção de H_2S. O hidroprocessamento conhecido como hidrotratamento (HDT) tem por objetivo a remoção de contaminantes sulfurados por meio da reação com hidrogênio em frações, principalmente, médias e pesadas (ABADIE, 2002).

Por último, os processos auxiliares que tratam os rejeitos ou fornecem insumos à operação dos outros processos anteriormente citados. Incluem-se, neste grupo, a geração de hidrogênio (fornecimento deste gás às unidades de hidroprocessamento), a recuperação de enxofre (produção desse elemento a partir da queima do gás ácido rico em H_2S) e as utilidades (vapor, água, energia elétrica, ar comprimido, distribuição de gás e óleo combustível, tratamento de efluentes e tocha) (ABADIE, 2002).

2.2 – EMULSÃO

2.2.1 – Aspectos Gerais

A emulsão é um tipo de dispersão coloidal na qual gotas de um líquido estão dispersas em um outro líquido (RUSSEL, 1981). Entende-se, por dispersões coloidais, também chamadas de colóides, um estado intermediário entre uma solução e uma suspensão (KOTZ & TREICHEL, 2008).

As dispersões coloidais simples são formadas por um sistema de duas fases conhecidas como fase dispersa (constituída pelas partículas) e fase contínua (meio pelo qual se distribuem as partículas). Em uma dispersão coloidal, as partículas presentes são suficientemente grandes para permitirem a existência de superfícies de separação definidas entre as partículas e o meio no qual estão dispersas essas partículas (SHAW, 1975).

Na emulsão, as fases são líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, na qual a fase dispersa é formada por partículas com diâmetros que variam entre 0.1 e 10 μm. Predominantemente, uma das fases da emulsão é a água e a outra é um líquido chamado de óleo. Se o óleo for a fase dispersa, a emulsão é chamada de emulsão de óleo em água (O/A) e se a água for a fase dispersa, a emulsão é chamada de emulsão de água em óleo (A/O) (SHAW, 1975). A emulsão de água em óleo é o tipo de emulsão mais comum na indústria de petróleo. Esta é formada, principalmente, quando a água e o petróleo são submetidos à intensa agitação e cisalhamento no poço e/ou através das tubulações de produção. A agitação e o

cisalhamento imposto promove o aparecimento preferencial de emulsão de petróleo do tipo água-em-óleo (RAMALHO & OLIVEIRA, 1999). A Figura 12 apresenta os dois tipos de emulsões e a Figura 13 representa a imagem de uma emulsão de petróleo do tipo água-em-óleo por microscopia.

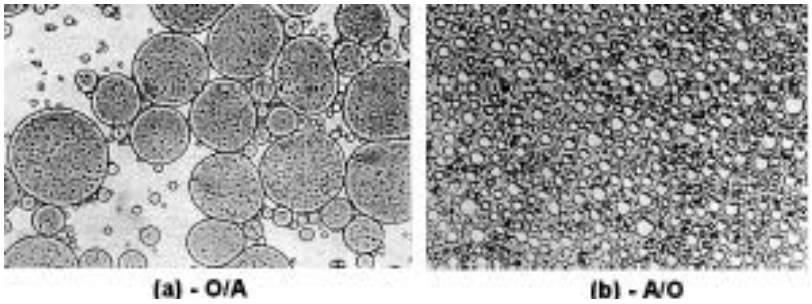


Figura 12 – Tipos de emulsões: a) óleo em água (O/A); b) água em óleo (A/O) (OLIVEIRA & CARVALHO, 1998).

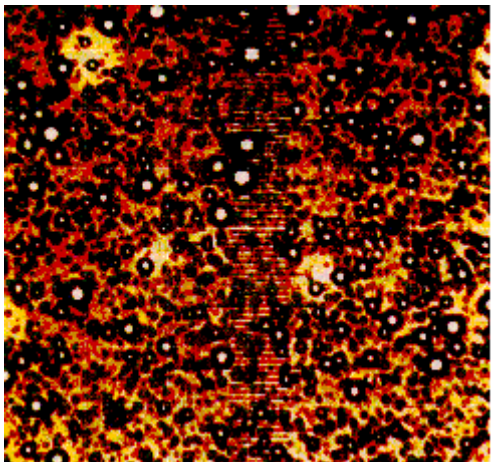


Figura 13 – Imagem de uma emulsão de petróleo do tipo água-em-óleo por microscopia (RAMALHO et al., 2006).

Nas emulsões razoavelmente estáveis, além das fases água e óleo, existe a presença de um terceiro componente conhecido como emulsificante ou surfactante (SHAW, 1975). Nas emulsões de petróleo do tipo água-em-óleo, compostos como resinas, ácidos naftênicos e, principalmente, asfaltenos são compostos considerados emulsificantes naturais que mais se destacam na formação e na estabilização das emulsões de petróleo do tipo água-em-óleo. Esses compostos emulsificantes migram e alojam-se na superfície das gotas de água geradas, formado um filme adsorvido em torno das gotículas dispersas. Esse filme atua como uma barreira impedindo a floculação e coalescência entre as gotas (Figura 14). Dessa forma haverá

o aparecimento de um sistema estável, formado por diminutas gotas de um líquido disperso em outro (SALAGER, 1993 *apud* RAMALHO & OLIVEIRA, 1999).

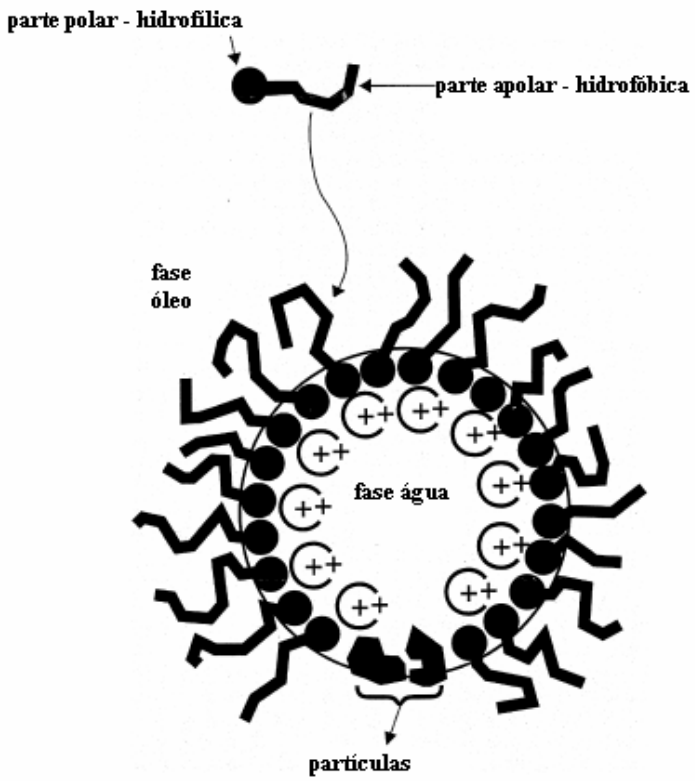


Figura 14 - Representação de uma gota de água estabilizada por surfactantes e partículas em uma emulsão do tipo água em óleo (LEE, 1999).

Os emulsificantes são compostos orgânicos constituídos por moléculas de caráter anfifílico (hidrofílico e lipofílico) contendo uma parte polar (cabeça - hidrofílica) e uma parte apolar (cauda - hidrofóbica). Esse caráter anfifílico faz com que essa substância tenha afinidade química por ambas as fases da emulsão, ou seja, a parte polar possui afinidade com a água enquanto a parte apolar possui afinidade com os compostos orgânicos presentes na fase oleosa. Além disso, o emulsificante tem a função de diminuir a tensão superficial ou influenciar a superfície de contato entre dois líquidos (WILEY & SONS, 1999; KOTZ, 2008). A Figura 15 representa uma molécula de um emulsificante.

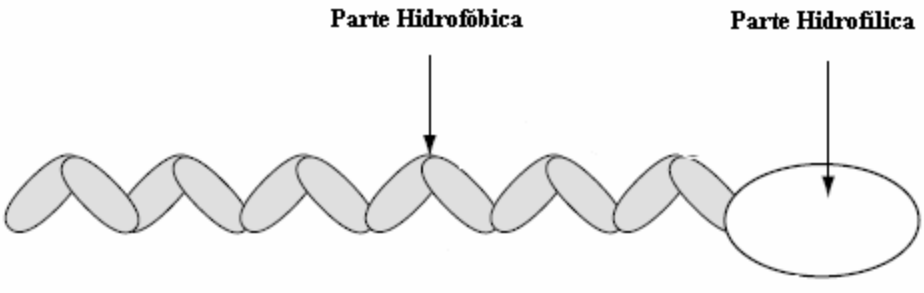


Figura 15 – Representação de uma molécula de surfactante (MYERS, 1999).

A estabilidade de uma emulsão está relacionada com o grau de dificuldade de separar suas fases originais (SHAW, 1975). Algumas emulsões podem levar semanas ou meses para se separarem sem tratamento químico, ou até mesmo nunca se separarem, como ocorre no caso de petróleos pesados, cuja combinação de alta viscosidade e densidade próxima a da água, favorece a formação de emulsões estáveis. Além disso, quando a emulsão é submetida à intensa agitação e cisalhamento, forma gotas menores de água que aumentam a sua estabilidade (SHAW, 1975; RAMALHO et al., 2006). Estudos mostraram que a estabilidade da emulsão é influenciada pela distribuição do tamanho das gotas de água; o estado de dispersão das resinas e asfaltenos; teor e nível de agregação das moléculas de asfaltenos (Figura 16) e elasticidade interfacial. Parâmetros como densidade, viscosidade, pressão, tensão superficial e teor de níquel também foram propriedades que influenciaram no processo de separação das emulsões de petróleo do tipo água em óleo (AOMARI et al., 2000; KALLEVIK et al., 2000b; GAFONOVA & YARRANTON, 2001; AUFLEM et al., 2001; ASKE, 2002a; SULLIVAN & KILPATRICK, 2002; SJÖBLOM et al., 2003; HAVRE & SJÖBLOM, 2003; SPINELLI et al., 2004; XIA et al., 2004).

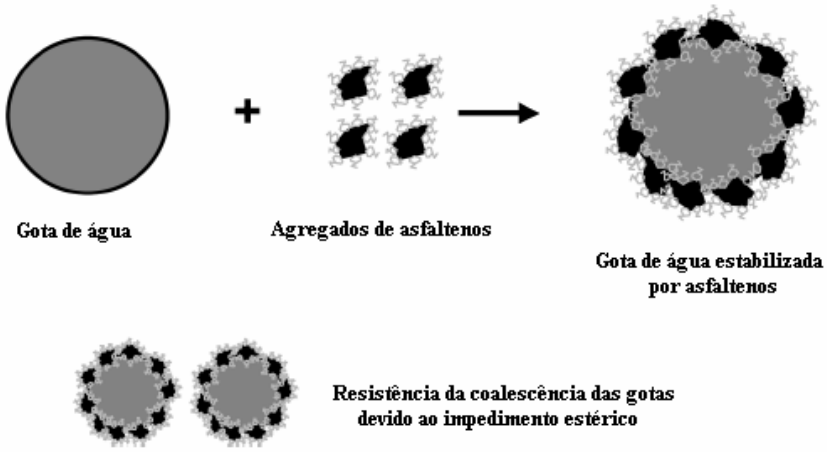


Figura 16 - Mecanismo de estabilização da emulsão por moléculas de asfaltenos (KOKAL, 2005).

A água presente no petróleo é considerada uma carga sem valor econômico e ao ser transportada como petróleo sobrecarrega o sistema de bombeamento e oleodutos onerando o custo do transporte. Também apresenta sais em sua composição, que podem provocar a corrosão e a formação de depósitos inorgânicos nas instalações de transporte e refino. Além disso, a presença da água pode ocasionar problemas nas operações de separação óleo-água e favorecer a solubilização de contaminantes indesejáveis presentes no petróleo (BRASIL, 2002).

A formação de emulsões tipo água em óleo, durante o processo de produção, é altamente indesejável tendo em vista que a sua viscosidade é muito superior à do petróleo desidratado (OLIVEIRA & CARVALHO, 1998). Essa característica pode influenciar no dimensionamento dos equipamentos de produção, processamento e transferência, levar à redução e instabilidade na produção em função do aumento das perdas de carga ao longo das linhas de transferência. Além disso, a alta viscosidade da emulsão dificulta a separação da água e provoca aparecimento de espuma, requerendo o uso de temperaturas elevadas para tratar o petróleo e maior consumo de produtos químicos especialmente o desemulsificante e antiespumante. Nesse caso também será necessário empregar maior temperatura de processamento e/ou utilizar equipamentos com maiores dimensões (BRASIL, 2002; RAMALHO et al., 2006).

O processo de desestabilização das emulsões de petróleo deve ser realizado o mais cedo possível, para evitar que as emulsões fiquem mais estáveis e difíceis de serem tratadas (ASKE, 2002a). A dificuldade do tratamento será maior se a emulsão sofrer

envelhecimento, pois haverá a migração de maior número de moléculas de emulsificantes naturais para a superfície da gota de água, propiciando o aparecimento de filmes rígidos (RAMALHO et al., 2006).

Os mecanismos de desestabilização da emulsão dependem essencialmente dos fenômenos de sedimentação, floculação e quebra da emulsão devido a coalescência das gotículas dispersas. A sedimentação resulta de uma diferença de densidade entre as duas fases e consiste na migração de uma das substâncias para o topo da emulsão, não sendo necessariamente acompanhada de floculação das gotas. As colisões entre as gotas podem resultar em floculação, que pode levar a coalescência em glóbulos maiores. Um número maior de gotículas por unidade de volume ou um diâmetro maior das mesmas favorece a coalescência e conseqüente decantação. Portanto, quanto maior o teor de água no óleo, menor a estabilidade da emulsão (SHAW, 1975; RAMALHO et al., 2006). A emulsão também pode ser separada pelo acréscimo de desemulsificante. Estes, responsáveis pela quebra da emulsão, são substâncias tensoativas formadas principalmente por copolímeros em bloco de poli (óxido de etileno/propileno) acrescidos de solventes aromáticos e/ou alifáticos (BRASIL, 2002). A Figura 17 representa as moléculas de desemulsificantes.

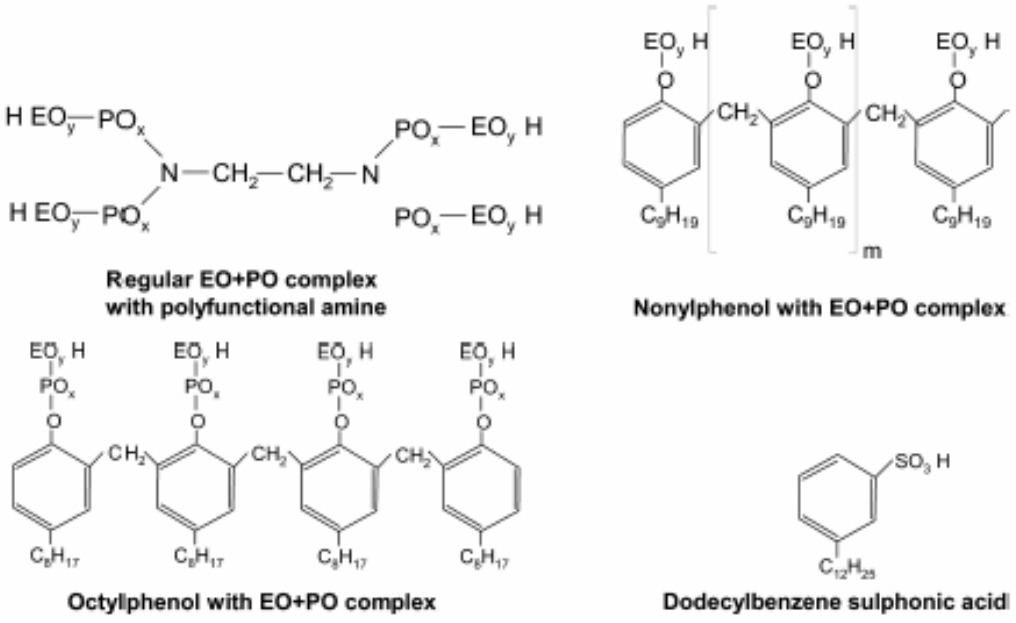


Figura 17 - Fórmula de uma típica molécula de desemulsificante.
EO= óxido de etileno e PO= óxido de propileno (KOKAL, 2005).

2.2.2 – Caracterização de Emulsão de Petróleo

A caracterização da emulsão de petróleo tem por objetivo investigar o tipo de emulsão existente, quantificar o teor de água e de sólidos, determinar a densidade do petróleo, avaliar o tamanho médio das gotas e medir a estabilidade das emulsões. Essas propriedades são utilizadas para avaliar a melhor maneira de tratar a emulsão (RAMALHO et al., 2006).

Durante a produção do petróleo é comum o aparecimento de emulsões de petróleo do tipo água em óleo (RAMALHO, 2002). Assim, uma variável importante para monitorar a velocidade de sedimentação das gotas de água é o diâmetro dessas gotículas de água, tendo em vista que quanto maior o diâmetro das gotas maior a velocidade de sedimentação (BRASIL, 2002). A distribuição do tamanho das gotas (DTG's) é também um parâmetro importante para o dimensionamento de equipamentos empregados no processamento primário da indústria do petróleo e para o desenvolvimento de novas tecnologias (RAMALHO & OLIVEIRA, 1999).

O tamanho da gota depende do tipo e intensidade da agitação a que a mistura é submetida. Quanto maior a taxa de cisalhamento, menor será a distribuição do tamanho das gotas (DTG's) (RAMALHO, 2002). Outros parâmetros como a densidade e temperatura inicial de formação de cristal (TIAC) também influenciam no diâmetro das gotas da emulsão (SPINELLI et al., 2004). Portanto, o acompanhamento das propriedades das emulsões de petróleo, de forma rápida e sem tratamento prévio da amostra, contribui para minimizar os problemas causados pela presença da água no petróleo, e melhorar a eficiência durante o processo.

2.3 – ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

2.3.1 - Fundamentos Teóricos

Basicamente, o termo espectroscopia tem sido utilizado para designar métodos analíticos em que se estuda a interação de radiações eletromagnéticas com moléculas ou partículas (PANTOJA, 2006).

A espectroscopia na região do infravermelho abrange o intervalo em número de onda de 12.800 a 10 cm^{-1} ou comprimento de onda de 780 a $1.0x10^{6}$ nm. Conforme apresentado na Figura 18, também pode ser entendida como a região compreendida entre ultravioleta visível

e microondas (SILVERSTEIN et al., 1979).

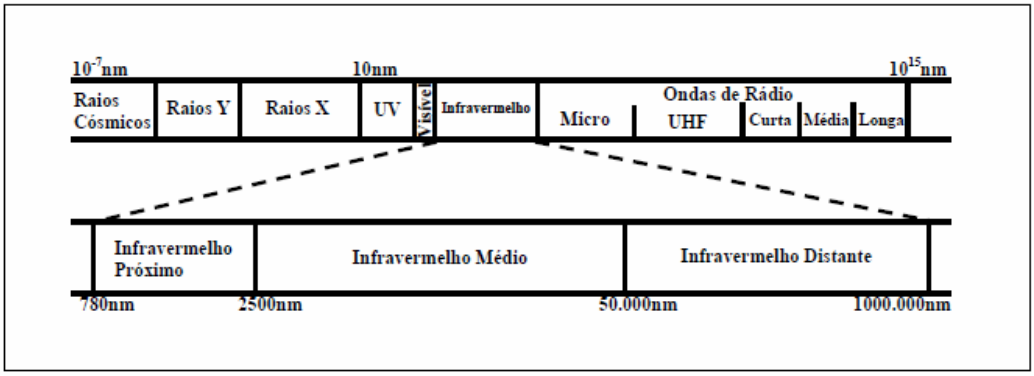


Figura 18 – Representação do espectro eletromagnético (ARAUJO, 2007).

A radiação infravermelha (IV) não tem energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas, mas ela faz com que os átomos ou grupos de átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem (SKOOG et al., 2002). Estas vibrações são quantizadas e, quando ocorrem, os compostos absorvem energia IV em certas regiões do espectro. Nas vibrações, as ligações covalentes comportam-se como se fossem pequenas molas unindo os átomos. Quando os átomos vibram, só podem oscilar com certas freqüências, e as ligações sofrem várias deformações. Quando a ligação absorve energia, ela sofre alterações e, ao retornar ao estado original, libera essa energia, que então é detectada pelo espectrômetro. Moléculas homo-nucleares como O_2, N_2 ou Cl_2 não sofrem variações efetivas no momento de dipolo, conseqüentemente essas substâncias não absorvem na região do IV. Portanto, para que uma molécula absorva radiação no infravermelho é necessário que exista alteração do momento de dipolo elétrico como conseqüência de seu movimento vibracional ou rotacional resultando em absorção da energia radiante (SILVERSTEIN et al., 1979).

Os tipos de vibração são classificados em duas categorias descritas como estiramentos (deformações axiais) e deformações angulares. As vibrações de estiramento envolve uma mudança contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre os dois átomos, aumentando e diminuindo alternadamente, podendo ser de dois tipos: estiramento simétrico (ν_s) que provoca um movimento harmônico da distância interatômica e o estiramento assimétrico (ν_{as}) que provoca movimento desarmônico da distância interatômica. As vibrações de deformação angular são caracterizadas pela mudança do ângulo entre duas ligações e

podem acontecer no plano ou fora do plano da molécula. São comuns quatro tipos de vibrações fundamentais descritas como tesoura (*scissoring*), balanço (*rocking*), sacudida (*wagging*) e torção (*twisting*) (SKOOG et al., 2002), demonstradas na Figura 19.

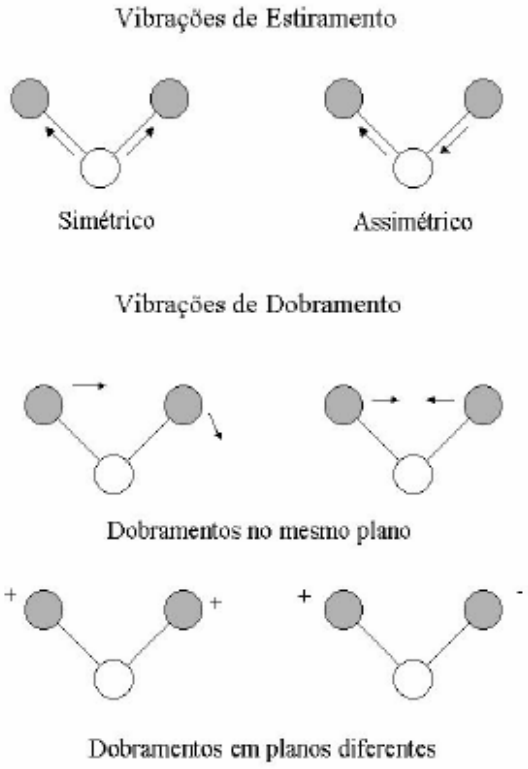


Figura 19 – Tipos de vibrações moleculares (BUENO, 2003).

Por ser uma faixa muito extensa, essa região é convenientemente dividida em três partes, que recebem nomes de acordo com a sua proximidade do espectro visível (SKOOG, 2002). São elas:

- Infravermelho próximo (*em inglês, Near Infrared - NIR*), é a radiação eletromagnética caracterizada pelo intervalo de número de onda de 12.800 a 4.000 cm^{-1}, ou comprimento de onda de 780 a 2.500 nm (SKOOG et al., 2002). Nessa região, observam-se transições harmônicas (sobretons) e de combinações das transições fundamentais normalmente observadas na região do infravermelho médio (MIR). As ligações envolvidas nesses modos de vibração são normalmente associadas ao movimento de ligações covalentes que apresentem átomo de hidrogênio em sua constituição, como C-H, N-H, S-H e O-H. Os espectros obtidos nessa região apresentam bandas largas que são pouco seletivas, baixa absortividade molar e limite de detecção na ordem de 0,1% (ASKE, 2002). A complexidade do espectro NIR não contribui tanto para a elucidação estrutural como acontece com o

infravermelho médio (SIESLER, 2002 *apud* BUENO, 2004), sendo inviável fazer uso quantitativo ou qualitativo desta técnica sem um tratamento matemático dos espectros obtidos (PANTOJA, 2006). Portanto, as técnicas de calibração multivariadas são utilizadas como uma importante ferramenta para analisar dados (ASKE, 2002).

- Infravermelho médio (*em inglês*, *Mid Iinfrared* - MIR), radiação eletromagnética entre o intervalo de número de onda de 4000 e 200 cm^{-1}, ou comprimento de onda de 2.500 a 5000 nm (SKOOG et al., 2002). Essa região está relacionada principalmente com as transições vibracionais fundamentais de ligações covalentes, que envolvem o estado fundamental e o primeiro estado vibracional excitado. Possui a tradição de ser uma análise de impressão digital de algumas substâncias orgânicas e os espectros apresentam bandas específicas de determinados grupos funcionais (HONGFU et al., 2006).

- Infravermelho distante (*em inglês*, *Far Infrared* - FIR), abrange a região de número de onda de 200 a 10 cm^{-1} ou comprimento de onda de $5.0x10^4$ a $1.0x10^6$ nm. Essa região é útil para estudos de substâncias inorgânicas porque são observados os movimentos vibracionais de baixa energia, como as ligações de átomos metálicos e ligantes tanto inorgânicos como orgânicos (SKOOG et al., 2002).

De modo geral, a espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica de inestimável importância na análise orgânica qualitativa, sendo amplamente utilizada nas áreas de química de produtos naturais, síntese e transformações orgânicas (LOPES & FASCIO, 2004). A utilização dessa técnica também vem crescendo na indústria, assumindo a função principal em análises não somente qualitativas quanto quantitativas. Estas análises são possíveis porque a espectrofotometria no infravermelho tem como resultado espectros que se relacionam com algumas características das substâncias analisadas e do ambiente em que estão inseridas, podendo assim responder a uma série de variáveis de produto e processo (BORIN, 2003 *apud* ARAUJO, 2007).

O uso da técnica de infravermelho possui algumas vantagens tais como ser uma análise não destrutiva, necessitar de pequenas quantidades de amostra e ser um método rápido de análise. Além disso, com o desenvolvimento dos equipamentos de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi possível o acoplamento a outras técnicas analíticas, como por exemplo a microscopia, a cromatografia gasosa (CG), espectrometria de massa (MS) e a análise termogravimétrica. As técnicas de acoplamentos são úteis principalmente para misturas, pois melhoram a separação dos componentes e aumentam a sensibilidade para a caracterização dos mesmos.

As técnicas de medida na região do infravermelho podem ser realizadas através da transmissão e reflexão sendo utilizadas tanto para análise qualitativa como quantitativa (SKOOG et al., 2002).

A transmissão é considerada a técnica mais tradicional na obtenção de espectros no infravermelho (RUFINO, 2004). Nesse método a amostra deve ser colocada em uma célula, cuja janela seja transparente na região de trabalho do infravermelho. A radiação passa através da amostra, sendo parte absorvida e parte transmitida (Figura 20) (BARBOSA, 2007 *apud* PARISOTTO, 2007).

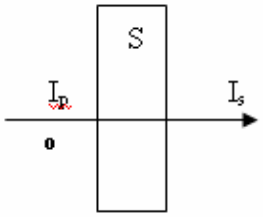


Figura 20 – Representação da técnica de transmissão por infravermelho (PASQUINI, 2003).

A técnica de reflexão no infravermelho tem apresentado muitas aplicações, especialmente para amostras sólidas que são de difícil manipulação, como filmes de polímeros e fibras, alimentos, borrachas, produtos agrícolas e muitos outros (SKOOG et al., 2002). As medidas de reflexão mais utilizadas são: reflexão especular, reflexão difusa, reflexão total atenuada (A*ttenuated Total Reflection - ATR, em inglês,*) (BARBOSA, 2007 *apud* PARISOTTO, 2007).

Na técnica de reflexão especular a luz que chega a uma superfície muito lisa e polida (metal, vidro ou espelho) reflete em uma única direção, ou seja, eles são paralelos entre si (Figura 21) (TRASFERETTI & DAVANZO, 2001; UFSC, 2008).

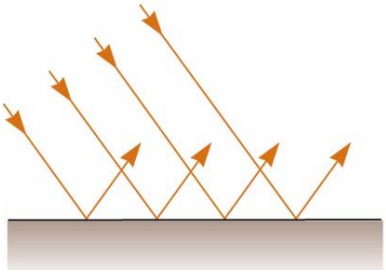


Figura 21 - Representação da técnica de reflexão especular (UFSC, 2008).

A medida através da reflexão difusa, Figura 22, faz-se através da penetração de um fluxo incidente no interior da amostra. A radiação retorna das superfícies irregulares, após absorção parcial de múltiplos espalhamentos nas interfaces de partículas individuais das quais a amostra é composta (RUFINO, 2004). A técnica de medida usada na região do infravermelho é usualmente chamada de reflectância difusa.

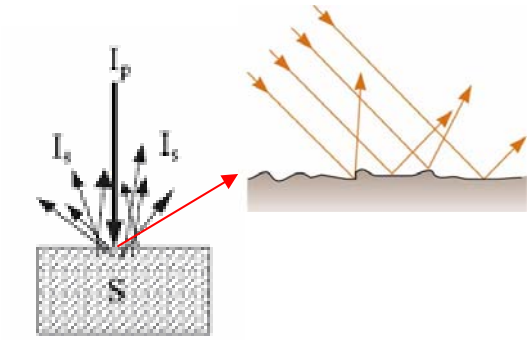


Figura 22 - Representação da técnica de reflexão difusa (PASQUINI, 2003; UFSC, 2008).

Diversos autores descrevem o funcionamento da técnica de ATR (COSTA FILHO, 1998; PANTOJA, 2006) que se caracteriza pelas múltiplas reflexões de radiação infravermelha que ocorrem no interior de cristais com alto índice de refração, interagindo apenas com a amostra que estiver na superfície do cristal. O alto índice de refração é para que somente uma pequena parte do feixe de radiação incidente seja refletido ao ser atingido (HARRICK, 1987 *apud* PANTOJA, 2006). A Figura 23 representa uma amostra sobre um cristal de ATR.

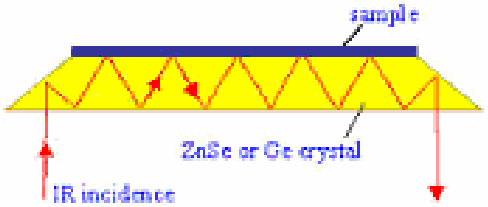


Figura 23 – Representação de um cristal de ATR (THERMO NICOLET, 2008).

2.3.2 – Instrumentação

2.3.2.1 – Espectrofotômetro com Filtro Óptico Acústico Sintonizável (AOTF) – NIR

O espectrofotômetro com filtro óptico acústico sintonizável (*Acousto Optical Tuneable Filter* – AOTF, do inglês) é um filtro espectral eletronicamente sintonizável, composto por um dispositivo eletro-óptico, sem partes móveis, o que aumenta a sua rentabilidade e a precisão. Esse filtro é formado por cristais birrefringentes de dióxido de telúrio (TeO_2) ligado a um transdutor piezoelétrico que emite vibrações, quando é aplicado um sinal de rádio freqüência (RF). A freqüência das vibrações acústicas é igual à freqüência do sinal elétrico aplicado. À medida que essas ondas acústicas atravessam o cristal, elas causam o aparecimento de zonas regulares de compressão e tensão que acabam mudando o índice de refração. A mudança regular do índice de refração dentro do material é chamada de grade de difração. Ao contrário da grade de difração, o AOTF difrata apenas um comprimento de onda específico, atuando como um filtro óptico (PASQUINI, 2003; ARAUJO, 2005; GONZAGA et al., 2006). O comprimento de onda da radiação é selecionado através da variação da freqüência de RF aplicada. Conforme representado na Figura 24, a radiação difratada é direcionada para dois feixes, ortogonalmente polarizados e identificados por (+) e (-).

Para usar o AOTF como filtro, um dos feixes é direcionado ao detector ou à amostra, sendo o restante da radiação bloqueada por um anteparo (BUENO, 2003).

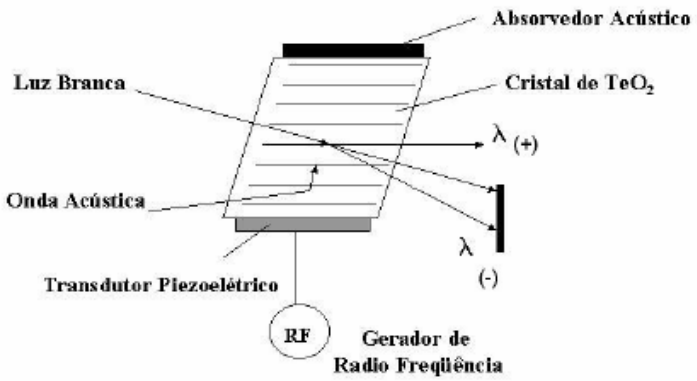


Figura 24 – Representação de um Filtro Óptico Acústico Sintonizável (Fonte: BRIMROSE, 2008).

2.3.2.2 – Espectrofotômetro com Transformada de Fourier (FTIV - NIR/MIR)

A transformada de Fourier é o processo matemático pelo qual o interferograma é analisado em seus componentes de freqüência com suas amplitudes correspondentes. Os instrumentos caracterizam-se por empregarem um interferômetro tipo Michelson que é um dispositivo normalmente utilizado na obtenção de um sinal luminoso. Este interferômetro caracteriza-se por dividir o feixe de luz em dois feixes de igual potência através de reflexão parcial para um espelho móvel e em seguida os reúne de forma a gerar combinações que possam ser medidas em função da diferença do caminho percorrido pelos dois (ONO, 2004 *apud* ARAUJO, 2007). Um esquema ilustrativo para o espectrofotômetro FT-IR pode ser visualizado na Figura 25.

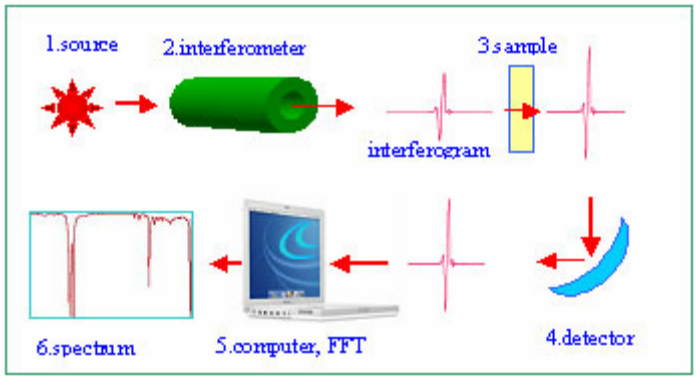


Figura 25 - Esquema ilustrativo do sistema FT-IR (Fonte: THERMO NICOLET).

2.4 – APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA INFRAVERLHA NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

2.4.1 – Para Amostras de Petróleo

Sabia-se que os espectros no infravermelho armazenavam uma grande gama de informações sobre a amostra e, portanto, apresentavam um elevado potencial para serem empregados nos mais diversos tipos de análises químicas e/ou físicas. Entretanto, até duas décadas atrás era praticamente impossível extrair informações quantitativas a partir dos espectros no infravermelho. Devido a este fato, a espectroscopia no infravermelho restringiu-se basicamente a aplicações qualitativas ou para reforçar hipóteses propostas sobre a estrutura química das espécies (COSTA FILHO & POPPI, 2002). Com o advento do algoritmo da

transformada de Fourier e sua aplicação à espectroscopia no infravermelho, em sinergia com o desenvolvimento de equipamentos robustos e de alto desempenho, tanto espectrofotômetros como computadores, bem como métodos matemáticos que permitem calibrações multivariadas de elevada complexidade (BUENO, 2004) foi possível fornecer dados efetivos para o desenvolvimento de metodologias de análises em misturas complexas sem a necessidade de qualquer separação prévia de seus componentes (FERREIRA et al, 1999).

Vantagens como a possibilidade de ensaio sem preparação de amostra (ou com mínima preparação de amostra); utilização de pouca amostra; possibilidade de aplicações para líquidos, sólidos ou pastas; capacidade de detectar alterações ou impurezas no produto, não percebidas por métodos analíticos convencionais; rapidez, exatidão e simplicidade na aquisição do espectro fazem da espectroscopia na região do infravermelho um método alternativo para determinar os parâmetros físico-químicos da amostra (SIESLER, 2002 *apud* BUENO, 2004; HONGFU, 2006).

Uma das primeiras aplicações da espectroscopia no infravermelho como ferramenta analítica, foi durante o período da segunda guerra mundial para acompanhar o controle de qualidade em algumas indústrias alemãs (COATES, 1996 *apud* COSTA FILHO & POPPI, 2002). Atualmente, a aplicação dessa técnica abrange diferentes áreas de conhecimento, como ciências agrícolas, ciências animais, biotecnologia, mineralogia, ciências ambientais, ciência dos polímeros, química fina, alimentos e bebidas, ciência forense, medicina e química clínica, aplicações militares, indústria farmacêutica, indústria de petróleo e derivados de petróleo, indústria têxtil, dentre outras (WORMAN, 1999 *apud* BUENO, 2004).

Existem poucos trabalhos na literatura utilizando a espectroscopia NIR para avaliação das propriedades do petróleo, quando comparado com aqueles que utilizam a mesma região para estudos com derivados de petróleo (PASQUINI & BUENO, 2007). Observa-se, ainda, um número pequeno de artigos que utilizaram a região do MIR para determinar propriedades físico-químicas em amostras de petróleo. Destacam-se alguns trabalhos, tais como: método para quantificar o teor de asfaltenos (WILT & WELCH, 1998), comparação entre as regiões MIR e NIR para determinar a composição de hidrocarbonetos saturados e aromáticos bem como resinas e asfaltenos (SARA) (ASKE et al., 2001; HANNISDAL et al., 2005).

O NIR aliado a técnicas de calibração multivariada tem sido utilizado para previsão de propriedades de petróleo, tais como: pressão no início da agregação do asfalteno (ASKE et al, 2002a); densidade °API e curvas de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) (BUENO, 2004; PASQUINI & BUENO, 2007); curvas SIMDIS (destilação simulada) (FALLA et al., 2006);

estimativa do tamanho de agregados de asfaltenos (ASKE et al., 2002b) e absorção de resinas em petróleo (BALABIN & SYUNYAEV, 2008);

O NIR também está ganhando popularidade como uma técnica capaz de monitorar a composição química em linha, um exemplo é a sua utilização nas refinarias de petróleo (KALLEVIK et al., 2000). Em geral, o intervalo entre a tomada de um espectro e o cálculo do componente de interesse se dá em torno de um minuto, ou menos, a depender da configuração do equipamento e do grau de precisão desejado. Os dados podem ser transferidos para computadores centrais, permitindo então a tomada de decisão em tempo real (SANTOS, 2003 *apud* ARAUJO, 2007).

2.4.2 – Para Amostras de Emulsões de Petróleo

A espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) vem sendo utilizada com sucesso para elaborar modelos de calibração alternativos para determinar propriedades em amostras de emulsões de petróleo. Pesquisadores desenvolveram modelos de calibração para determinar teor de água e de Exssol D-80 (mistura de alcanos/cicloalcanos na faixa C10-C13) (KALLEVIK et al., 2000a), quantidade de resinas e de asfaltenos (KALLEVIK et al., 2000b), estabilidade da emulsão (MIDTTUN et al., 2000) e também o efeito da inclusão de água em petróleo por NIR e Raman (PIRONON et al., 2000).

A espectrofotometria NIR também foi utilizada em estudos de investigação dos parâmetros que contribuem para a estabilidade da emulsão de petróleo do tipo água em óleo. Em sua tese de doutorado ASKE (2002) efetuou estudos que indicavam a elasticidade interfacial do filme (tensiômetro acoplado a uma câmera), teor de asfaltenos (precipitação com alcanos leves) e estado de agregação de asfaltenos (espectrofotometria NIR de alta pressão) como fatores mais significativos sobre a estabilidade das emulsões analisadas. A estabilidade foi medida através do ‘campo elétrico crítico’ (Ecritical) aplicado na emulsão a fim de romper o filme interfacial entre as gotas de água, desestabilizando a emulsão. O autor desenvolveu um modelo para previsão do Ecritical a partir da primeira derivada das absorbâncias dos espectros NIR. Em outro trabalho, ASKE et al. (2002a) constataram que a concentração de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) e de elasticidade interfacial estão fortemente correlacionadas com a estabilidade da emulsão através da medida do campo elétrico, o qual apresenta correlação com os espectros de NIR.

2.5 – APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA NIR NA DETERMINAÇÃO DO DIÂMETRO DE PARTÍCULAS

Observa-se que tipo e o tamanho de partículas são considerados parâmetros fundamentais para ser monitorado em diferentes tipos de processos (BLANCO & PEGUERO, 2008). As indústrias farmacêuticas e alimentícias utilizam a espectroscopia no infravermelho próximo (NIR) para desenvolver métodos alternativos aos tradicionais para monitorar o tamanho das partículas. ANDRÉS & BONA (2005) para determinarem umidade, cinzas, matérias voláteis, percentagem de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre em amostras de carvão. Os autores utilizaram o pré-processamento de Kubelka-Munk nos espectros para minimizar os efeitos físicos devido à dimensão das partículas. PASIKATAN et al. (2001) fizeram uma revisão dos artigos publicados que utilizaram o NIR através da reflectância para analisar o tamanho de partículas em amostras sólidas. Demais pesquisadores também utilizaram o NIR em suas pesquisas, FRAKE et al. (1998) monitoram o tamanho médio das partíclas em lactose; HIGGINS et al. (2003) acompanharam, em tempo real, a dimensão de nanopartículas em dispersões coloidais aquosa; OTSUKA (2004) estimou o tamanho das partículas em amostras de um fármaco conhecido como fenacetina (pó); ELY et al. (2008) quantificaram o tamanho médio das partículas do fosfato de cálcio (pó seco) e HIGGINS et al., (2003) monitoraram o tamanho das nanopartículas de um fármaco em suspensão coloidal durante o processo. Apenas uma referência foi encontrada utilizando a região do MIR para estabilidade da emulsão por meio de nanopartículas de sílica (HANNISDAL et al., 2006).

De modo geral, a excelente reprodutibilidade de espectroscopia NIR em conjugação com variados métodos de calibração tornou possível a sua aplicação com sucesso em muitos processos industrias. Entretanto, seu uso na indústria do petróleo para estudo e previsão das propriedades de emulsão de petróleo ainda está limitado a um pequeno número de publicações. Recentemente ARAUJO (2007), em sua dissertação de mestrado, utilizou a espectroscopia NIR para estimar teor de água até 10% e distribuição do tamanho da gota (DTG) em amostras de emulsão de petróleo do tipo água em óleo. Em sua pesquisa foi possível obter a melhor correlação nos modelos de calibração por PLSR utilizando a região espectral entre 4.500 cm^{-1} e 7.500 cm^{-1} e sem nenhum tratamento prévio. Os espectros NIR foram adquiridos através da sonda de transflectância e diluição das amostras com um óleo mineral branco conhecido como EMCA 70 ou EMCAplus 70. Este óleo mineral é composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos saturados, parafínicos e naftênicos obtidos a

partir da hidrogenação catalítica a alta pressão de destilados de petróleo. O procedimento da diluição das amostras teve o objetivo de reduzir o ruído e a influência da viscosidade.

O estudo de ARAUJO (2007) demonstra o potencial da espectroscopia NIR para estimar propriedades das emulsões de petróleo do tipo água em óleo, no entanto não foi encontrada na literatura referência da utilização do NIR para acompanhar a DTG sem tratamento prévio das amostras de emulsão. As pesquisas também deixam em aberto a possibilidade da utilização da espectroscopia na região do infravermelho médio (MIR) para monitorar a DTG e outras propriedades das emulsões de petróleo do tipo água em óleo.

2.6 – CALIBRAÇÃO MULTIVARIADA

O termo quimiometria (*chemometric*, do inglês) proposto na década de 70, é uma parte da química que aplica métodos matemáticos e estatísticos para definir e/ou selecionar experimentos de forma otimizada e para obter o máximo de informações a partir da análise dos dados químicos (BRUNS & FAIGLE, 1985). A quimiometria também pode ser considerada como uma das fortes razões que contribuíram para a utilização da espectroscopia como uma ferramenta de análise em aplicações qualitativas e quantitativas na química analítica.

O uso de computadores para analisar dados químicos cresceu drasticamente nos últimos vinte anos, em parte devido aos recentes avanços em "*hardware*" e "*software*". Por outro lado, a aquisição de dados principalmente na área de química analítica, atingiu um ponto bastante sofisticado com o interfaceamento de instrumentos aos computadores, produzindo uma enorme quantidade de informação, muitas vezes complexa e variada (FERREIRA et al., 1999).

A sofisticação dos equipamentos instrumentais e o aumento do acesso aos microcomputadores permitiram um significativo avanço nas análises instrumentais, como por exemplo o desenvolvimento das técnicas espectroscópicas na região do infravermelho. Uma das características mais interessantes dos modernos instrumentos é a aquisição de maneira fácil e rápida de um grande número de variáveis que podem ser medidas de uma única amostra (COSTA FILHO & POPPI, 2002). Um exemplo notável é a intensidade de absorção em mil ou mais comprimentos de onda que é rotineiramente registrada em um único espectro. Diante da quantidade de dados, o tratamento dos dados obtidos passou a exigir modelos mais

complexos que iam além da tradicional calibração univariada. Surgiram técnicas quimiometricas que permitem tratá-los e extrair informações relevantes dos espectros completos e/ou apenas de faixas espectrais. Portanto, o uso de modelos de calibração multivariada para a obtenção de dados quantitativos apresenta uma série de vantagens, pois podem prever com exatidão e precisão o valor da propriedade desejada de matrizes de amostras complexas, que possuem forte interferência química ou física (FERREIRA et al., 1999; COSTA FILHO & POPPI, 2002).

De forma geral, estes métodos ou algoritmos são utilizados em técnicas de otimização, planejamento, calibração multivariada, análise exploratória e processamento de sinais (FERREIRA et al., 1999). Os métodos mais conhecidos são análise por componentes principais (*Principal Component Analysis* – PCA, *em inglês*), regressão por múltiplos componentes (*Multiple Component Regression* – MLR, *em inglês*), regressão por componentes principais (*Principal Component Regression* – PCR, *em inglês*), regressão por mínimos quadrados parciais (*Partial Least Square Regression* – PLSR, *em inglês*), regressão clássica pelos mínimos quadrados (*Classical Least-Squares* – CLS, *em inglês*), regressão pelo inverso dos mínimos quadrados (*Inverse Least-Square* – ILS, *em inglês*), SINCA e redes neurais.

O método da regressão por mínimos quadrados parciais (PLSR) é uma das técnicas mais utilizadas para o tratamento de dados em quimiometria, pois apresenta muitos benefícios (SANTOS, 2003 *apud* ARAUJO, 2007). É basicamente um algoritmo de regressão multivariável que deriva da análise por componentes principais (*PCA*), os dados espectrais (por exemplo, espectros de absorção na região do infravermelho médio) são agrupados em uma matriz **X** de dados, onde em cada linha temos dados de uma amostra e nas colunas se encontram as variáveis independentes (por exemplo, absorbância lida em diferentes números de onda). Os valores da propriedade de interesse, também conhecidos como variáveis dependentes, são agrupadas numa matriz **Y** (ROGGO et al., 2007).

A matriz **X** é decomposta em vários componentes principais, também conhecidos como variáveis latentes ou fatores, constituídos por dois vetores denominados *loadings* e *scores*. A forma com que é feita essa decomposição é a principal diferença entre o método *PLSR* e o *PCR*. No *PLSR* as variáveis latentes (componentes principais) são encontradas por um processo interativo onde há troca de informações entre os dados da matriz **X** e da matriz **Y**. Esse processo leva à convergência rápida dos resultados e maximiza a relação entre as variáveis dependentes e as independes. Isso torna o uso do *PLSR* mais vantajoso que o *PCR*,

no qual a decomposição da matriz **X** independe de **Y** (BUENO, 2004; LIMA, 2003).

O modelo matemático responsável pela previsão da propriedade de interesse, que também recebe o nome de modelo de previsão, é construído a partir do produto da decomposição da matriz **X** e os dados da matriz **Y**. Diversos artigos descrevem o funcionamento do algoritmo matemático do *PLSR* responsável pela a decomposição das matrizes **X** e **Y** que resulta no modelo de previsão (GELADI e KOWALSKI, 1986). A Figura 26 representa a organização dos dados para a calibração multivariada.

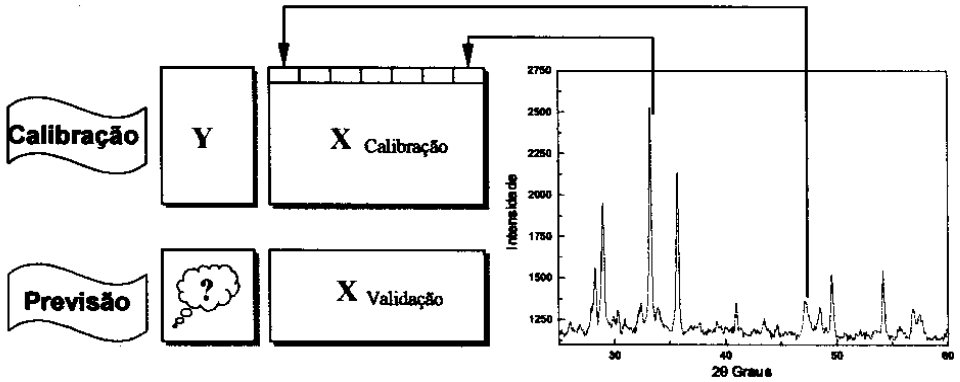


Figura 26 - Organização dos dados para a calibração multivariada (FILHO, 1998).

A construção de um modelo de previsão baseado no *PLSR* pode ser dividida em duas etapas:

- Calibração, na qual são utilizados os espectros de absorção das amostras do conjunto de calibração para a construção de um modelo matemático que melhor se ajuste aos dados espectrais e aos valores da propriedade desejada. Nessa etapa, costuma-se efetuar uma seleção das variáveis independentes relevantes para determinar a propriedade de interesse, que deverão ser utilizadas na calibração do modelo de previsão, com o objetivo de aumentar a sua robustez. Também é fundamental a escolha do número de componentes principais (PCs) que devem ser incluídas no modelo (BEEBE & KOWALSKI, 1987). O número de PCs explica a variabilidade do modelo. No entanto, esta pode ser diminuída com um número elevado de PCs, apresentando excelentes resultados para as amostras pertencentes ao conjunto de calibração, mas não para previsão de um conjunto de validação externa (PASQUINI, 2003). O resultado da calibração a partir dos resultados registrados pelo instrumento pode ser representado pela figura 27.

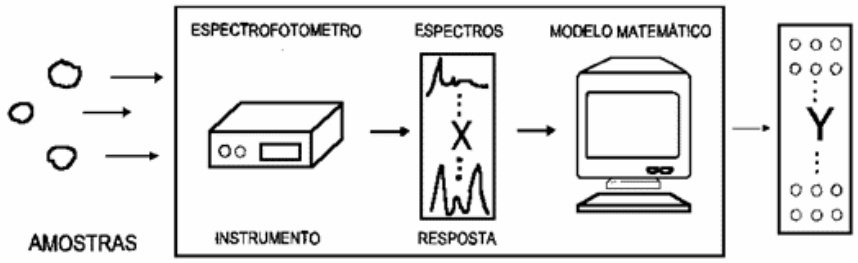


Figura 27 - Representação de um modelo de calibração (FERREIRA, 1999).

- Validação, na qual se verifica o erro de previsão do modelo construído. Isto é feito avaliando-se o erro de previsão de amostras do conjunto de calibração (validação interna), também conhecida como validação cruzada, ou de amostras externas que não participaram da etapa de calibração (validação externa) (GELADI e KOWALSKI, 1986).

Usualmente os modelos de previsão são avaliados com base nos valores do coeficiente de correlação (R^2) entre os valores obtidos pela metodologia proposta e os valores de referência, que deve ser o mais próximo possível de um. Outro parâmetro empregado é o erro de previsão. Existem várias formas de se expressar a qualidade do modelo a partir dos erros de previsão. Os mais utilizados são, como a raiz do quadrado do erro médio de validação cruzada (do inglês, *Root Mean Square Error of Cross Validation* - *RMSECV*) e a raiz do quadrado do erro médio de previsão (do ingllês, *Root Mean Square Error of Prediction – RMSEP*) na validação externa. A validação cruzada é útil na determinação do número ideal de fatores, além de servir para a identificação de amostras espúrias que devem ser eliminadas do conjunto de dados de calibração. Dentre eles o mais recomendado é o *RMSEP*, caso o número de amostras disponíveis para o desenvolvimento do modelo permita a separação em dois grupos de amostras, um para calibrar e outro para validar o modelo (LIMA, 2003).

As equações 1 a 3 mostram as definições mais usadas nesta avaliação, onde: y_i é o valor da propriedade determinada pelo método de referência, $\hat{y}_i$ é o valor previsto para a amostra *i* do conjunto de validação para o cálculo do *RMSEP* ou *RMSECV* e *N* é o número de amostras do conjunto (GELADI e KOWALSKI, 1986; BEEBE & KOWALSKI, 1987).

$$\text{Resíduos (erro de previsão)} = y_i - \hat{y}_i \quad \textbf{(1)}$$

$$\text{Variância residual} = \frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N} \quad \textbf{(2)}$$

$$RMSEP \text{ ou } RMSECV = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{N}} \quad \textbf{(3)}$$

O *RMSEP* e *RMSECV* quantificam a magnitude dos resíduos da propriedade prevista para as amostras de validação e são usados para determinar a precisão das previsões para amostras desconhecidas. Estes erros devem ser próximos ao erro do método de referência utilizado para a calibração e são os erros médios absolutos, em unidades originais, esperado esperados em futuras previsões (GELADI e KOWALSKI, 1986; BEEBE & KOWALSKI, 1987).

Valores baixos de *RMSECV* ou *RMSEP* podem indicar que o modelo construído é adequado para efetuar a previsão do parâmetro desejado de amostras desconhecidas, enquanto que os valores altos sugerem que o modelo é de baixa confiabilidade (LIMA, 2003).

Na etapa de validação também é muito importante determinar a quantidade adequada de componentes principais ou fatores necessários para a construção dos modelos baseados no *PLSR*. Para isso é comum utilizar o gráfico de número de componentes fatores *versus* o valor de *RMSECV* ou do valor de *RMSEP*, dependendo do tipo de validação utilizada. Um número muito baixo de fatores pode resultar em erros de previsão elevados devido à exclusão de variáveis com informações importantes a respeito da propriedade de interesse. Já o emprego elevado de fatores, além de aumentar a complexidade do modelo, pode causar um aumento do erro de previsão devido ao ajuste excessivo do modelo e, na qual há à possibilidade de inclusão de ruídos (FILHO et al., 2004).

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, são apresentados os equipamentos e a metodologia experimental empregada para realizar as leituras das amostras de petróleo e de emulsão de petróleo por espectroscopia na região do infravermelho médio (MIR) através do acessório de reflectância total atenuada (ATR), e do infravermelho próximo (NIR) através das sondas de reflectância difusa e de transmissão.

O capítulo está dividido em: (1) Amostras; (2) Métodos de Referência; (3) Preparo das Amostras de Emulsão, (4) Obtenção dos Espectros de Infravermelho e (5) Metodologia Computacional.

3.1 – AMOSTRAS

Os petróleos nacionais utilizados nesse trabalho foram fornecidos pelo Centro de Pesquisa Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES – Petrobras). As amostras foram identificadas por P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8 e P9.

As amostras para esse estudo tinham como pré-requisito a ausência de desemulsificante, ou seja, essas amostras não tinham sofrido tratamento nas etapas de exploração e produção (E&P). O conhecimento prévio da densidade °API foi importante para classificar as amostras de petróleos. Nesse estudo foram selecionados os petróleos classificados como médios, pesados, extrapesado e asfálitco por serem mais viscosos e conseqüentemente apresentarem maiores dificuldades para trabalhar quando comparados com petróleos leves e extraleves. De acordo com classificação da densidade °API utilizada na área da Petrobras (GUIMARÃES, PINTO, 2007), os petróleos P2, P5 e P8 são classificados como médios, os P1, P3, P7 e P9 como pesados, o P4 como extrapesado e o P6 como asfáltico. Os valores da densidade °API e da densidade relativa estão descritas na Tabela 2.

As amostras P1, P2 e P3 foram selecionadas para preparar emulsões de petróleo do tipo água em óleo com concentração de água até 40% m/m.

Tabela 2 – Propriedades dos petróleos utilizados.

Identificação	Densidade °API	Densidade Relativa 20/4°C	Classificação
P1	22.6	0.9142	pesado
P2	27.5	0.8858	médio
P3	20.5	0.9268	pesado
P4	16.4	0.9535	extrapesado
P5	29.5	0.8752	médio
P6	13.9	0.9691	asfáltico
P7	25.5	0.8975	pesado
P8	29.4	0.8754	médio
P9	19.7	0.9320	pesado

3.2 – PREPARO DAS AMOSTRAS DE EMULSÃO

A partir das três amostras de petróleo (P1, P2, P3), através de um planejamento de experimento aleatório, foram sintetizadas um total de 81 amostras de emulsão de petróleo do tipo água em óleo. Essas 81 amostras foram separadas em dois conjuntos de calibração: grupo I com 27 amostras e grupo II com 54 amostras. Com a finalidade de obter diferentes tamanhos de gota foram utilizadas taxas de cisalhamento de 1500, 8000 e 15000 rpm.

a) Grupo I: 27 amostras com concentração de água de aproximadamente 5, 20 e 40% foram preparadas à temperatura ambiente, a partir dos petróleos selecionados. Na síntese das emulsões foram seguidos os seguintes procedimentos experimentais:

- Medir, à temperatura ambiente, em uma proveta de 250 mL o volume correspondente de petróleo para concentração desejada e transfer para o interior do recipiente de vidro com capacidade de 250 mL;
- Medir em uma proveta de 250 mL o volume suficiente de solução aquosa contendo 50 g de $NaCl.L^{-1}$ para obter volume final de emulsão de 200 mL. Transferir a solução aquosa para o recipiente de vidro, que já contém a amostra de petróleo, à temperatura ambiente;
- Agitar, manualmente o recipiente de vidro fechado, até que toda a água tenha sido incorporada no petróleo;
- Submeter a dispersão ao cisalhamento, no homogeneizador Polytron modelo PT 3100, na rotação de desejada, por três minutos de tempo de exposição. Nesse estudo as rotações

utilizadas foram de 1500, 8000 ou 15000 rpm. A Figura 28 apresenta o homogeneizador utilizado no âmbito deste trabalho;

- Retirar uma pequena alíquota e determinar o teor de água na emulsão e a distribuição do tamanho de gotas (DTG) por difração a laser.

b) Grupo II: 54 amostras com concentração de água de aproximadamente 3, 5, 8, 10, 20 e 40% foram preparadas à temperatura ambiente, seguindo a mesmo procedimento descrito anteriormente, modificando apenas o volume final da amostra de emulsão sintetizada que foi reduzido para 100 mL e o frasco para o preparo da amostra também reduzido para 150 mL. De modo geral, com a redução do tamanho do frasco para sintetizar as emulsões, observou-se também uma redução do tamanho médio das gotas.

Figura 28 – Homogeneizador Polytron PT 3100[3].

[3] foto cedida pelo Laboratório de Tecnologia de Processamento Primário e Avaliação de Petróleos do Centro de Pesquisa Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES – Petrobras).

3.3 - MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

3.3.1 – Amostras de Petróleo

As amostras de petróleo foram analisadas por diversas metodologias analíticas para a determinação das suas propriedades físico-químicas. As propriedades % m/m de água, número de acidez naftênica (NAT), teor de enxofre, teor de nitrogênio e a quantidade de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) foram previamente selecionadas por serem consideradas mais adequadas no monitoramento inicial das amostras de petróleo. As metodologias utilizadas foram:

- % m/m de água - titulação com reagente de Karl Fischer baseado na norma *American Society for Testing and Materials e Standards* (ASTM) E-203.
- Número de Acidez Total (NAT) - titulação potenciométrica com hidróxido de potássio (KOH) - ASTM D664.
- Metais Vanádio, Níquel e Enxofre – fluorescência de Raio X (FRX) – ASTM D4927 B.
- SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos) – cromatografia em camada fina com detector por ionização de chama (TLC - FID) - PE-3CE-00096-A (PETROBRAS, 2008).

3.3.2 – Amostras de Emulsão de Petróleo

As propriedades % m/m de água e distribuição do tamanho de gota (DTG) foram previamente selecionadas para caracterizar a emulsão de petróleo do tipo água em óleo.

- % m/m de água - titulação com reagente de Karl Fischer baseado na norma *American Society for Testing and Materials e Standards* (ASTM) E-203.
- Distribuição do tamanho de gotas (DTG) – método por difração a laser baseada no princípio de espalhamento de luz. Este requer a diluição da amostra em uma mistura de óleo mineral (Nujol) e decano (7:3 em volume) para que não haja excessivo espalhamento da luz (RAMALHO ET AL., 2006). O procedimento experimental utilizado para medição da DTG foi seguido conforme descrição dos pesquisadores que desenvolveram essa metodologia (RAMALHO & OLIVEIRA, 1999). Para esse ensaio foi utilizado o analisador de tamanho de partícula da Malvern modelo Mastersizer X. A faixa de leitura do equipamento é de 0.01 μm a 2000 μm. A figura 29, apresenta o princípio esquemático de medição deste equipamento. No qual, um feixe de laser é enviado em direção à amostra líquida a ser analisada. Quando o feixe

colimado encontra as partículas, parte do laser é difratado e, subseqüentemente, focado, por meio de lentes, no detector. Quanto menor o tamanho da partícula, maior será o ângulo de difração (RAMALHO & OLIVEIRA, 1999).

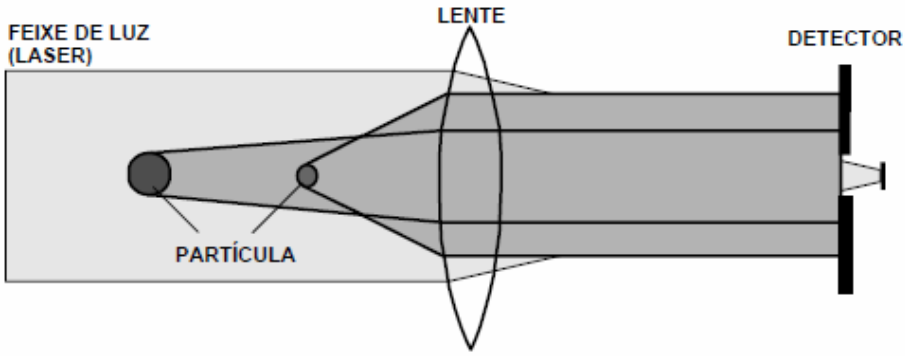


Figura 29 - Princípio de determinação da distribuição do tamanho de partículas por difração a laser (RAMALHO & OLIVEIRA, 1999).

Dentre os principais parâmetros estatísticos exibidos no resultado desta técnica temos: (RAMALHO & OLIVEIRA, 1999).

- D(0,1) – Diâmetro que corta a distribuição em 10% do volume total.
- D(0,5) – É o diâmetro da mediana. Valor que divide a distribuição obtida exatamente na metade, ou seja, 50% do volume total das partículas encontram-se abaixo deste valor e 50% acima.
- D(0,9) – Diâmetro que corta a distribuição em 90% do volume total.
- D(3,2) – É o diâmetro médio superficial ou diâmetro de Sauter. Corresponde ao diâmetro da esfera que possui a mesma área superficial média das partículas.
- D(4,3) – Que é o diâmetro médio volumétrico. Corresponde ao diâmetro da esfera que possui o mesmo volume médio das partículas constituintes do sistema.

3.4 – OBTENÇÃO DOS ESPECTROS DE INFRAVERMELHO

A metodologia experimental deste trabalho se divide em duas partes. A primeira compreende a obtenção dos espectros de infravermelho médio (MIR) e a segunda parte o procedimento para obtenção dos espectros no infravermelho próximo (NIR).

3.4.1 - Infravermelho Médio (MIR)

As leituras no MIR foram realizadas no espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIV - NIR/MIR) do fabricante Thermo Nicolet, modelo NEXUS 670 (Figura 30). Foi utilizada fonte de luz infravermelha, divisor de feixes (do inglês, *Beam Splitter*) de brometo de potássio (KBr) e detector do tipo DTGS-KBR (do inglês, *Deuterated Triglycine Sulfate*). Os espectros das amostras foram obtidos em célula de reflectância total atenuada (ATR) com cristal de seleneto de zinco (SeZn) de doze reflexões (Figura 31) e ar como referência. Durante a análise o equipamento foi continuamente purgado com ar seco para eliminar contribuição da umidade do ar e CO_2 na aquisição dos espectros. Os parâmetros utilizados para a aquisição dos espectros são apresentados abaixo:

- Umidade relativa do laboratório = 50% $\pm$ 5%;
- Temperatura de análise = 22°C $\pm$ 2°C;
- Faixa de número de número de onda registrada = 4.000 a 650 cm^{-1};
- Resolução = 4 cm^{-1};
- Número de interferogramas = 32 varreduras.

Figura 30 - Espectrofotômetro (FTIV - NIR/MIR) NEXUS 670 com acessório para ATR[4].

[4] foto cedida pelo Laboratório de Espectroscopia Ótica da Gerência de Química do CENPES – Petrobras.

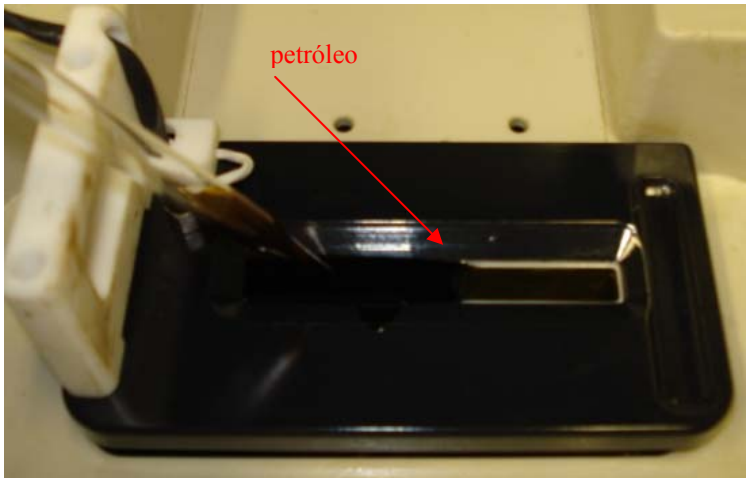


Figura 31 - Célula de ATR com amostra de petróleo[5].

Após a aquisição de cada espectro, a célula de ATR foi limpa com uma espátula de teflon para retirar o excesso da amostra de petróleo e transferido para um frasco reservado para descarte apenas de petróleo. Para limpeza final do cristal foi utilizado um lenço de papel umedecido com tolueno e outro lenço com acetona. Esse procedimento possibilitou a melhor limpeza do cristal com a menor geração de resíduos.

3.4.2 – Infravermelho Próximo (NIR)

3.4.2.1 – Espectro NIR no Espectrofotômetro com Transformada de Fourier (FTIV)

Os espectros NIR foram obtidos através do espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIV - NIR/MIR) do fabricante Thermo Nicolet, modelo NEXUS 670, mesmo equipamento utilizado para aquisição dos espectros de MIR. No entanto, o espectrofotômetro foi equipado com fonte de luz branca, divisor de feixes (do inglês, *Beam Splitter*) de fluoreto de cálcio (CaF_2) e detector de seleneto de chumbo (PbSe). As leituras das amostras foram realizadas através de uma sonda de transmissão com caminho ótico de 0,5 mm e ar como referência (Figura 32).

- Temperatura de análise = 22°C $\pm$ 2°C;
- Faixa de número de onda registrada = 11000 a 4690 cm^{-1};
- Resolução = 4 cm^{-1};
- Número de interferogramas = 32 varreduras.

[5] foto cedida pelo Laboratório de Espectroscopia Ótica da Gerência de Química do CENPES – Petrobras.

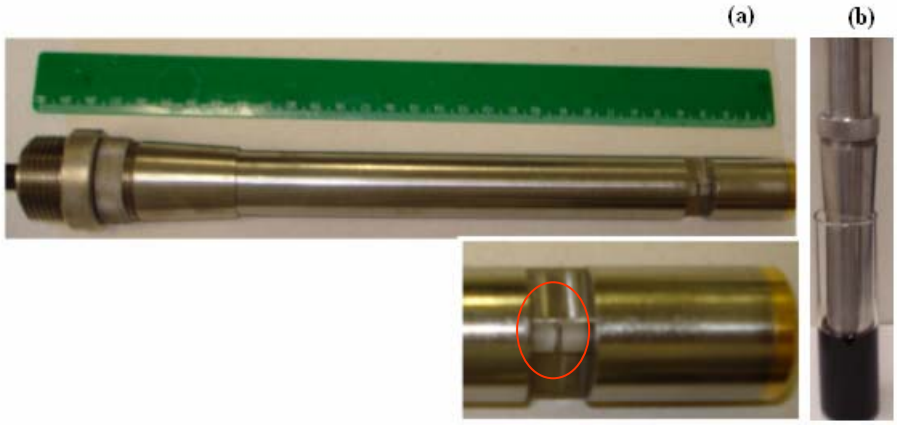


Figura 32 - (a) - Sonda de transmissão e detalhe do caminho ótico de 0,5 mm e (b) sonda imersa em frasco com amostra de petróleo[6].

3.4.2.2 – Espectro NIR no Espectrofotômetro com Filtro Óptico Acústico Sintonizável (AOTF)

Nesse trabalho os espectros na região NIR foram obtidos através do espectrofotômetro com Filtro Óptico Acústico Sintonizável (AOTF-NIR) do fabricante Brimrose, modelo GEMINI LUMINAR 2040 (Figura 33), equipado com fonte tungstênio-halogênio de 35W e detector de índio-gálio-arsênico (InGaAs). As leituras foram realizadas em duplicatas através da sonda de reflectância difusa (Figura 34). O espectro de referência foi obtido a partir de um acessório de polietileno, material não absorvente, fornecido pelo fabricante.

- Temperatura de análise = 22°C $\pm$ 2°C;
- Faixa do comprimento número de onda registrada = 900 a 1700 nm;
- Número de interferogramas = 300 varreduras.

[6] foto cedida pelo Laboratório de Espectroscopia Ótica da Gerência de Química do CENPES – Petrobras.

Figura 33 – Espectrofotômetro AOTF[7].

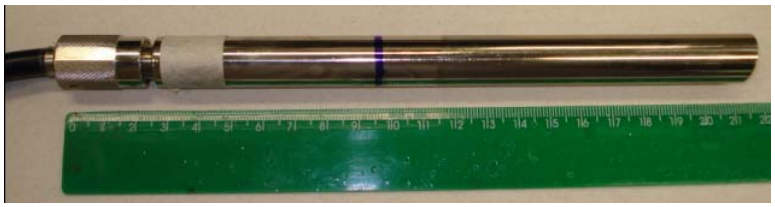


Figura 34 - Sonda de reflectância difusa[8].

Embora a técnica de reflectância difusa utilizada na espectroscopia NIR já esteja bem fundamentada na literatura (HOOTON, 1978 *apud* LIMA et al, 2008) e amplamente aplicada à obtenção de espectros de pós, sólidos e espécies adsorvidas em sólidos, não foi encontrada na literatura a utilização desta técnica para aquisição de espectros de amostras de petróleo e tão pouco de amostras de emulsão de petróleo. Portanto, para coleta dos espectros foram avaliados os seguintes parâmetros:

- Limpeza da sonda, uma vez que uma limpeza inadequada poderia deixar resíduos e levar a uma leitura errada. Foram testadas três formas de limpezas: tolueno, acetona e papel; clorofórmio, acetona e papel; clorofórmio, acetona e N_2;

[7 e 8] fotos cedidas pelo Laboratório de Espectroscopia Ótica da Gerência de Química do CENPES – Petrobras.

- Altura da sonda em relação ao fundo do frasco para verificar a repetitividade das leituras. Foram confeccionados tubos de vidro de 11 cm de altura e do diâmetro da sonda. A aquisição dos espectros foi realizada com a sonda próximo ao fundo do frasco, próximo da superfície (10 cm de altura entre o fundo e a superfície do frasco) e no meio do frasco (5 cm de altura entre o fundo e o meio do frasco);

- Tempo de leitura das amostras, pois tanto para amostras de petróleo quanto amostra de emulsão de petróleo poderia causar interferência nas leituras pelo tempo em que a amostra fosse deixada em repouso. Os espectros foram adquiridos de 0 a 75 minutos para amostras de petróleo e de 0 a 12 minutos para amostras de emulsão de petróleo.

3.5 – METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Os espectros foram adquiridos no espectrofotômetro FTIV - NIR/MIR através do programa Omnic versão 5.0 da Thermo Nicolet, enquanto os espectros adquiridos no espectrofotômetro AOTF-NIR foram através do programa Snap versão 2.03 da Brimrose.

Os modelos foram desenvolvidos no programa *Unscrambler 9.2* da Camo Technologies através do método de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) e validação cruzada.

CAPITULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresenta os resultados e discussão dos dados e dos modelos de calibração obtidos através dos espectros na região espectral do infravermelho médio (MIR) e próximo (NIR). Com o objetivo de facilitar a apresentação, o capítulo foi dividido em dois principais itens: (1) Amostras de Petróleo e (2) Amostras de Emulsão de Petróleo.

4.1 – AMOSTRAS DE PETRÓLEO

4.1.1 – Resultados de Caracterização

As amostras de petróleo foram analisadas pelas normas ASTM para determinar o % m/m de água, número de acidez total (NAT) e os metais vanádio, níquel e enxofre. Os valores obtidos para essas propriedades são apresentados na Tabela 3. Também foram determinados o % m/m de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). O resultado pode ser observado na Tabela 4.

Tabela 3 - Resultados das análises realizadas pelas normas ASTM.

Identificação	% m/m de água	NAT (mg KOH/g)	Vanádio (mg/Kg)	Níquel (mg/Kg)	Enxofre (% m/m)
p1	0.04	0.47	16	12	0.623
p2	0.45	0.20	24	10	0.658
p3	1.92	1.19	25	18	0.663
p4	0.20	3.14	<6	4	0.188
p5	0.05	0.21	7	2	0.438
p6	4.81	3.15	16	8	0.482
p7	0.67	0.4	22	20	0.476
p8	0.07	< 0.1*	9	6	0.290
p9	0.44	0.51	36	16	1.410

* - valores abaixo do limite de quantificação do método.

Tabela 4 - Resultado da análise de SARA nas amostras de petróleos.

Identificação	% m/m Saturados	% m/m Aromáticos	% m/m Resinas	% m/m Asfaltenos
p1	45.3	33.1	19.9	1.8
p2	46.2	28.3	23.9	1.6
p3	40.7	30.3	26.8	2.1
p4	42.6	26.7	28.6	2.1
p5	52.3	30.4	16.4	<0.9*
p6	38.4	32.7	26.8	2.0
p7	43.6	26.5	26.6	3.2
p8	50.3	26.8	21.8	1.0
p9	43.1	27.7	27.2	2.0

* - valores abaixo do limite de quantificação do método.

4.1.2 - Espectros obtidos no Infravermelho

Inicialmente as 9 amostras de petróleo foram lidas no MIR através da célula de reflectância total atenuada (ATR) e posteriormente no NIR através da sonda de reflectância difusa (DR). Após a observação das diferenças no perfil dos espectros, optou-se pela elaboração dos modelos de calibração multivariada. A Figura 35 apresenta o esquema das leituras.

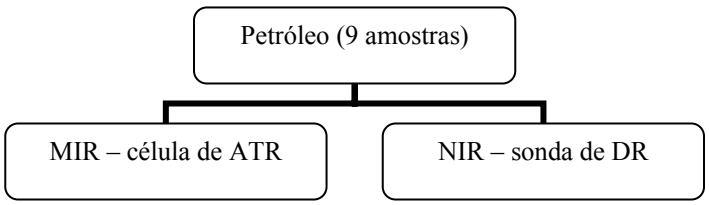


Figura 35 - esquema das leituras das amostras de petróleo.

4.1.2.1 – Espectros no Infravermelho MIR – Célula de ATR

Os espectros obtidos em célula de ATR são semelhantes, mas não iguais aos espectros comuns de absorção. Em geral, os mesmos picos são observados, no entanto suas intensidades relativas diferem. No ATR, as absorbâncias, embora dependam do ângulo de incidência, são

independentes da espessura da amostra, uma vez que a radiação penetra apenas alguns micrômetros na mesma (SKOOG et al., 2002).

Os espectros, obtidos das amostras de petróleo, apresentam absorbância abaixo de 3 u.a. (unidade de absorção) e bandas de absorção bem resolvidas. Além disso, os espectros foram avaliados por apresentarem alta relação sinal ruído da medida de absorbância e linha base horizontal. Isso se traduz em espectros com excelente qualidade permitindo melhor caracterização. A Figura 36 apresenta o perfil dos espectros das amostras de petróleo obtidos através da célula de ATR. Esse perfil assemelha-se aos espectros, adquiridos por ATR, para as amostras de petróleo e de resíduos de petróleo encontrados na literatura (ASKE et al., 2001; HONGFU et al, 2006; PARISOTTO, 2007).

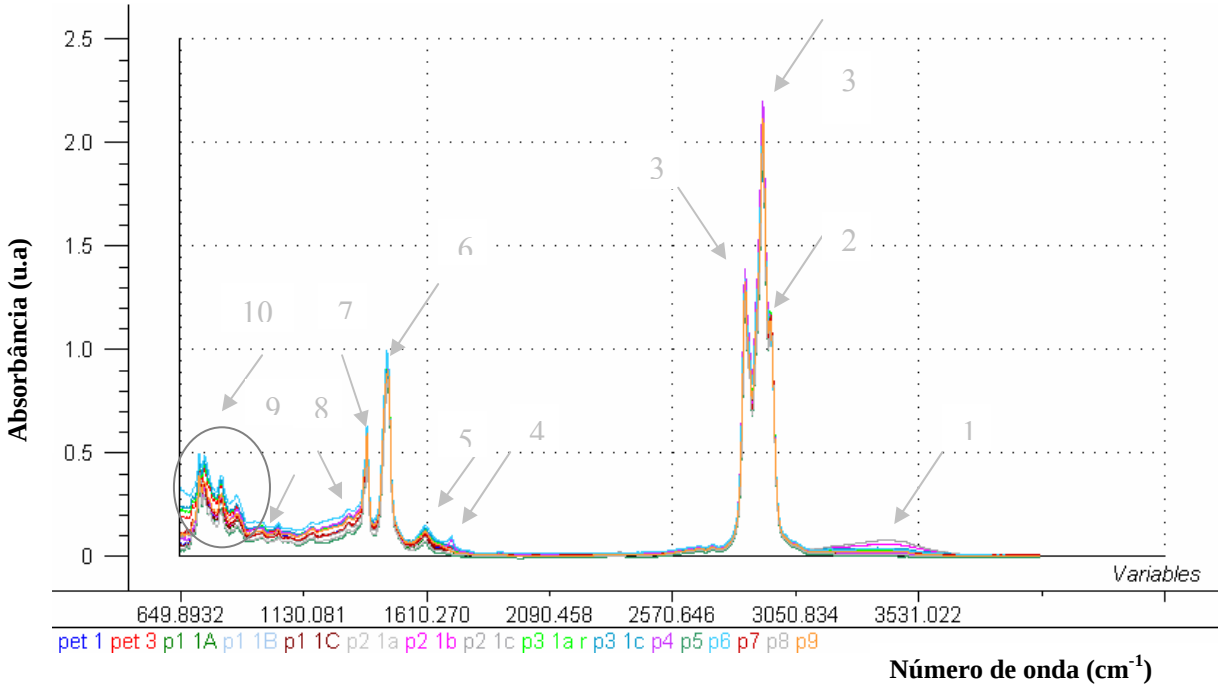


Figura 36 - Perfil dos espectros das amostras de petróleo obtidos na célula de ATR -FTIV.

Segundo HONGFU et al, (2006), a maior parte das informações utilizadas do espectro MIR estão entre 3100-2500 e 1800-1000 cm^{-1}, regiões que correspondem respectivamente à deformação axial e deformação angular da ligação de C-H. Entretanto, os espectros das amostras de petróleo em estudo apresentam bandas de absorção diferentes das correspondentes às ligações de C-H. Com o objetivo de associar o número de onda à vibração dos grupos funcionais correspondentes, as bandas de absorção foram numeradas conforme apresentado na Figura 37. As regiões correspondem:

1- número de onda entre 3100 a 3600 cm^{-1} corresponde ao estiramento de O-H (SILVERSTEIN et al., 1979);

2 - número de onda de 2962 cm^{-1} estiramento de C-H de grupos CH_3 presentes nas moléculas de parafinas (HONGFU et al, 2006);

3 - número de onda 2918 e 2853 cm^{-1} estiramento de C-H de grupos CH_2 (HONGFU et al, 2006);

4 - número de onda 1710 cm^{-1} estiramento -C=O, presentes nos petróleos mais ácidos (WILT & WELCH, 1998);

5 - número de onda em torno de 1650 cm^{-1} corresponde à deformação angular de O-H (SILVERSTEIN et al., 1979). Por serem valores muito próximos, não foi possível separar o número de onda em torno em 1600 cm^{-1}, característico do estiramento -CH=CH- de anel aromático (WILT & WELCH, 1998; HONGFU et al, 2006).

6 - as absorbâncias entre 1459 e 1435 cm^{-1} pode ser atribuída a deformação angular do grupo CH_2 com alguma contribuição da deformação angular do grupo CH_3 (WILT & WELCH, 1998);

7 - número de onda 1377 cm^{-1} deformação angular dos grupos CH_3 (WILT & WELCH, 1998);

8 – o ombro localizado em 1306 cm^{-1} pode ser atribuído a presença de éter ou ésteres (WILT & WELCH, 1998);

9 – o pico em 1032 cm^{-1} pode ser atribuído a ligações de éster presentes na molécula de asfalteno (WILT & WELCH, 1998);

10 - as quatro absorções observadas entre 870 e 720 cm^{-1} podem ser associadas à deformação angular fora do plano das ligações C-H de moléculas aromáticas (WILT & WELCH, 1998).

Na Figura 37, podem ser observadas diferenças espectrais relevantes entre as amostras de petróleo, o que contribui para diferenciação entre eles. O espectro das amostras P4 e P6 apresentam banda de absorção em 1710 cm^{-1} característico de carbonila (C=O), o que sugere a presença de ácidos, uma vez que essas amostras apresentam os maiores valores de acidez naftênica (NA). Esse perfil é coincidente com o encontrado na literatura para amostras com altos valores de NAT (ASKE et al., 2001). A amostra P6, além de apresentar a maior quantidade de água (Tabela 3) é a única classificada como petróleo asfáltica, ou seja, menor densidade °API e apresenta maior desvio da linha de base no espectro MIR.

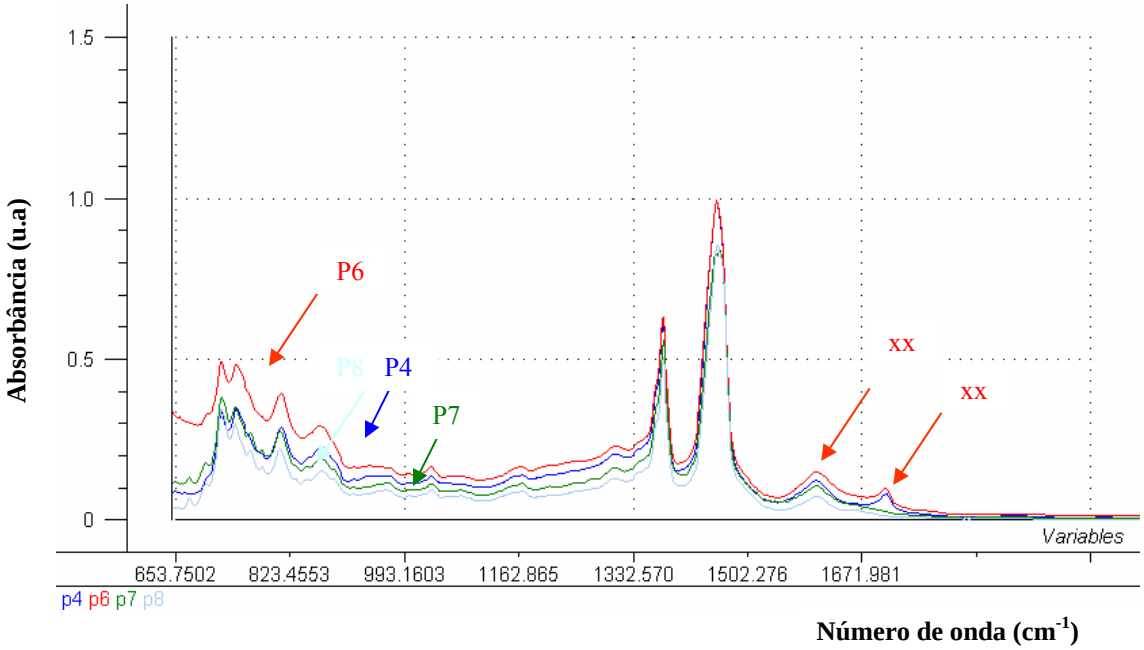


Figura 37 – Comparação entre os espectros obtidos para as amostras de petróleo classificadas como médio (P8), pesado (P7), extrapesado (P4) e asfáltico (P6).

4.1.2.2 – Espectros no Infravermelho NIR – Sonda de DR

Pesquisas anteriores já utilizaram a sonda de transmissão para aquisição dos espectros de petróleo (KALLEVIK et al., 2000b; BUENO, 2004) por esse motivo somente a sonda de reflectância difusa foi utilizada na avaliação dos parâmetros para coleta dos espectros, conforme descrito anteriormente no item 3.4.2.2. Os resultados da avaliação desses parâmetros indicaram que as melhores condições foram:

- Limpeza da sonda – a melhor limpeza foi verificada quando o excesso de amostra era retirado com um lenço de papel, depois a sonda foi limpa com um pouco de clorofórmio, acetona e seca com N_2.

- Altura da sonda em relação ao fundo do frasco – As leituras com a sonda no fundo do frasco não apresentaram tendência em relação ao % de água (Figura 38). Conforme apresentado nas Figuras 39 e 40, os resultados obtidos posicionando a sonda no meio e na superfície do frasco foram muito semelhantes. As leituras foram repetidas e os resultados posicionando a sonda no meio do frasco apresentaram melhor repetitividade. Além disso, a literatura recomenda que para leituras por reflexão a amostra deve ser opaca e com mais de 1 cm de profundidade (BUENO, 2003), portanto o teste do tempo das leituras foi realizado com a sonda posicionada no meio do frasco, ou seja a 5 cm de altura entre o fundo e o meio do

frasco.

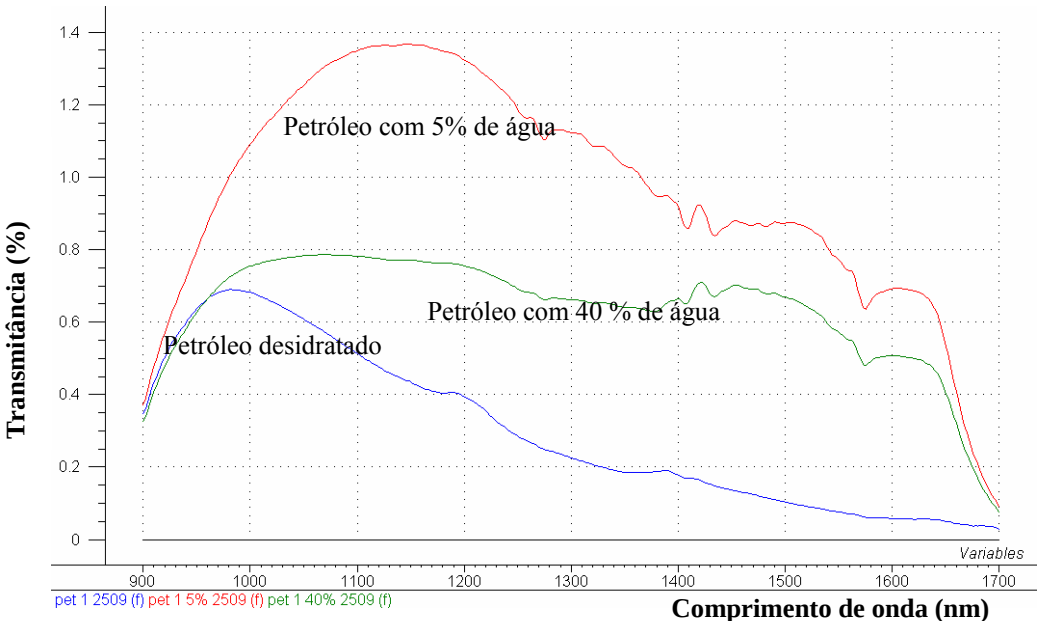


Figura 38 - Perfil dos espectros das amostras de petróleo obtidos posicionando a sonda no fundo do frasco.

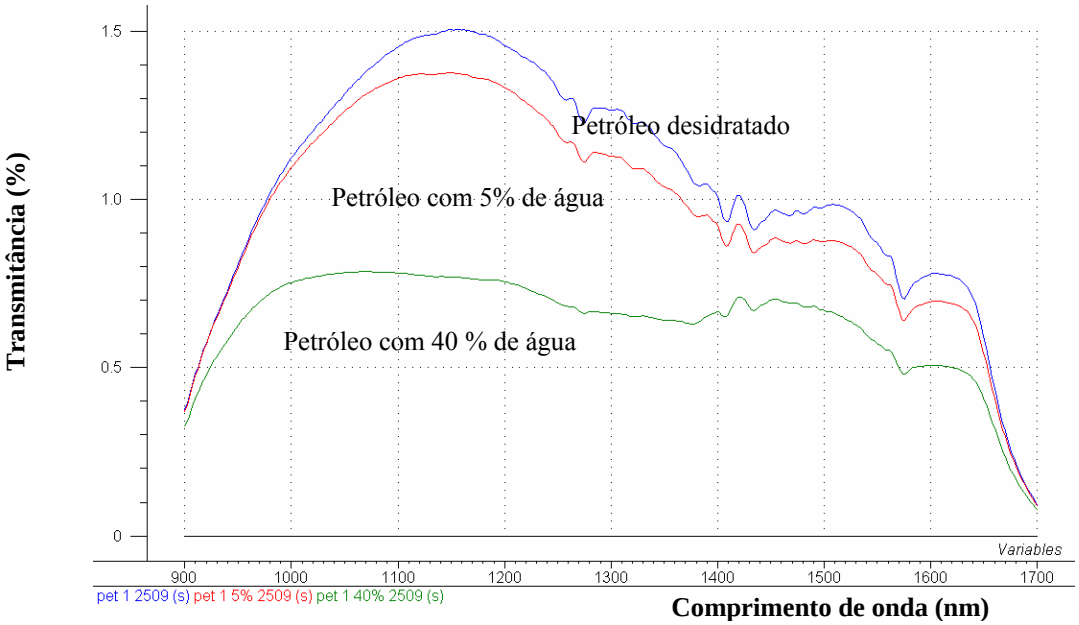


Figura 39 - Perfil dos espectros das amostras de petróleo obtidos posicionando a sonda no meio do frasco.

Figura 40 - Perfil dos espectros das amostras de petróleo obtidos posicionando a sonda na superfície do frasco.

- Tempo de leitura das amostras – Os testes com diferentes amostras de petróleo indicaram que ao imergir a sonda no petróleo, torna-se necessário um tempo mínimo de 2 minutos para obter espectros repetitivos, conforme observado na Figura 41. Além da análise visual do espectro obtido, optou-se por plotar um gráfico de absorbância em 1410 nm *versus* tempo de leitura para uma análise mais criteriosa. A escolha por 1410 nm foi por este ser um comprimento que pertence a região característica de bandas de combinação de sobretons de C-H. O gráfico da Figura 42 apresenta o resultado obtido para uma amostra de petróleo, demonstrando que tanto antes de 2 minutos como acima de 3 minutos ocorre variação de absorbância.

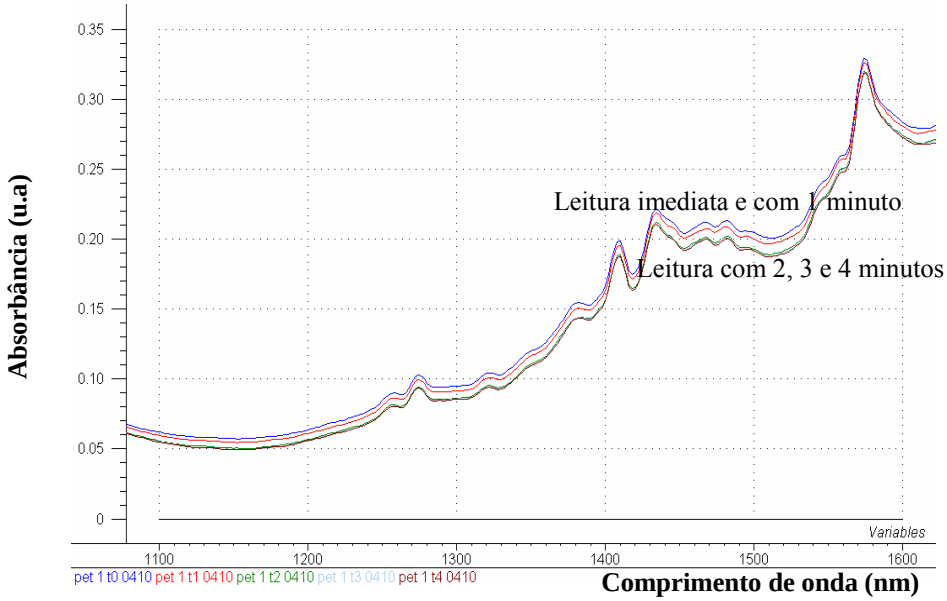


Figura 41 - Perfil dos espectros das amostras de petróleo obtidos com diferentes tempos de leitura.

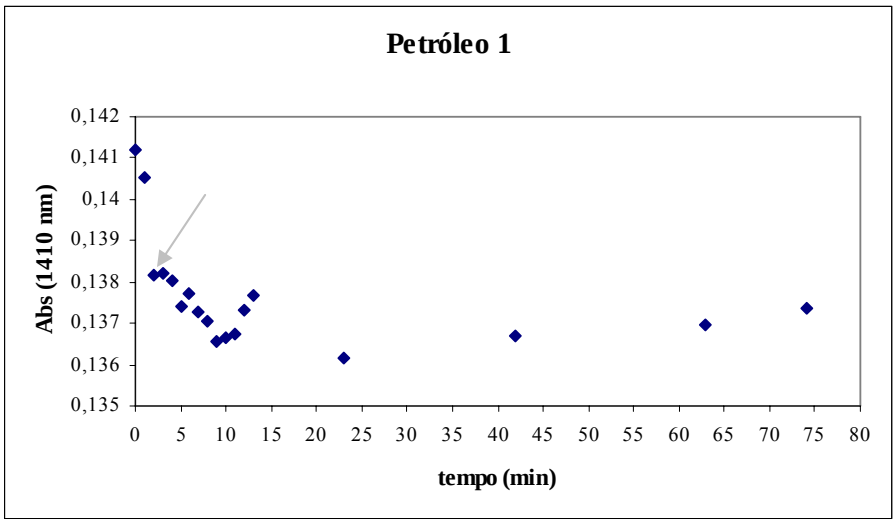


Figura 42 – Absorbância no comprimento de onda de 1410 nm.

A Figura 43 apresenta a coleção dos espectros das amostras de petróleo obtidos através da sonda de reflectância difusa. Os comprimentos de onda (nm) estão associados às vibrações dos possíveis grupos presentes no petróleo.

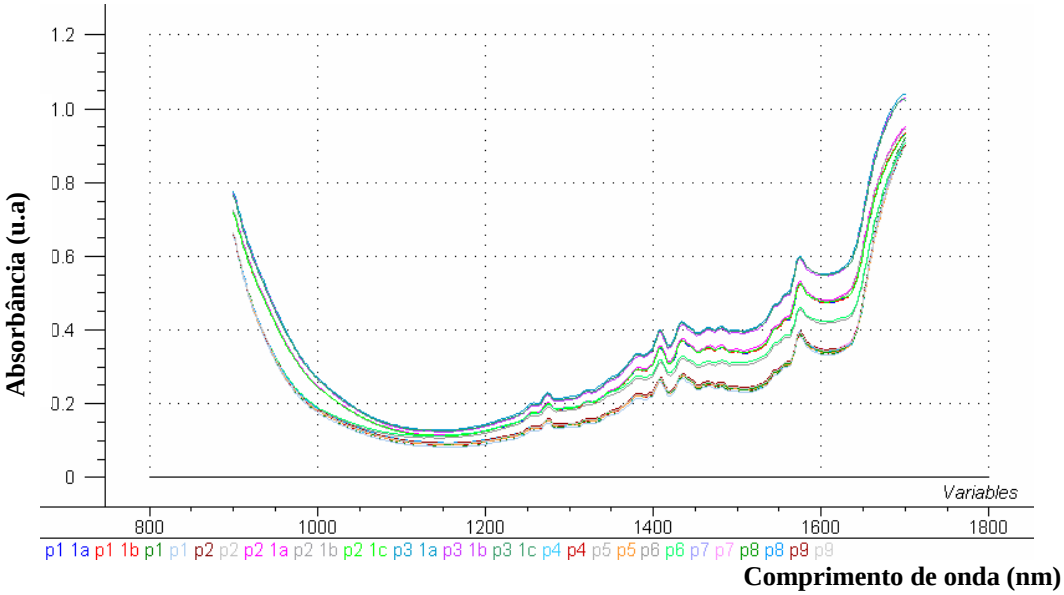


Figura 43 - Perfil dos espectros das amostras de petróleo obtidos por sonda de reflectância difusa.

As faixas espectrais de 1800-1600 nm, 1400-1370 nm, 1200-1150 nm e 1030-1000 nm correspondem, respectivamente, às bandas do 1° sobretom, combinação do 1° sobretom, 2° sobretom e combinação do 2° sobretom das ligações C-H das moléculas alifáticas. Os comprimentos de onda em 1685 nm e 1143 nm correspondem, respectivamente, as bandas do 1° sobretom e do 2° sobretom das ligações C-H de compostos aromáticos. A região de 1600-1420 nm corresponde às bandas do 1° sobretom das ligações de N – H e O – H, enquanto a região de 1470-1390 nm está relacionada às bandas do 3° sobretom da ligação de C=O. Por último a faixa espectral de 1100-800 nm relacionadas às bandas do 3° sobretom das ligações de N-H C-H e 1000 nm às bandas do 2° sobretom das ligações de O-H (BUENO, 2004; LIMA, 2003).

4.1.3 – Desenvolvimento do Modelo de Calibração

A partir dos espectros obtidos nas regiões do MIR e NIR foram elaborados modelos de calibração pelo método de regressão por mínimos quadrados parciais (*PLSR*) para estimar as propriedades densidade °API; % m/m de água e % m/m de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA).

Existem diferentes tipos de pré-processamento dos dados espectrais encontrados na literatura, tais como: correção de linha de base, normalização, cálculo da derivada, alisamento, correção do fator multiplicativo do sinal (MSC). O pré-processamento é

aplicado antes da calibração para melhorar a eficiência do modelo de calibração (MARTENS & NAES *apud* MESSERSCHMIDT, 1999; OLIVEIRA, 2006). Nesse estudo, os pré-processamentos utilizados nos dados espectrais para elaborar os modelos de calibração por *PLSR* foram:

- Sem pré-processamento – foram utilizados os espectros sem nenhum tratamento.

- Normalização pela média - a média dos espectros é calculada e em seguida é subtraída dos espectros individuais. Esses espectros individuais são então divididos pela raiz quadrada da soma dos quadrados dos valores obtidos na subtração. Apresenta como principal vantagem reduzir as diferenças entre medidas de uma mesma amostra (OLIVEIRA, 2006). Esse tipo de pré-processamento foi o que apresentou melhor resposta para as propriedades do petróleo utilizadas nesse estudo, com exceção apenas para o modelo do % m/m de asfaltenos que apresentou melhor correlação utilizando a 2° derivada.

- Primeira derivada e Segunda derivada - A derivada é freqüentemente usada para melhorar a definição de bandas que se encontram sobrepostas, remover ruídos em uma mesma região espectral e/ou para correção da linha base (COSTA FILHO & POPPI, 2002). Também apresenta como vantagem a remoção dos efeitos da linha de base dos espectros que varia dependendo das condições de obtenção do espectro, tal como variação de temperatura, etc. No entanto, o uso da derivada dificulta a interpretação dos espectros, já que os mesmos representam, no caso da análise de componentes principais, as variações mais relevantes nas amostras de calibração. Nesse estudo, o modelo de calibração obtido para %m/m de asfaltenos em petróleo teve melhor resposta utilizando a 2° derivada como pré-processamento dos dados espectrais.

O uso do método por *PLSR* para construção dos modelos de calibração foi motivado pela complexidade das amostras de petróleo. Neste trabalho, os valores obtidos pelos métodos tradicionais mostrados nas Tabelas 3 e 4 para % m/m de água e % m/m de SARA, foram utilizados como valores de referência para construção dos modelos de calibração a partir dos espectros adquiridos por infravermelho.

Normalmente, a construção de um modelo quimiométrico envolve dois grupos de amostras: amostras de calibração e de validação. O número de amostras no conjunto de calibração é maior do que no conjunto de validação, mas a quantidade inserida em cada grupo é definida pelo usuário (LIMA, 2003). A validação cruzada foi selecionada para a elaboração dos modelos de calibração desse estudo, pois o número de amostras desse conjunto não era suficiente para a utilização da validação externa. Na validação cruzada de um modelo de

calibração, uma amostra, ou mais de uma, são retiradas do conjunto das amostras de calibração. Os modelos de calibração são então elaborados com as amostras remanescentes para diferentes números de componentes principais, com a concentração da amostra que foi retirada determinada em cada modelo. Os valores das concentrações obtidas pelos modelos são usados para o cálculo do *RMSEP* (raiz do quadrado do erro médio de previsão) ou *RMSECV* (raiz do quadrado do erro médio da validação cruzada) de acordo com a equação 3 descritas no item 2.6. Esse processo é repetido até que todas as amostras tenham suas concentrações determinadas. O modelo final é aquele que apresenta menor valor de *RMSEP* ou *RMSECV* com um determinado número de componentes principais (Manual do usuário PLS plus IQ *apud* OLIVEIRA, 2006).

Neste estudo os modelos foram obtidos através do programa do *Unscrambler 9.2.* Com o objetivo de obter os melhores modelos, o programa permite que diferentes parâmetros sejam analisados. Os modelos apresentados, tanto no MIR quanto no NIR, foram avaliados através das seguintes informações:

- ✓ Valores discrepantes – a ferramenta utilizada para a detecção de amostras com valores discrepantes foi através da análise do gráfico de *scores*, o qual que fornece as projeções das amostras nas componentes principais do modelo. Além do gráfico de *scores*, o gráfico de influência também foi analisado. Este apresenta a variância residual *versus* influência (gráfico de influência ou *leverage*). É importante o conhecimento das amostras em análise, pois amostras com valores discrepantes informa o quanto é diferente do restante do conjunto de calibração e por esse motivo não podem ser eliminadas indiscriminadamente (Figura 44 a e b).
- ✓ Variáveis independentes (variáveis espectrais) – as variáveis foram selecionadas através do conhecimento prévio do número de onda (ou comprimento de onda) correspondente à vibração dos grupos funcionais e através do gráfico do coeficiente de regressão. Quanto mais próximo de zero o coeficiente estiver, menos influência exerce sobre o modelo. A seleção de variáveis permite eliminar os termos que não são relevantes na modelagem e gera um sub-conjunto com o melhor número de variáveis, maior sensibilidade e linearidade para o(s) analito(s) de interesse (Figura 44 c).
- ✓ Coeficiente de correlação – o coeficiente de correlação foi analisado através do gráfico de predito *versus* medido. Esse gráfico apresenta os valores para a correlação da calibração (em azul) e correlação da validação (em vermelho) (Figura 44 d).
- ✓ Erro – através do gráfico predito *versus* medido é possível plotar os valores dos erros. O RMSEC (raiz do quadrado do erro médio de calibração) é um parâmetro que

quantifica o ajuste do modelo aos dados das amostras de calibração. É usado para avaliar o número de variáveis independentes que deve ser usado no modelo, pois o número de variáveis a ser usado deve corresponder ao menor valor de RMSEC. O RMSEPV (raiz do quadrado do erro médio de previsão a partir da validação cruzada), quantifica a magnitude dos resíduos da propriedade prevista para as amostras de validação cruzada e é usado para determinar a precisão das previsões para amostras desconhecidas.

- ✓ Número de componentes principais (PC's) – indica quantas componentes são necessárias para explicar a variabilidade do conjunto de calibração. Esse número foi escolhido através da utilização da curva de variância residual de Y (Figura 44 e).

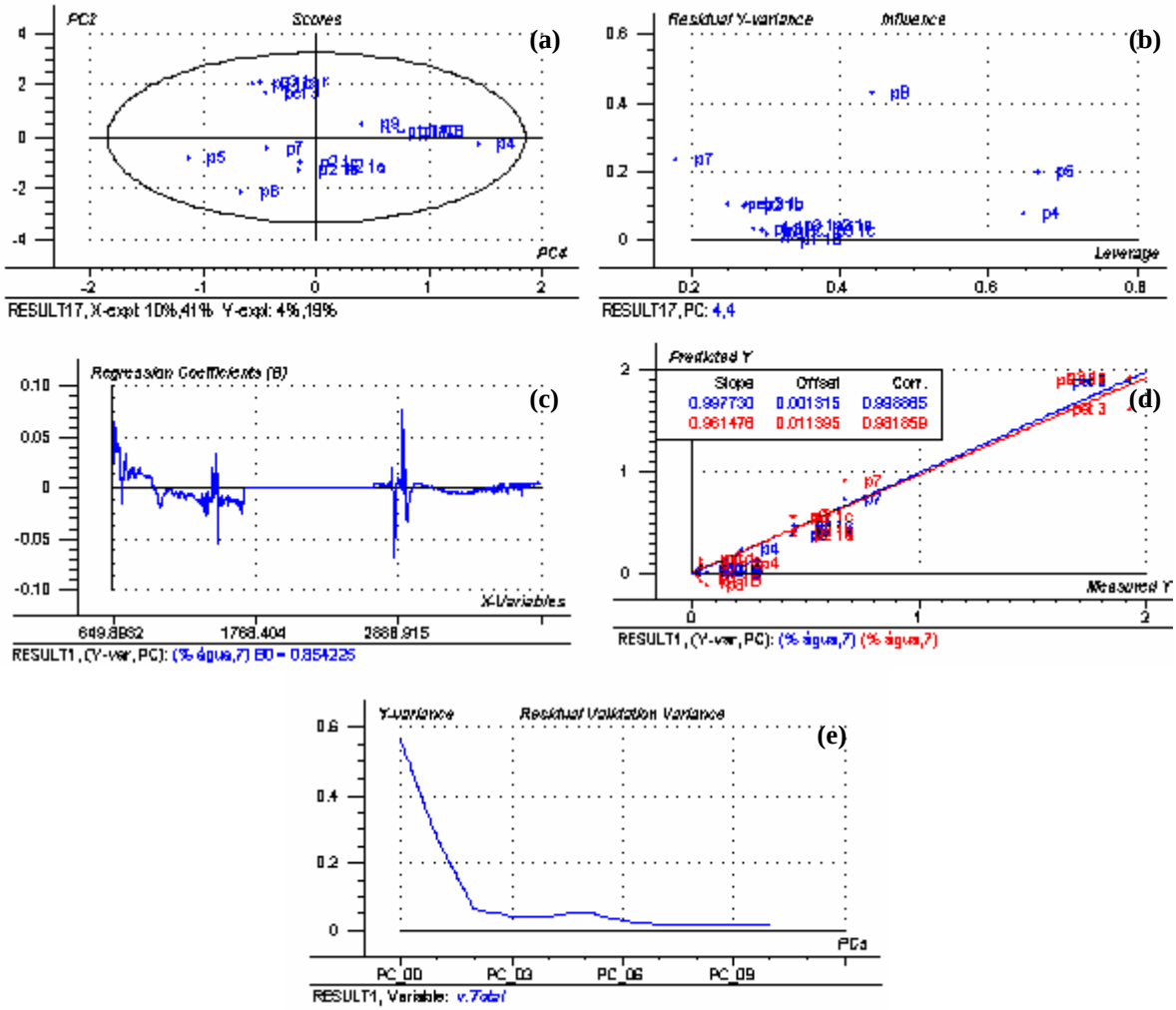


Figura 44 - Perfil dos gráficos obtidos pelo programa do Unscrambler (a) gráfico de *scores*; (b) o gráfico de influência; (c) gráfico do coeficiente de regressão; (d) gráfico predito *versus* medido; (e) gráfico variância residual de Y *versus* n° de componente principal.

De modo resumido, para a elaboração dos modelos de calibração, foi seguido a seguinte seqüência: pré-tratamento, calibração de um modelo inicial, observação, eliminação

de pontos discrepantes (*outliers*) e refinamento do modelo (seleção de variáveis), verificação e interpretação do modelo final.

4.1.3.1 – Modelos de Calibração No MIR - Célula de ATR

a) Densidade °API

A região espectral utilizada para modelar o °API foi de 1655-650 cm-¹. Conforme observado nos espectros apresentados nas Figuras 36 e 37, essa região apresenta diferenças espectrais relevantes para a diferenciação das amostras de petróleo. A Figura 45 apresenta os coeficientes de regressão para essa região espectral de 1655-650 cm-¹. Esse gráfico mostra a importância das variáveis independentes (número de onda) para a previsão da variável dependente.

Figura 45 – Coeficientes de regressão.

Existem diversas ferramentas para a detecção de *outliers* (amostras discrepantes). Nesse estudo, a análise foi feita através de dois tipos de gráficos. Conforme apresentados na Figura 46a e 46b, esses gráficos correspondem respectivamente, ao gráfico de *scores*, que fornece as projeções das amostras nos componentes do modelo e o gráfico de variância residual *versus* influência (gráfico de influência ou *leverage*).

A amostra P4 apresenta alto valor de *Leverage* (distância do centro à massa projetada) quando comparada com as demais amostras, indicando grande influência no modelo. Entretanto, esta também apresenta baixo valor de resíduo (distância da amostra ao modelo) o informa que não deve apresentar muita influência para a modelagem da calibração, portanto não é considerada uma amostra discrepante. Por outro lado, a amostra P6 tem resíduo e *Leverage* alto, sendo considerada uma forte candidata a "outlier". No gráfico de *Scores*

(Figura 36a), observa-se que todas as amostras estão dentro da elipse, indicando que nenhuma amostra deve ser retirada do modelo de calibração.

O comportamento das amostras P4 e P6, classificadas como extrapesado e asfático, respectivamente, pode ser explicado apresentarem características diferentes dos demais petróleos.

O número de componentes principais é escolhido através da observação do gráfico da curva de variância residual de Y apresentado na Figura 36c. Nesse modelo, foram necessárias 3 componentes principais para explicar 91% da variação de x e 98% da variação de y. Se fosse utilizado 4 componentes principais, acrescentaria 8% da variação de x e nenhum acréscimo para variação de y. Portanto, não é conveniente acrescentar mais uma componente principal para que não ocorra sobreajuste do modelo de calibração.

A Figura 46d apresenta valores previstos *versus* valores medidos para a variável de interesse. Nesse modelo de calibração a correlação da calibração foi de 0.99547 e a correlação de validação de 0.9713 para valores da densidade °API na faixa de 13.9 a 29.5.

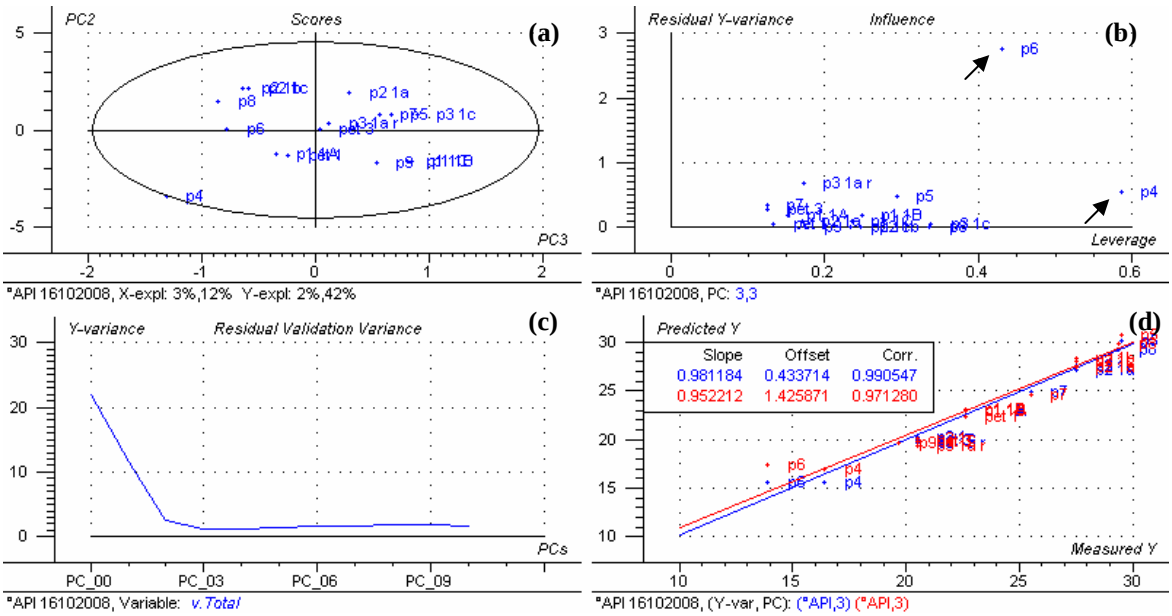


Figura 46 – Modelo de regressão por PLS para densidade °API das amostras de petróleo.

b) - % m/m de água

No modelo para a quantificação de % m/m de água empregando espectros MIR-ATR foi necessário retirar a amostra P6 por ser considerada uma amostra discrepante em comparação com as demais. A eliminação dessa amostra foi feita através da análise do

gráfico de influência, Figura 47, por apresentar alto valor de resíduo e alto valor de *Leverage.* Essa amostra é classificada como petróleo asfáltico e apresenta maior teor de água quando comparada com as demais amostras, com isso o modelo estava com sobreajuste.

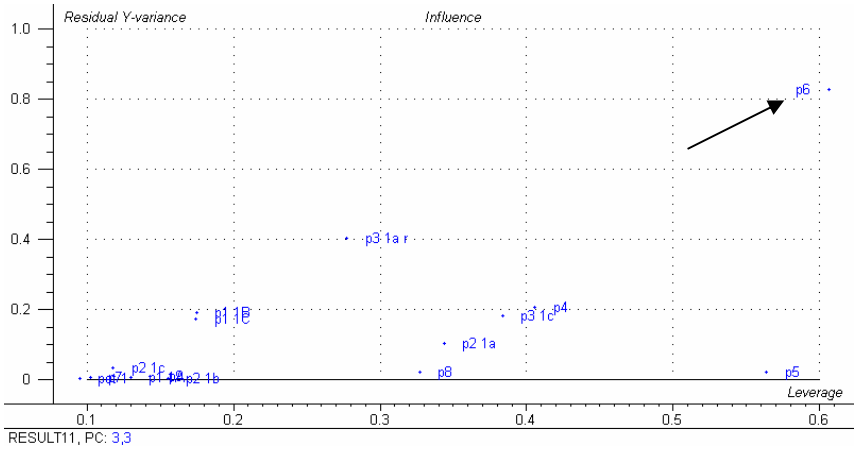


Figura 47 – Gráfico de influência.

As regiões de 4000-2800 e 1675-650 cm^{-1}, característica de estiramento ligação O-H e C-H, foram testadas e o modelo obtido (Figura 48) apresenta correlação de calibração de 0.9989 e correlação de validação de 0.9819 para concentração de água até 2% m/m. Para explicar a variação de água foram necessárias 7 componentes principais.

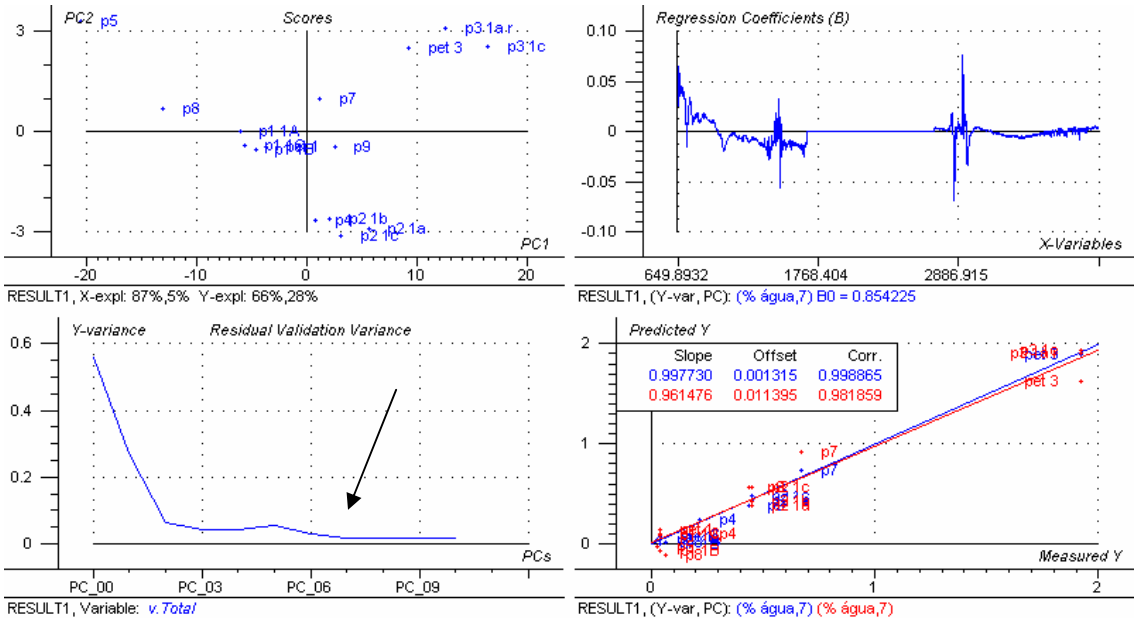


Figura 48 – Modelo 1 de regressão por PLS para % m/m de água das amostras de petróleo.

Selecionando somente a região espectral de 1675-650 cm^{-1}, característica de deformação angular de O-H e C-H, foram necessárias apenas 2 componentes principais para

explicar 91% da variação de x e 98% da variação de y. A Figura 49 apresenta o modelo de calibração por PLSR até 2 % m/m de água em amostras de petróleo correlação para calibração de 0.9892.

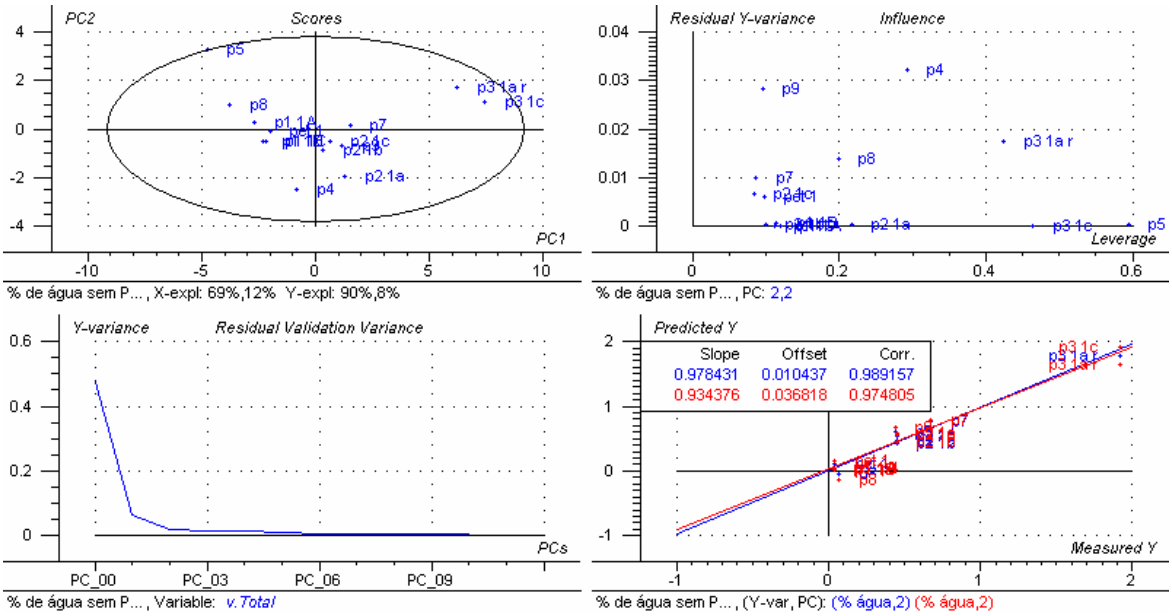


Figura 49 – Modelo 2 de regressão por PLS para % m/m de água das amostras de petróleo.

c) % m/m de Saturados

Para o teor de saturados, a região de 1850 a 690 cm^{-1} da segunda derivada dos espectros foi testada, conforme descrição na literatura para amostras de resíduo de petróleo (HONGFLU et al, 2006). No entanto, para o grupo de amostras de petróleo utilizadas nesse trabalho, foi possível obter um melhor modelo de calibração utilizando as regiões de 4000-2773 cm-¹ e de 1845-796 cm-¹ e apenas normalização pela média como pré-processamento. A correlação obtida foi de 0.9787 para calibração e 0.9635 para validação. Para explicar 96% da variação de x e 95% da variação de y foram necessárias 2 componentes principais. Nesse modelo não houve a necessidade da retirada de nenhuma amostra (Figura 50).

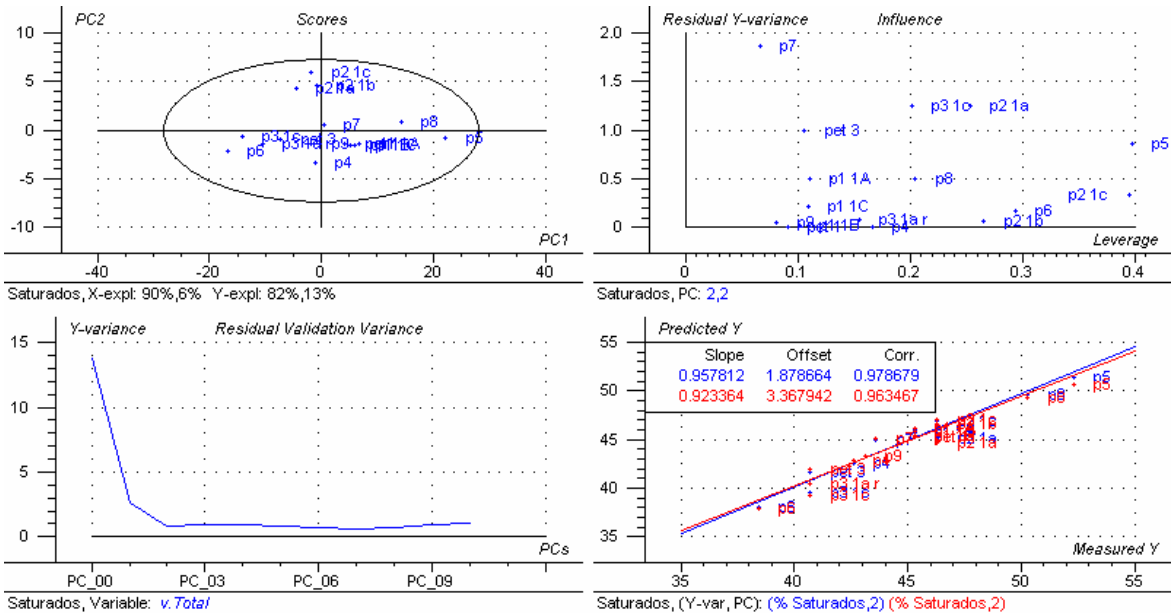


Figura 50 – Modelo de regressão por PLS para % de saturados nas amostras de petróleo.

d) % m/m de Aromáticos

Inicialmente o intervalo de 1850-690 cm-¹, utilizando a 2° derivada, conforme descrição na literatura para amostras de resíduo de petróleo (HONGFLU et al, 2006) foi testada. No entanto, uma análise preliminar dos gráficos de *scores*, de variância residual de Y e de coeficientes de regressão em função de X, possibilitou a seleção de uma faixa espectral que a minimizasse do erro de calibração e com melhor resposta com os dados normalizados. O modelo foi obtido retirando a amostra P6 (petróleo asfático) por apresentar alto valor de resíduo e alto valor de *Leverage*. Utilizando os intervalos 2937-2935; 1448; 1374; 1338; 1328-1272; 1267-1234; 1222-1220; 1041-970; 846-835; 817-802; 765-763; 713-705 e 698 cm-¹, obteve-se uma correlação de 0.9901 e validação de 0.9614. O modelo com 4 componentes principais explica 99% da variação de x e 98% da variação de y (Figura 51).

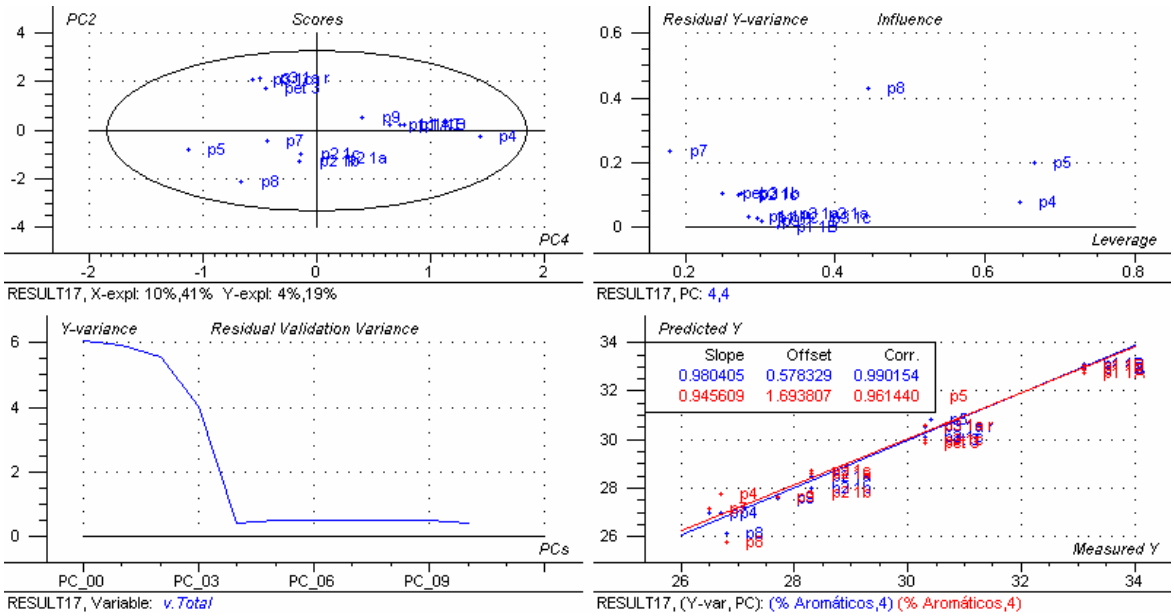


Figura 51 – Modelo de regressão por PLS para % aromáticos nas amostras de petróleo.

e) % m/m de Resinas

Algumas combinações das regiões espectrais foram testadas, mas o modelo com menor erro e com menor número de componentes principais para explicar as variações de x e y foi obtido utilizando as regiões 1376-1373, 1357-1176, 1043-977, 865-833, 808-804, 767-763, 715-705, 688-671 e 663-655 cm^{-1}. Na Figura 52, pode-se observar que o modelo apresenta uma correlação de calibração de 0.9994 e correlação de validação de 0.9016, no entanto o gráfico de influência apresenta a amostra P6 (petróleo asfáltico) com um elevado valor de influencia no modelo, indicando que ela pode está mal modelada e influencia a validação do modelo. Para verificar a influência dessa amostra, foi elaborado um novo modelo (Figura 53) sem a mesma e foi possível observar melhora na correlação de validação (0.9883) e também uma diminuição no número de componentes principais para explicar a variação de x e de y. O modelo final apresenta correlação de 0.9958 e 4 componentes principais para explicar 100% da variação de x e 100% da variação de y. Sugere-se que um número maior de amostras sejam incluídas ao modelo.

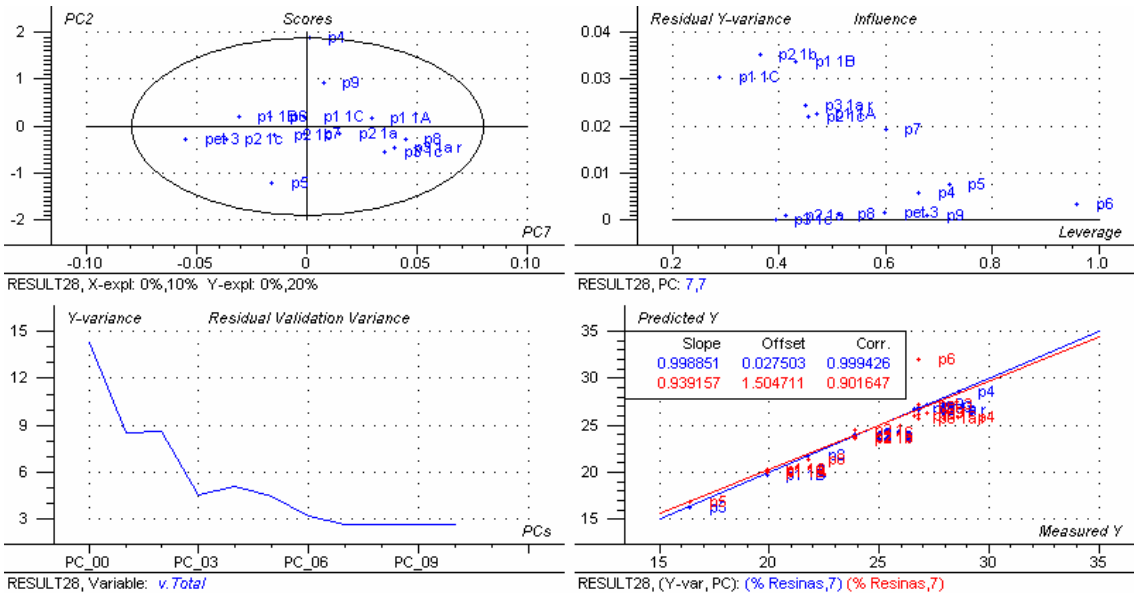


Figura 52 – Modelo 1 de regressão por PLS para % resinas nas amostras de petróleo.

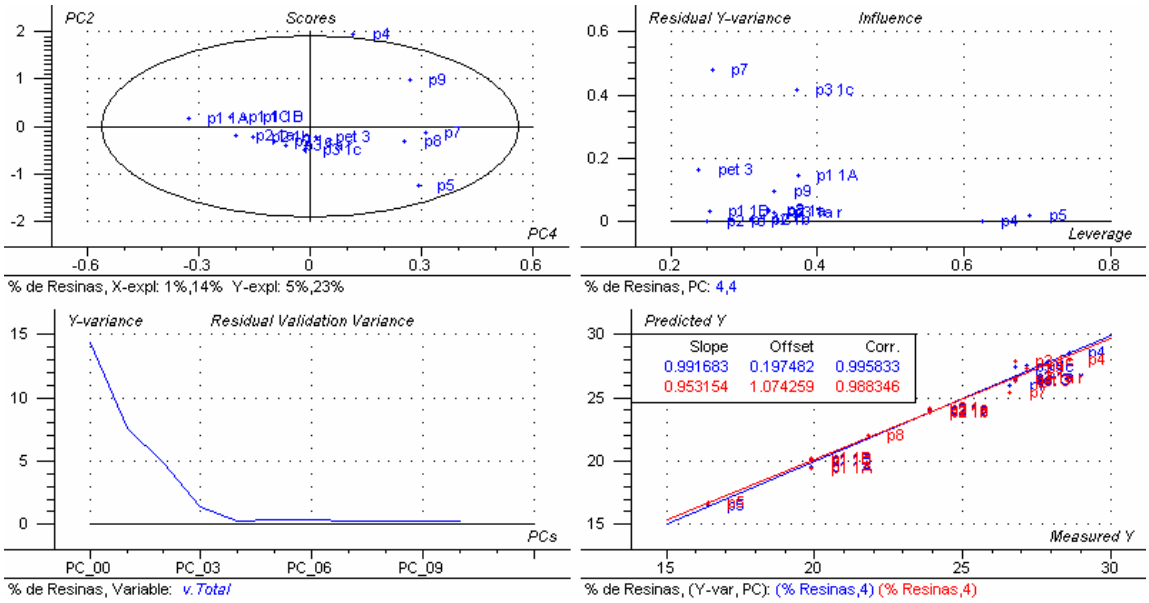


Figura 53 – Modelo 2 de regressão por PLS para % resinas nas amostras de petróleo.

f) % m/m de Asfaltenos

As regiões espectrais de 4000-700; 900-700 e a combinação das regiões de 1645-1300; 1100-100 e 975-700 foram testadas, conforme descrição de WILT & WELCH (1998). Os pré-processamentos também foram testados, no entanto o melhor modelo foi obtido utilizando as combinações das regiões espectrais de 1733-1710; 1621-1267 e 920-650 cm-¹ da 2° derivada

como pré-processamento. Nesse modelo a amostra P5 foi retirada por apresentar valor de referência pelo método tradicional abaixo do limite de quantificação do método.

As amostras P7 e P8, conforme demonstradas na Figura 54, não estão bem modeladas. Assim, foi feito um teste retirando a amostra P8 e o modelo obtido não apresentou aumento na correlação. No entanto, quando a amostra P7 foi retirada do modelo houve uma melhora significativa na correlação do modelo (Figura 55). A amostra P7 é classificada como petróleo pesado e tem a maior concentração de asfalteno, já a mostra P8 é classificada como petróleo médio e tem concentração de asfaltenos próxima ao limite de quantificação do método tradicional, que é 0.9 % m/m. Nesse caso, para tornar o modelo mais robusto, mais amostras deveriam ser acrescentadas ao conjunto de calibração. Sugere-se a seleção de amostras de petróleo com maior variabilidade da concentração de asfaltenos para cubrir toda faixa de concentração, pois o conjunto de amostras de petróleo utilizadas apresenta valores baixos de asfalteno que variam de 0.9 a 3.2 de % m/m.

O modelo final apresentou correlação de calibração de 0.8858 e validação de 0.7099 (Figura 55). Foram necessários 2 componentes principais para explicar 74% da variação de x e 78% da variação de y.

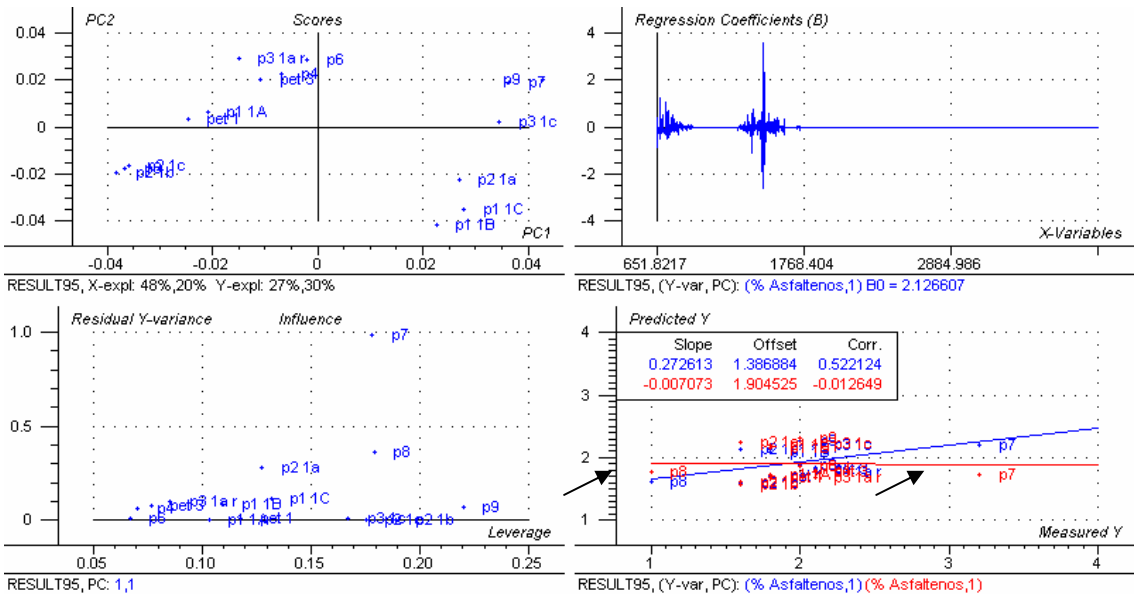


Figura 54 – Modelo 1 de regressão por PLS para % asfaltenos nas amostras de petróleo.

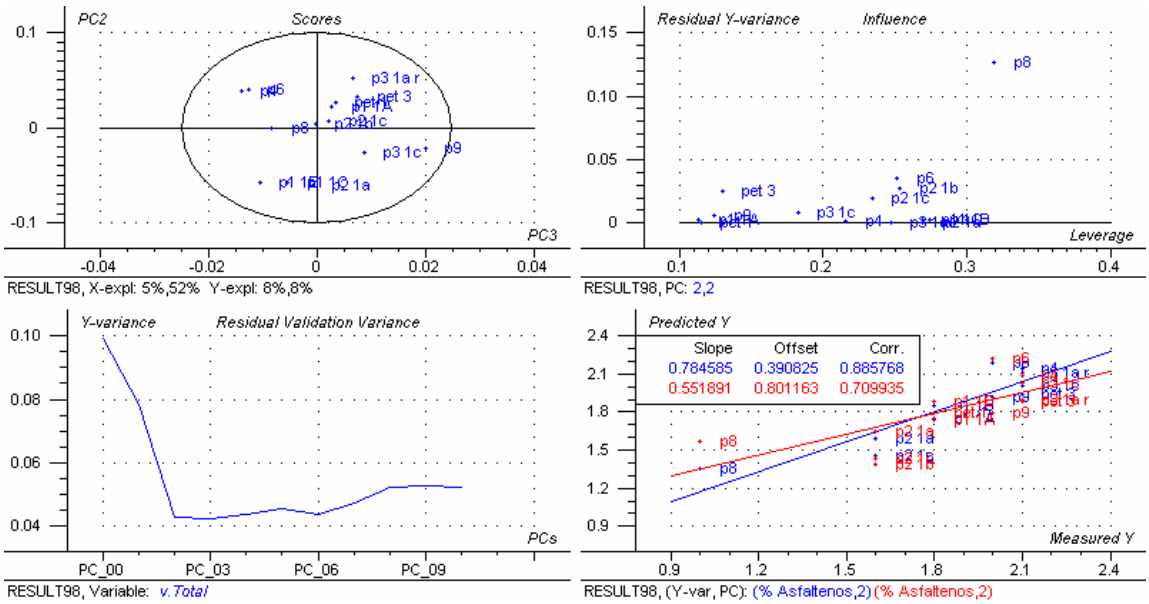


Figura 55 – Modelo 2 de regressão por PLS para % asfaltenos nas amostras de petróleo.

De modo geral, os modelos se comportaram melhor com o uso da normalização pela média como pré-processamento, com exceção para % m/m de asfalteno que foi obtido por segunda derivada. Os intervalos espectrais escolhidos para o desenvolvimento da calibração foram obtidos a partir da análise preliminar dos coeficientes de regressão, dos gráficos de *scores*, dos coeficientes de regressão em função de X e da variância residual de Y obtidos pela calibração por PLSR. Também foram avaliados os erros obtidos pela validação cruzada. Estes erros foram considerados pequenos quando comparados com a faixa utilizada na construção dos modelos.

g) Resumo dos Modelos Obtidos no MIR

O resumo dos resultados obtidos para os modelos desenvolvidos por PLSR a partir dos espectros no infravermelho médio pela célula de ATR pode ser observado na Tabela 5. Os valores obtidos indicam que a técnica tem grande potencial para a análise das propriedades densidade °API, % m/m de água, NAT e SARA em amostras de petróleo, pois possuem alta correlação entre os dados de referência e os previsto pelo modelo.

Tabela 5 – Resumo dos modelo de regressão por PLS para as amostras de petróleo.

Parâmetro	Calibração	RMSEC	Previsão	RMSECV	Componente Principal
Densidade °API	0.9955	0.6001	0.9713	1.092	3
% m/m de água (modelo 2)	0.9892	0.0912	0.9748	0.1390	2
% m/m Saturados	0.9787	0.7146	0.9635	0.9330	2
% m/m Aromáticos	0.9902	0.3203	0.9614	0.6375	4
% m/m Resinas (modelo 2)	0.9958	0.3213	0.9883	0.5443	4
% m/m Asfaltenos* (modelo 2)	0.8858	0.1357	0.7099	0.2072	2

* - apenas o modelo construído para % m/m de asfalteno foi necessário a utilização da 2° derivada como pré-processamento dos dados espectrais, os demais modelos foram construídos com normalização pela média.

4.1.3.2 – Modelos de Calibração no NIR – Sonda de DR

Os espectros obtidos através da célula de ATR na região do MIR resultaram em modelos de calibração com elevada correlação e deixaram precedentes para o questionamento se estudos com reflectância difusa na região do infravermelho próximo também apresentariam resultados promissores. Com exceção do % m/m da água, as tentativas de elaboração de modelos de calibração multivariada para as demais propriedades do petróleo não apresentaram correlação superior a 0.5. Esse resultado já era esperado, pois para a utilização da sonda de reflectância é necessário que o meio possa refletir, o que não acontece com as amostras de petróleo desidratado. As amostras de petróleo com concentração de água inferior a 1% m/m não apresentam boa correlação, no entanto as amostras P3 (1,92 % m/m de água) e P6 (4,81 % m/m de água) estão contribuindo para melhorar a baixa correlação obtida para concentrações inferiores de % de água (Figura 56).

O modelo para % m/m de água foi obtido utilizando a normalização pela média como pré-processamento e a região espectral compreendida entre 900-1600 nm. A correlação da calibração foi de 0.9942 com RMSEC de 0.1422 enquanto a correlação para previsão foi de 0.9862 e RMSEP de 0.2194 com 4 componentes principais para explicar.

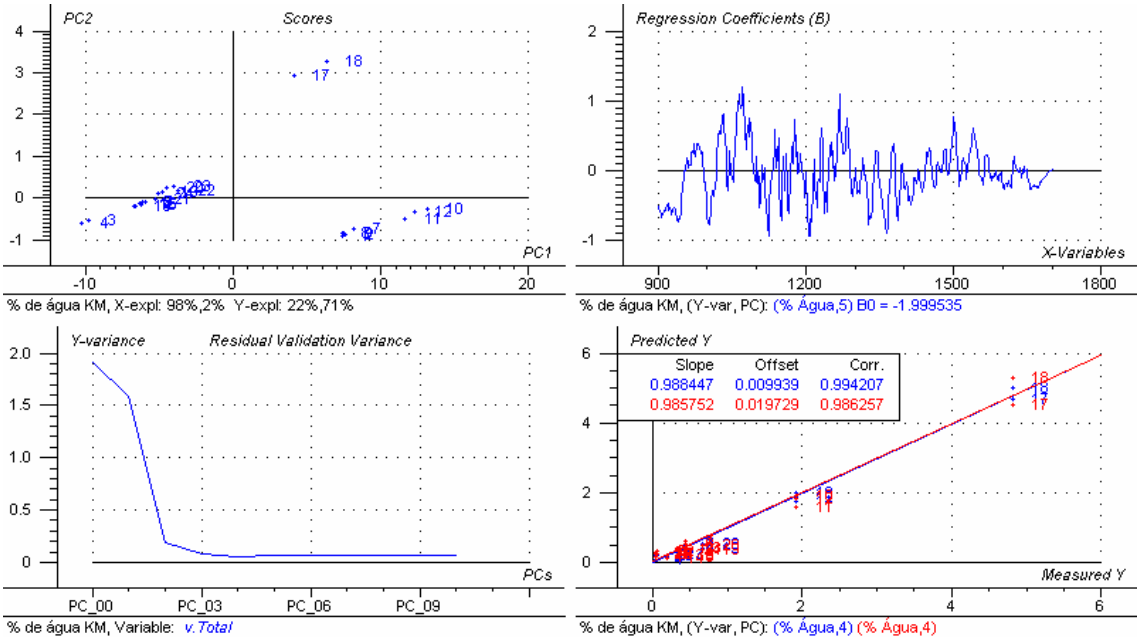


Figura 56 – Modelo de regressão por PLS para % m/m de água nas amostras de petróleo.

4.2 – AMOSTRAS DE EMULSÃO DE PETRÓLEO DO TIPO ÁGUA EM ÓLEO

Após a construção dos modelos de calibração para as amostras de petróleo, optou-se por preparar emulsões sintéticas a partir das três amostras de petróleo previamente selecionadas. Após sintetizar as emulsões foi possível observar diferenças significativas nas cores das emulsões com maiores teores de água. A Figura 57 apresenta três emulsões preparadas com 40% de água e submetidas a taxas de cisalhamento de 1500, 8000 e 15000 rpm. A quantidade de água era a mesma, no entanto a emulsão submetida à taxa de cisalhamento de 15000 rpm apresentou coloração marrom. Essa observação está de acordo com as informações encontradas na literatura para emulsões de petróleo do tipo água em óleo (RAMALHO et al., 2006).

De modo geral, quanto maior a taxa de cisalhamento aplicada menor será o tamanho médio das gotas e maior será a dispersão de luz por conseqüência observa-se a emulsão com coloração marrom.

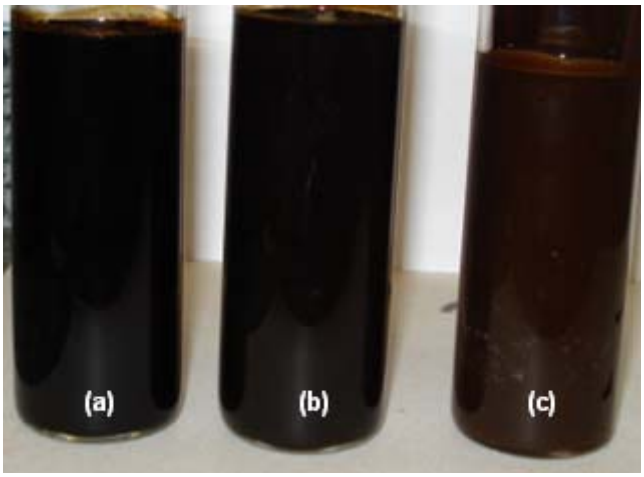


Figura 57 – Emulsões do tipo água em óleo com 40% de água;
a) taxa de cisalhamento 1500 rpm; b) taxa de cisalhamento 8000 rpm; c) taxa de cisalhamento 15000 rpm.

4.2.1 – Resultados de Caracterização

As amostras de emulsão de petróleo do tipo água em óleo foram analisadas para determinar o % m/m de água e a distribuição do tamanho de gota (DTG) em μm, de acordo com procedimentos descritos anteriormente. Os resultados estão divididos nos dois grupos de calibração, grupo I com 27 amostras e grupo II com 54 amostras. A Tabela 6 apresenta os resultados das análises realizadas pela norma ASTM e difração a laser nas emulsões de petróleo para o grupo I, enquanto as Tabelas de 7 a 9 apresentam os resultados obtidos para o grupo II.

Tabela 6 - Resultado das análises de emulsão do Grupo I de calibração.

Taxa de Cisalhamento (rpm)	Identificação da amostra	% m/m de água	D(0.1) em µm	D(0.5) em µm	D(0.9) em µm
1500	P1 5a	5,5	1,841	13,143	26,533
8000	P1 5b	5,7	1,242	2,931	8,135
15000	P1 5c	5,6	1,028	1,811	3,301
1500	P1 20a	21,7	2,878	20,704	44,192
8000	P1 20b	22,9	1,161	3,033	9,365
15000	P1 20c	22,5	1,052	1,843	3,259
1500	P1 40a	43,8	1,682	16,198	39,675
8000	P1 40b	43,2	1,145	2,716	8,049
15000	P1 40c	43,7	1,156	2,280	4,812
1500	P2 5a	6,0	3,213	23,178	50,980
8000	P2 5b	6,4	1,271	6,435	12,941
15000	P2 5c	6,2	1,272	2,047	3,265
1500	P2 20a	24,2	6,418	28,047	55,585
8000	P2 20b	22,9	1,163	6,192	12,763
15000	P2 20c	22,9	1,185	2,174	3,818
1500	P2 40a	43,1	5,193	29,268	54,335
8000	P2 40b	43,8	1,183	5,129	10,834
15000	P2 40c	43,7	1,238	2,135	3,518
1500	P3 5a	5,3	1,772	15,279	33,989
8000	P3 5b	5,3	1,061	2,241	5,333
15000	P3 5c	5,3	0,846	1,498	2,491
1500	P3 20a	22,4	1,596	15,335	33,114
8000	P3 20b	22,5	1,075	2,152	5,462
15000	P3 20c	22,6	0,950	1,558	2,982
1500	P3 40a	44,3	1,779	13,997	30,453
8000	P3 40b	44,8	1,103	2,215	6,256
15000	P3 40c	44,4	1,023	2,061	7,074

Tabela 7 - Resultado das análises de emulsão do petróleo 1 do Grupo II de calibração.

Taxa de Cisalhamento (rpm)	Identificação da amostra	% m/m de água	D(0,1) em µm	D(0,5) em µm	D(0,9) em µm	D(3,2) em µm	D(4,3) em µm
1500	P1 2a	3,28	*	*	*	*	*
8000	P1 2b	3,31	*	*	*	*	*
15000	P1 2c	3,09	*	*	*	*	*
1500	P1 3a	4,81	*	*	*	*	*
8000	P1 3b	5,38	1,407	3,514	17,893	2,943	7,707
15000	P1 3c	5,28	1,000	1,603	2,943	1,566	4,781
1500	P1 4a	7,55	3,746	37,647	81,141	10,530	40,493
8000	P1 4b	8,7	1,375	3,586	29,371	2,971	9,691
15000	P1 4c	8,5	1,026	1,792	3,542	1,693	3,391
1500	P1 5a	9,68	10,120	47,319	114,487	14,983	59,254
8000	P1 5b	10,55	1,242	3,064	9,637	2,536	6,820
15000	P1 5c	9,99	0,969	1,804	3,183	1,607	1,963
1500	P1 6a	20,17	5,195	25,163	58,394	9,856	29,452
8000	P1 6b	22,29	1,216	3,044	9,535	2,496	5,291
15000	P1 6c	21,28	1,072	1,816	3,243	1,710	2,879
1500	P1 7a	43,07	9,635	32,868	80,705	12,294	39,763
8000	P1 7b	41,86	1,177	3,561	11,364	2,629	6,789
15000	P1 7c	41,33	1,243	2,075	3,410	1,921	2,223

*- Não foi possível determinar o tamanho das gotas por difração a laser.

Tabela 8 - Resultado das análises de emulsão do petróleo 2 do Grupo II de calibração.

Taxa de Cisalhamento (rpm)	Identificação da amostra	% m/m de água	D(0,1) em µm	D(0,5) em µm	D(0,9) em µm	D(3,2) em µm	D(4,3) em µm
1500	P2 2a	1,9	*	*	*	*	*
8000	P2 2b	2,58	*	*	*	*	*
15000	P2 2c	2,34	*	*	*	*	*
1500	P2 3a	5,09	0,138	12,630	33,290	0,521	14,369
8000	P2 3b	5,52	1,317	4,389	9,761	2,934	4,988
15000	P2 3c	5,87	1,312	1,955	2,938	1,867	2,055
1500	P2 4a	8,95	0,170	17,213	41,191	0,698	18,982
8000	P2 4b	9,16	1,263	4,894	12,212	3,052	6,483
15000	P2 4c	9,34	1,136	1,846	2,889	1,714	1,944
1500	P2 5a	10,79	4,972	28,121	56,720	9,810	30,332
8000	P2 5b	11,1	1,151	5,193	12,048	2,897	6,527
15000	P2 5c	11,45	1,121	1,839	2,886	1,701	1,935
1500	P2 6a	21,1	4,381	27,333	58,038	9,446	30,952
8000	P2 6b	22,2	1,151	5,468	15,857	3,035	8,568
15000	P2 6c	22,16	1,100	1,979	3,590	1,805	2,185
1500	P2 7a	39,35	6,819	30,479	58,910	10,595	32,329
8000	P2 7b	42,37	1,137	5,833	13,316	3,072	13,316
15000	P2 7c	42,88	1,057	1,915	3,550	1,748	2,133

*- Não foi possível determinar o tamanho das gotas por difração a laser.

Tabela 9 - Resultado das análises de emulsão do petróleo 3 do Grupo II de calibração.

Taxa de Cisalhamento (rpm)	Identificação da amostra	% m/m de água	D(0,1) em µm	D(0,5) em µm	D(0,9) em µm	D(3,2) em µm	D(4,3) em µm
1500	P3 2a	2,78	*	*	*	*	*
8000	P3 2b	2,80	*	*	*	*	*
15000	P3 2c	2,73	*	*	*	*	*
1500	P3 3a	4,85	1,190	3,116	23,293	2,633	8,220
8000	P3 3b	4,5	1,140	2,006	4,100	1,874	2,410
15000	P3 3c	4,54	*	*	*	*	*
1500	P3 4a	7,92	1,046	3,078	11,198	2,304	4,957
8000	P3 4b	8,01	1,145	1,994	4,258	1,878	4,258
15000	P3 4c	7,85	0,837	1,483	2,517	1,343	1,598
1500	P3 5a	10,22	1,233	5,930	17,119	3,140	7,887
8000	P3 5b	9,71	1,118	2,071	4,889	1,921	2,642
15000	P3 5c	9,34	0,800	1,390	2,379	1,273	1,526
1500	P3 6a	19,69	1,458	13,941	50,254	4,517	21,823
8000	P3 6b	19,51	1,077	2,153	10,112	2,011	9,667
15000	P3 6c	20,57	0,958	1,587	3,177	1,527	1,962
1500	P3 7a	40,2	1,413	11,683	35,274	4,519	15,338
8000	P3 7b	38,33	1,007	1,969	10,465	1,879	4,411
15000	P3 7c	39,07	1,015	1,932	5,320	1,801	2,832

*- Não foi possível determinar o tamanho das gotas por difração a laser.

4.2.2 – Espectros Obtidos no Infravermelho

Inicialmente foram lidas as 27 amostras de emulsão sintetizadas do grupo I. Com o objetivo de verificar a repetitividade das emulsões e também o perfil dos espectros obtidos, foram sintetizadas as 54 amostras do grupo II.

Os espectros das amostras de emulsão do tipo água em óleo foram obtidos no MIR através da célula de reflectância total atenuada (ATR) e posteriormente no NIR através da sonda de reflectância difusa (DR) e sonda de transmissão. Durante a aquisição dos espectros NIR, o tempo foi monitorado, pois uma leitura imediata ao imergir a sonda não era repetitiva e também não poderia deixar muito tempo, pois poderia ocorrer coalescência das gotas de água. Portanto as leituras foram feitas com 2 minutos. A Figura 58 apresenta o esquema das leituras.

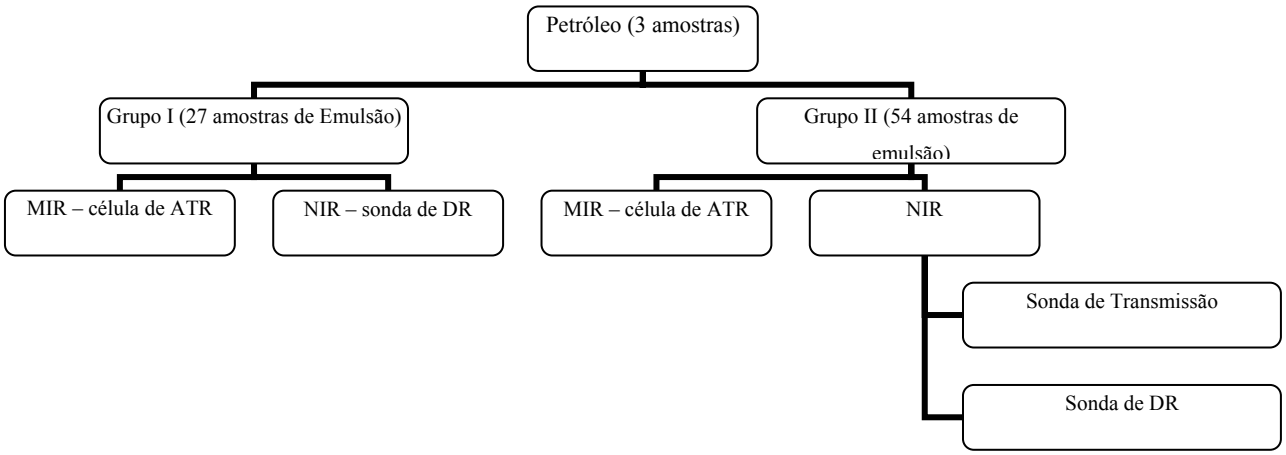


Figura 58 - Esquema das leituras das emulsões de petróleo do tipo água em óleo.

4.2.2.1 – Espectros no Infravermelho MIR – Célula de ATR

Os espectros no infravermelho médio das amostras de emulsão de petróleo do tipo água em óleo (Figura 59), quando comparados com os espectros das amostras de petróleo, apresentam bandas de absorção mais largas e intensas nas regiões de número de onda entre 3600-3100 cm^{-1} e 1650 cm^{-1} que correspondem, respectivamente, ao estiramento de O-H e deformação angular do O-H das moléculas de água presentes no petróleo (SILVERSTEIN et al., 1979). Através da análise visual dos espectros das amostras de emulsão de petróleo, observa-se a presença de 5 amostras com absorbância superior a 0.9 u.a (unidades de absorbância) e deslocamento na linha de base. Esse perfil pode ser explicado pelo espalhamento de luz provocado pelas gotas de água. Observa-se uma inversão dos espectros em relação ao % de água, como por exemplo, as amostras com 20 % m/m de água e taxa de cisalhamento de 15000 e 8000 apresentam deslocamento da linha de base superior à amostra de 40 % m/m com taxa de cisalhamento de 1500. Assim, quanto maior a taxa de cisalhamento aplicada menor será o tamanho médio das gotas e, conseqüentemente, maior será a dispersão de luz provocada pelas gotas de água para uma mesma concentração de água.

Esse comportamento de espalhamento de luz também foi observado para as amostras de emulsão sintetizadas a partir dos petróleos P2 e P3.

As leituras das amostras de emulsão foram extremamente rápidas, menos de 1 minuto, para evitar coalenscência das gotas de água. Para as amostras com 40% de água foi observado

o início da coalenscência das gotas de água nas bordas do cristal durante a aquisição do espectro. Mesmo assim foi possível utilizar essas amostras no conjunto de calibração.

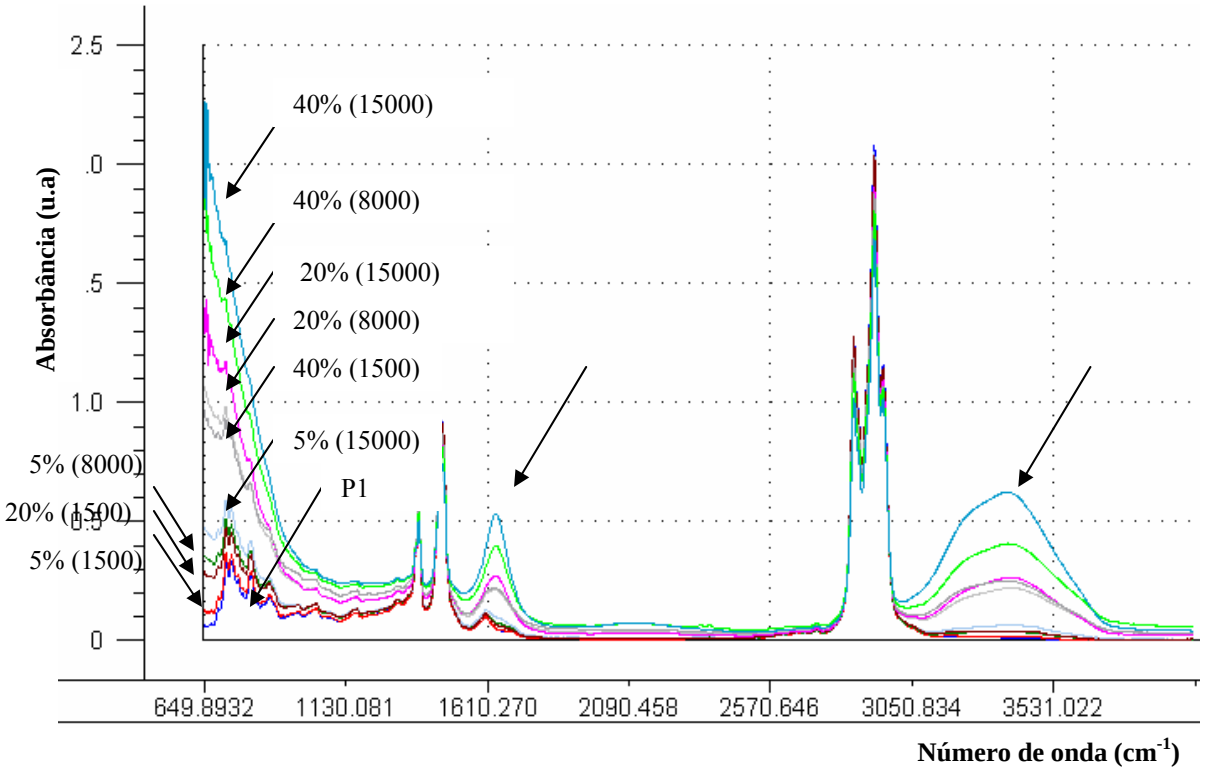


Figura 59 - Perfil dos espectros das amostras de emulsão de petróleo obtidos na célula de ATR -FTIV.

4.2.2.2 – Espectros no Infravermelho NIR – Sonda de Transmissão

A coleção de espectros, obtidos no NIR por sonda de transmissão, estão apresentados na Figura 60. Observa-se bandas de absorção entre 5200 a 6000 cm^{-1} características das bandas de combinação de grupos C-H e do primeiro sobretom das vibrações de C-H e O-H. Também observa-se bandas de absorção acima de 9200 cm^{-1} características das bandas do 3° sobretom das ligações de N-H e C-H e do 2° sobretom das ligações de O-H. Na Figura 60 estão os espectros do petróleo e das emulsões do petróleo 1, observa-se que os espectros das amostras de emulsão apresentam deslocamento de linha de base quando comparado com o espectro de petróleo, isso ocorre devido ao aumento da quantidade de água. Além disso, não foi possível obter espectros através da sonda de transmissão para emulsões com concentrações de água superiores a 1,9 % das amostras a partir do petróleo 2 (Figura 61). Para o petróleo 3 não foi possível obter nem mesmo a amostra de petróleo, pois este já tinha em sua

composição 1,92 % de água.

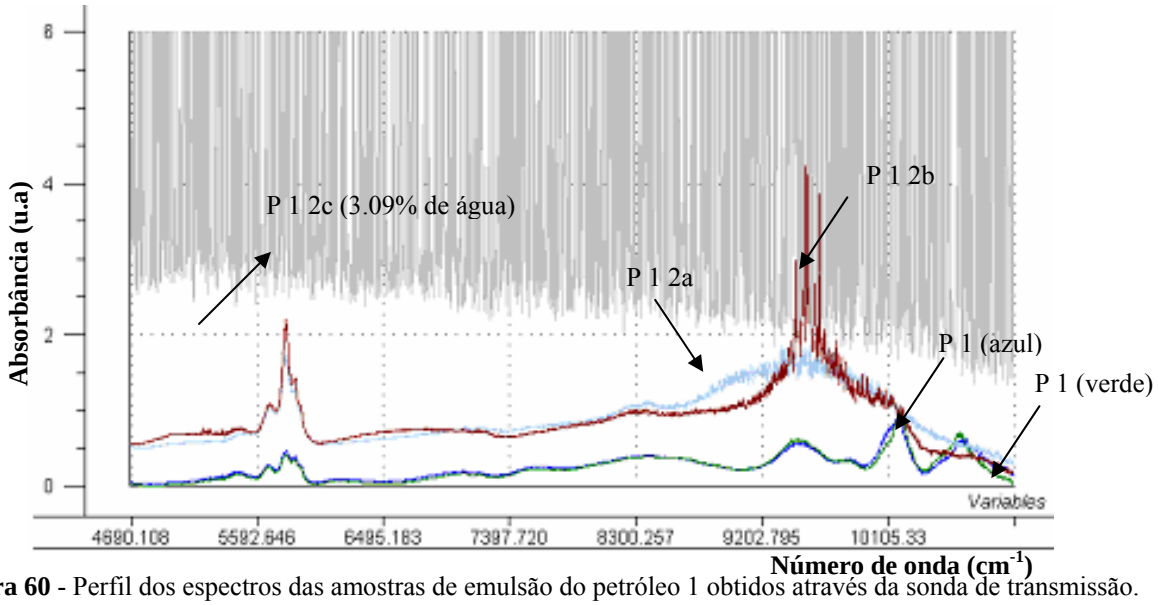


Figura 60 - Perfil dos espectros das amostras de emulsão do petróleo 1 obtidos através da sonda de transmissão.
P1 0.04 % de água; P1 2a 3.28 % de água (1500 rpm);
P1 2b 3.31 % de água (8000 rpm) e P1 2c 3.09 % de água (15000 rpm).

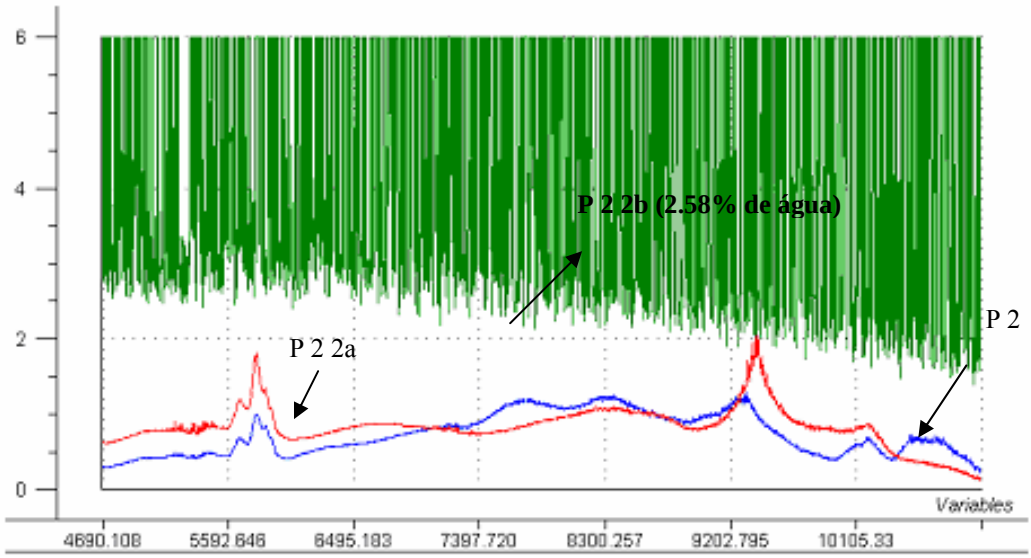


Figura 61 - Perfil dos espectros das amostras de emulsão de petróleo 2 obtidos através da sonda de transmissão.
P2 0.45 % de água; P2 2a 1.9 % de água (1500 rpm) e P2 2b 2.58 % de água (8000 rpm).

4.2.2.3 – Espectros no Infravermelho NIR – Sonda de DR

Inicialmente foi realizado leitura da emulsão do petróleo 1 com 40 % de água variando o tempo, afim de verificar se os 2 minutos para as amostras de petróleo também seria a melhor opção para as amostras de emulsão. Segundo a Figura 62, a leitura realizada depois de 2 minutos ao imergir a sonda no meio do frasco seria a melhor opção.

Através da análise visual dos espectros das amostras de emulsão de petróleo obtidas por sonda de reflectância difusa na região do NIR apresentado na Figura 63, observa-se a mesma inversão dos espectros em relação ao % de água obtidos no MIR. Esse perfil do espectro leva em conta o tamanho da gota de água. Segundo ARAUJO (2007) a ocorrência de espalhamento de luz na região NIR requer que o espaçamento entre gotas seja superior ao comprimento de onda da radiação. Esta sensibilidade dos espectros ao tamanho das gotas é essencial para viabilizar o uso da técnica NIR na avaliação de tamanhos das emulsões de petróleo de interesse industrial. Assim, quanto maior o tamanho médio das gotas, menor será o espalhamento de luz e vice-versa, para um mesmo teor de fase dispersa (água).

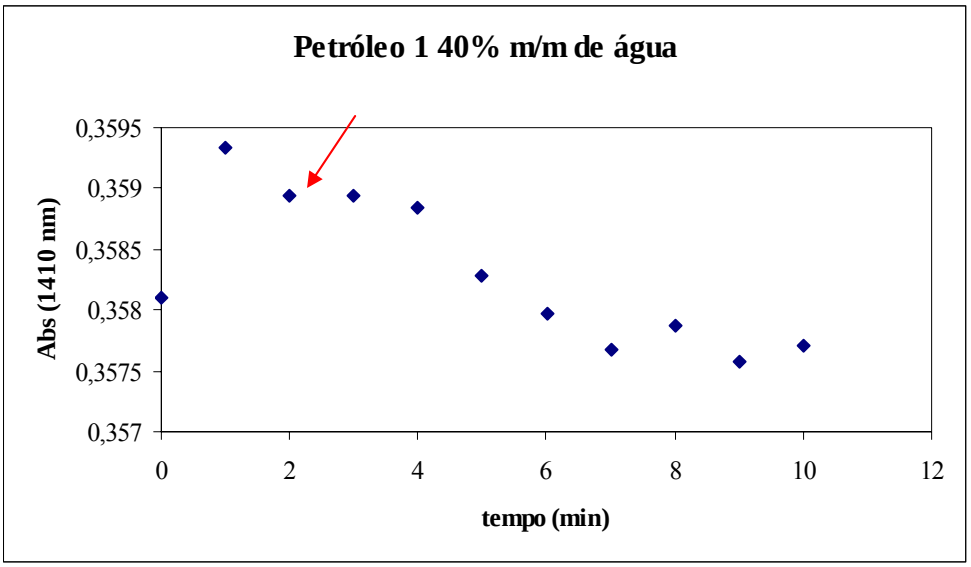


Figura 62 – Absorbância no comprimento de onda de 1410 nm para emulsão de petróleo.

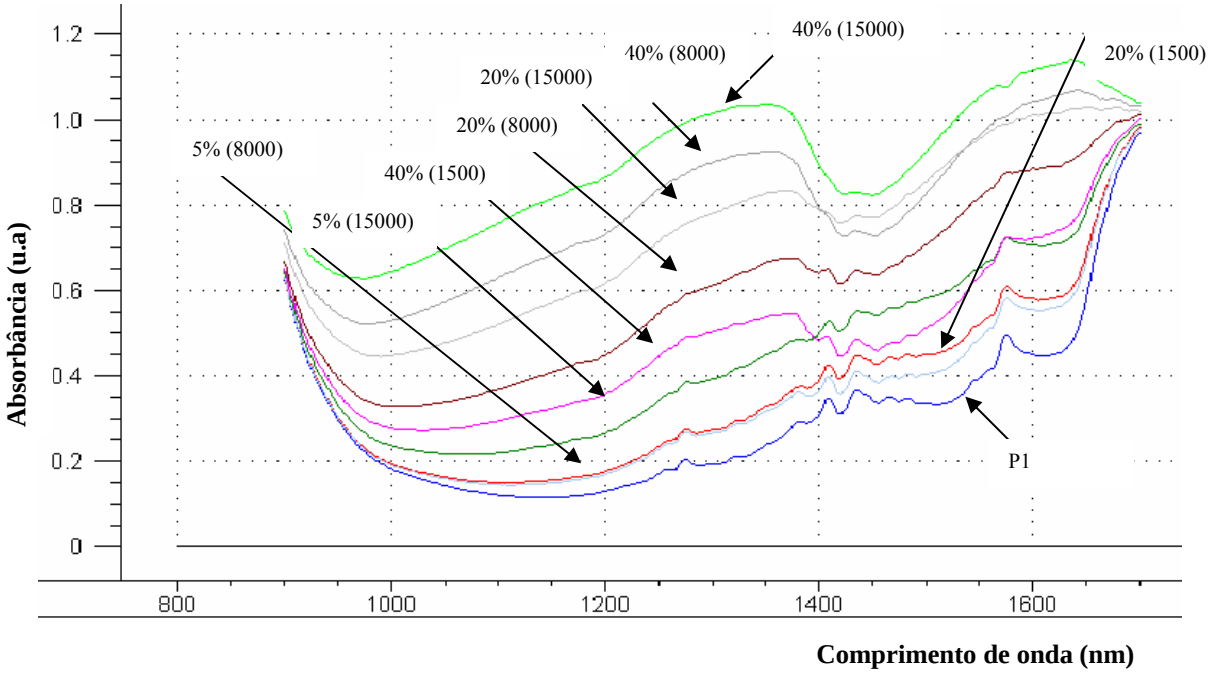


Figura 63 - Perfil dos espectros das amostras de emulsão de petróleo obtidos na sonda de DR no NIR.

4.2.3 – Desenvolvimento do Modelo de Calibração

A partir dos espectros das amostras de emulsões dos dois grupos de calibração foram elaborados modelos de calibração por PLSR para estimar % m/m de água e distribuição do tamanho de gota (DTG). As regiões espectrais foram escolhidas de acordo com as principais diferenças espectrais comparadas com as leituras de petróleo. A validação cruzada foi utilizada para a elaboração dos modelos de calibração, indicando o número das componentes principais para este conjunto de amostras. Além disso, os pré-processamentos utilizados foram:

a) Sem pré-processamento;
b) Normalização;
c) Primeira derivada;
d) Segunda derivada;

Para estimar a distribuição do tamanho de gota foram divididos em dois grupos de calibração. Um modelo de calibração foi elaborado com todas as amostras de emulsão de petróleo e um segundo modelo teve a faixa do tamanho médio das gotas das amostras de emulsão de petróleo reduzido até 10 μm. Esse procedimento teve por objetivo verificar o potencial da espectroscopia na região do infravermelho para estimar pequenos diâmetros de

gota, uma vez que tamanho da gota inferior a 10 μm é considerado um sério problema para indústria, por ser mais difícil separar as fases da emulsão.

Todos os modelos apresentaram menor erro para calibração e validação com o uso da normalização pela média como pré-processamento dos espectros obtidos tanto no MIR quanto no NIR. No final será apresentada uma tabela com o resumo dos modelos de calibração obtidos através da calibração por MIR e NIR.

4.2.3.1 – Modelos de Calibração no MIR - Célula de ATR

a) % m/m de água

Como observado na Figura 64, o modelo teve correlação de 0.9341, RMSEC de 4.0450 e 6 componentes principais para explicar 100% da variação de x e 87% da variação de y. Para esse modelo foi utilizada a mesma faixa espectral de 1675-650 cm^{-1} utilizada para modelar % m/m de água em amostras de petróleo. Além dos espectros das amostras de emulsão de petróleo, também foram utilizados os espectros das amostras de petróleo na calibração. Esse modelo, além de possuir uma faixa de concentração muito extensa até aproximadamente 45 % m/m de água, apresenta faixas de concentração sem nenhuma amostra. Por essa razão optou-se por construir um modelo para concentrações até 12 % m/m de água e outro para alta concentração de água (acima de 12%).

O modelo para concentração de água até 12% m/m teve correlação de 0.9209, RMSEC de 1.3525 e 5 componentes principais para explicar 99% da variação de x e 85% da variação de y (Figura 65).

O modelo desenvolvido para concentrações de água superior a 12% apresentou dois grupos de amostra em torno de 20% e outro em torno de 40%. Esse modelo apresentou correlação correlação de 0.9194 e RMSEC de 4.0262 (Figura 66).

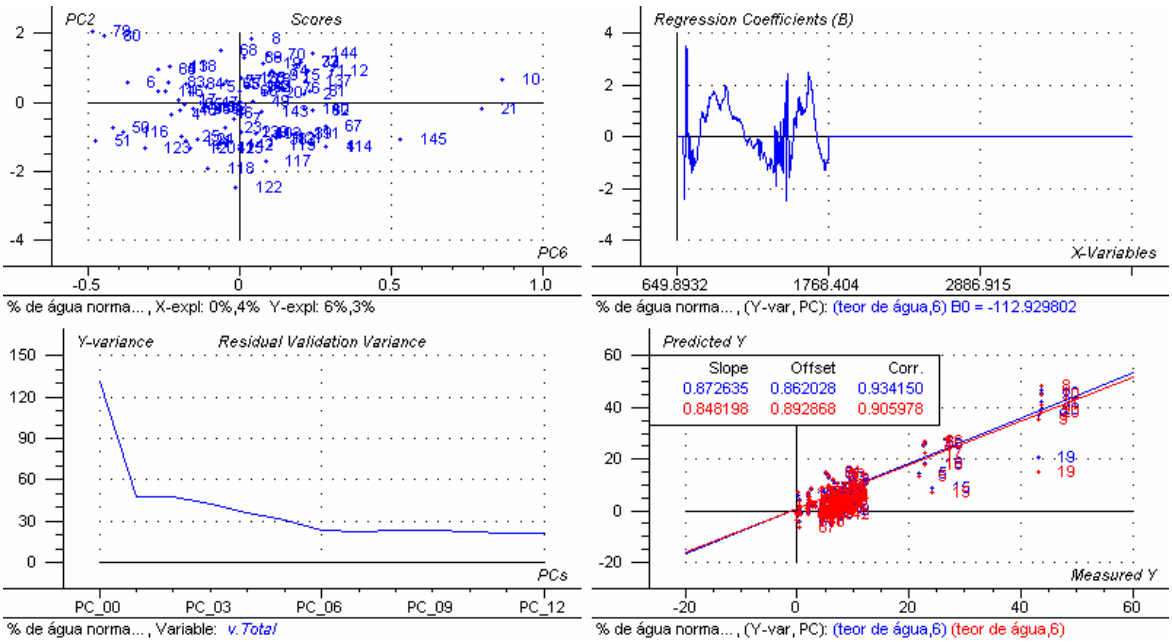


Figura 64 – Modelo 1 de regressão por PLS para concentrações de 0 a 60 % m/m de água.

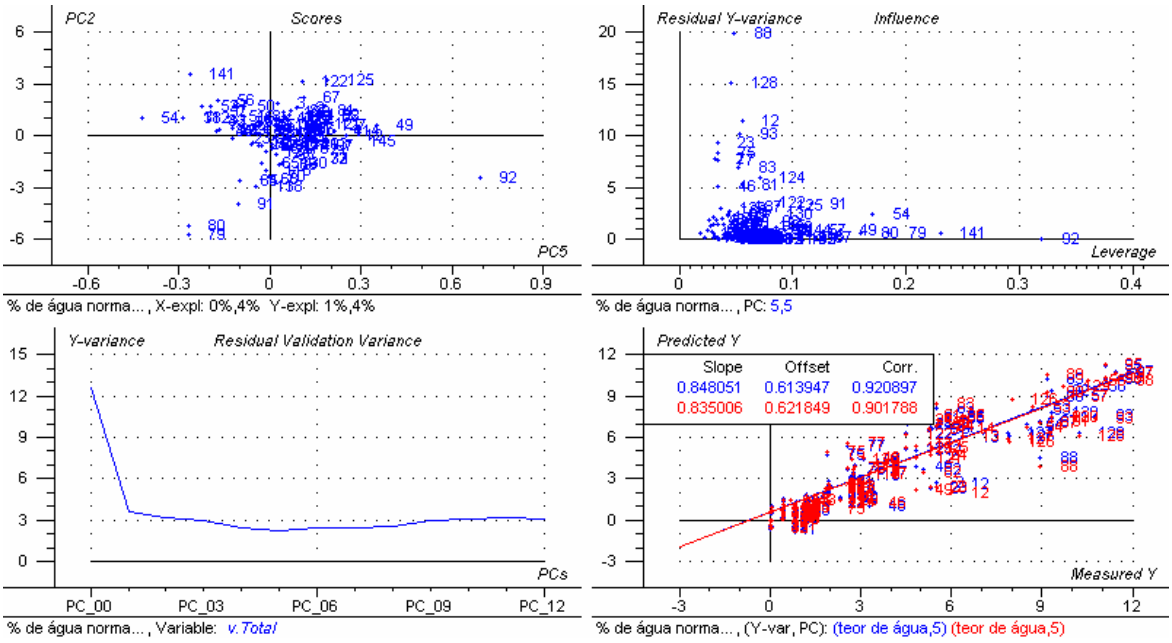


Figura 65 – Modelo 2 de regressão por PLS para concentrações até 12 % m/m de água.

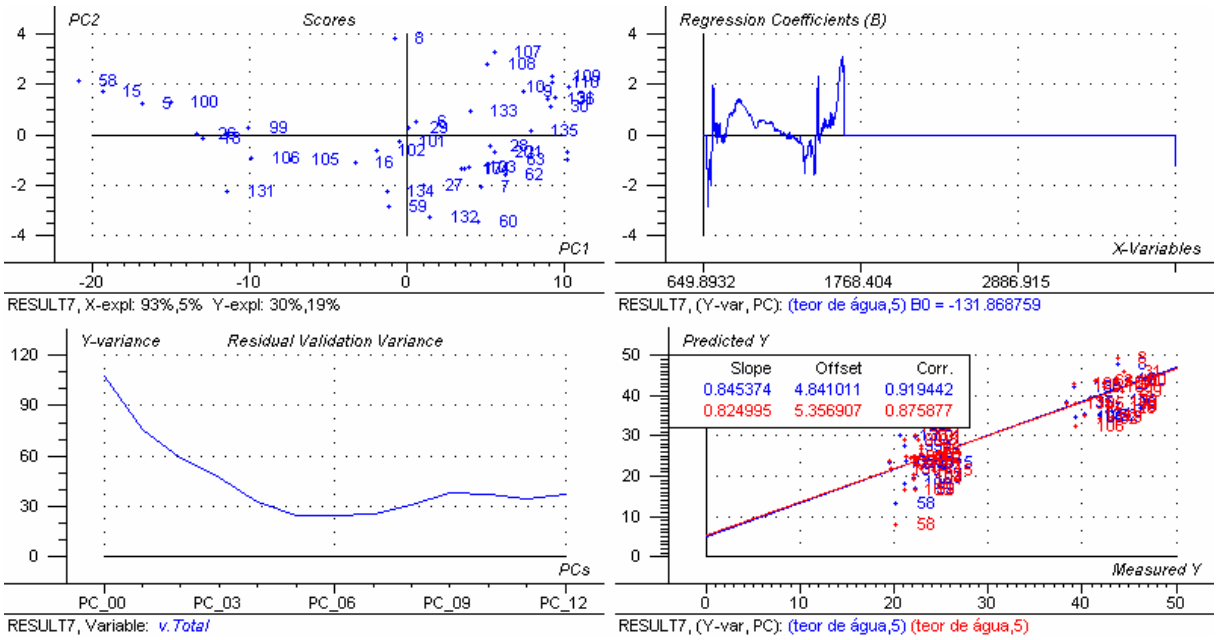


Figura 66 – Modelo 3 de regressão por PLS para concentrações acima de 12 % m/m de água.

b) D (0.1)

Como observado na Figura 67, as amostras P1 7a e P1 5a apresentam valores elevados de resíduo. Nesse caso, optou-se por retirá-las do modelo por apresentarem valores considerados "aberrantes" ou "outlier". Também pode ser observado uma concentração de amostras com tamanhos de gota entre 0 e 3 µm. Tentativas como reduzir a faixa do tamanho médio das gotas e combinar faixas espectrais foram testadas, no entanto, não foi possível obter correlação superior a 0.5581. O modelo final apresenta RMSECV de 1.1915, utilizando as regiões espectrais de 2980-2800 e 1510-529 cm^{-1} e 4 componentes principais (Figura 68).

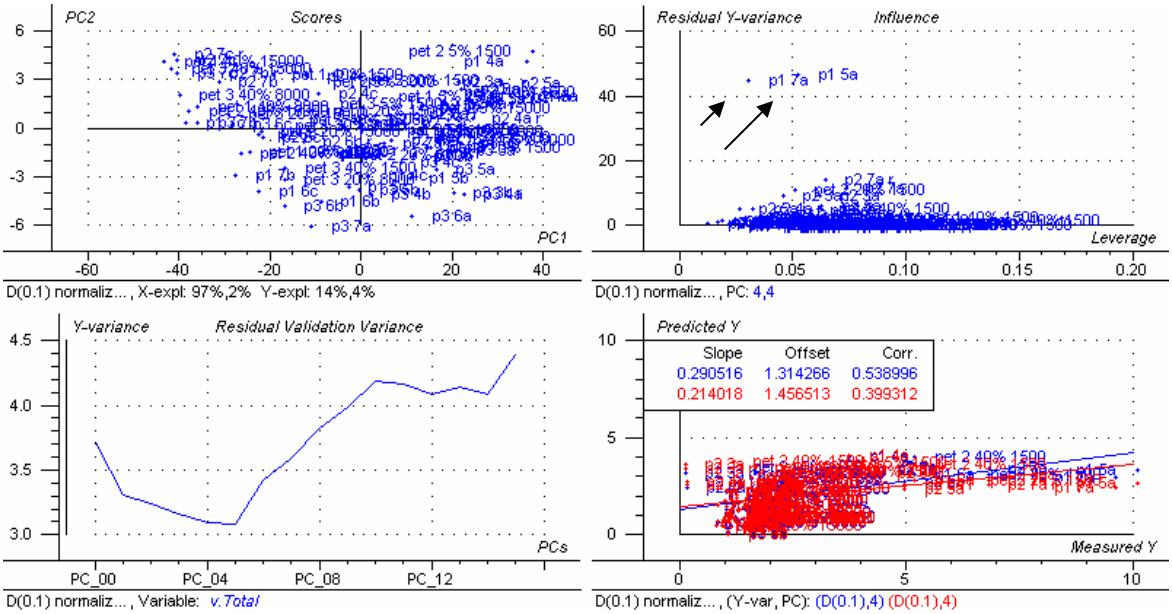


Figura 67 – Modelo de regressão por PLS para D (0.1) - I.

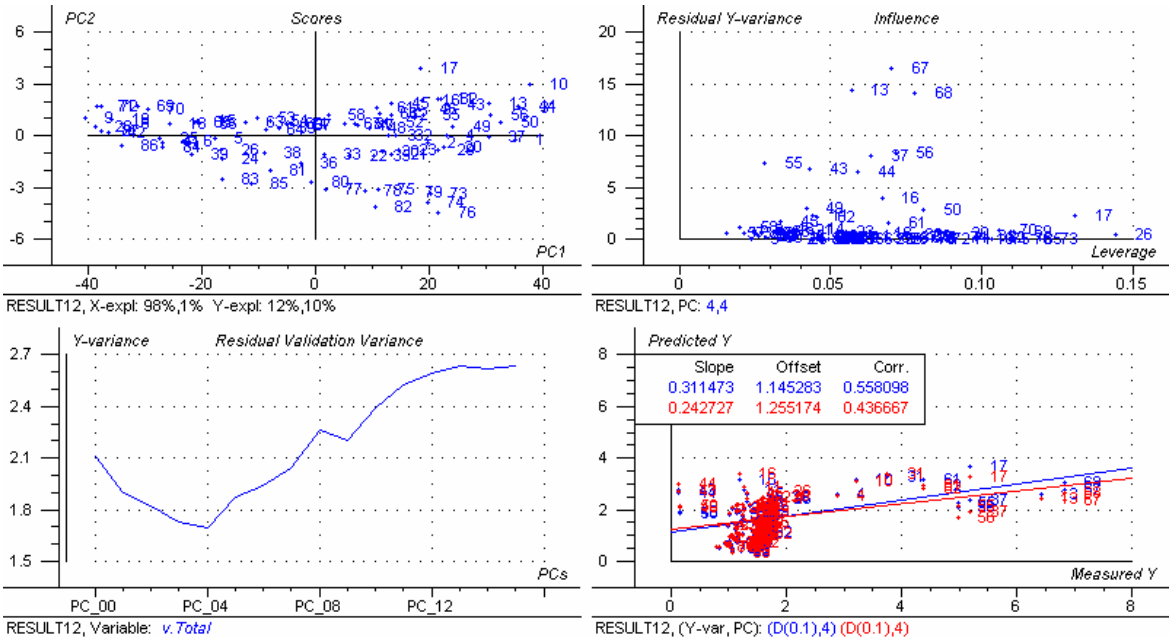


Figura 68 – Modelo de regressão por PLS para D (0.1) - II.

c) D (0.5)

A seleção de variáveis no conjunto de espectros foi realizada pelo programa PLS do Unscrambler 9.2 gerando um subconjunto com o melhor número de variáveis, que apresente

maior sensibilidade e linearidade para a propriedade de interesse (FILHO & POPPI, 2002). A faixa de variáveis ótima para estimar 50% da distribuição do tamanho das gotas foi de 4000-2817; 1502-1502; 1454-1438; 1386-1367; 1272-1265; 1190-817; 763-734 e 711-680 cm^{-1}. A correlação obtida de 0.8047 e RMSECV de 5.1744 e 5 componentes principais (Figura 69).

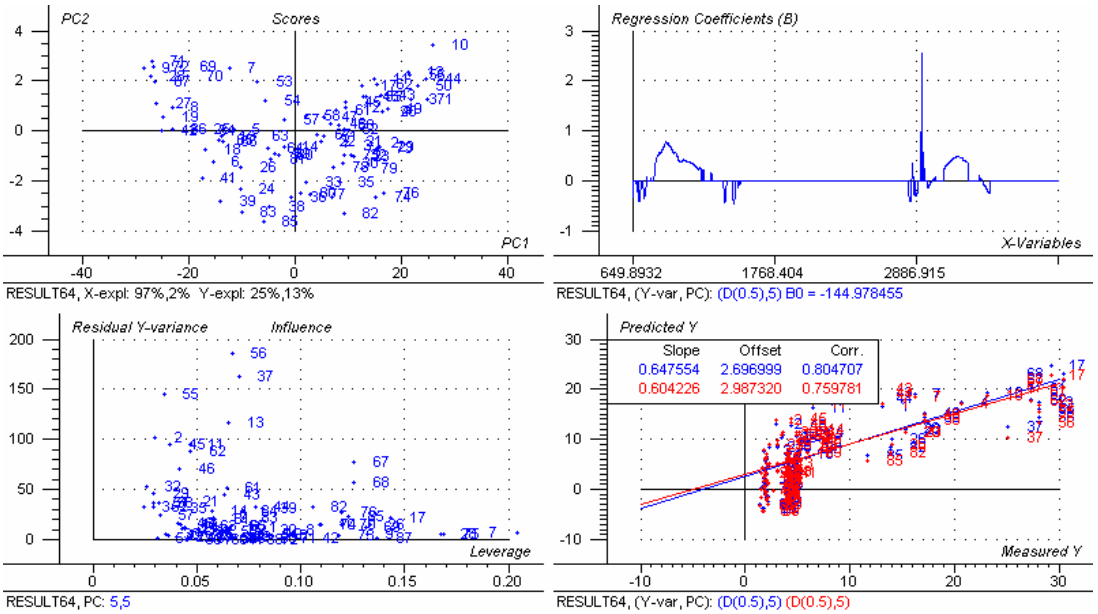


Figura 69 – Modelo de regressão por PLS para D (0.5) faixa total.

Utilizando as mesmas regiões e reduzindo o tamanho médio das gotas até 10 µm, o modelo teve uma correlação de 0.9489 e RMSECV de 0.4477. Foram necessárias 5 componentes principais para explicar 100% da variação de x e 90% da variação de y (Figura 70).

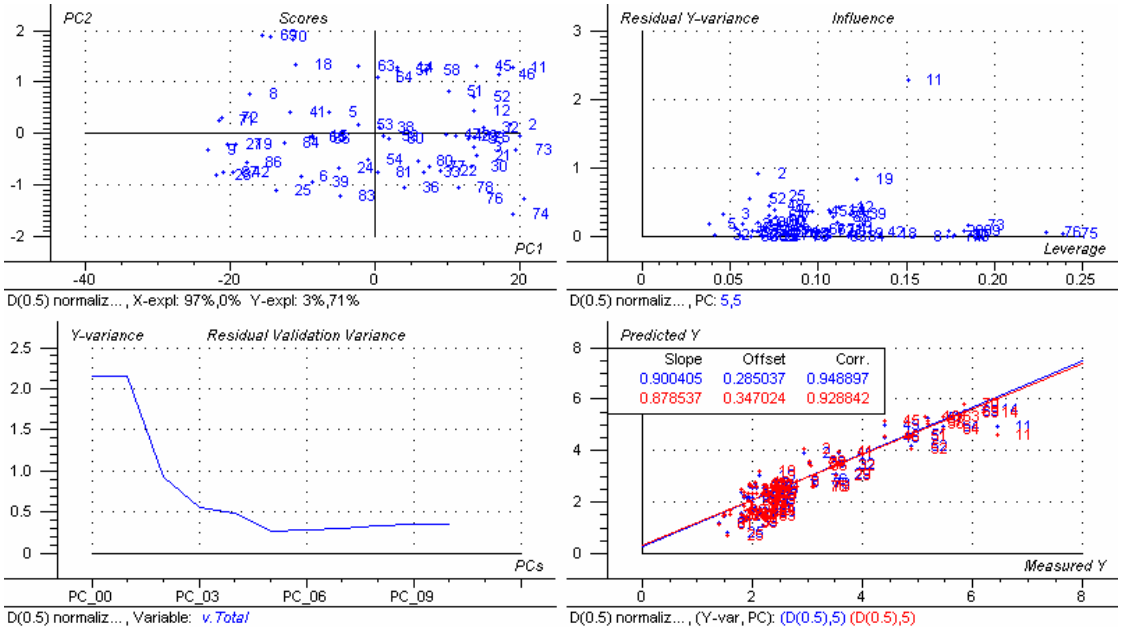


Figura 70 – Modelo de regressão por PLS para D (0.5) até 10 µm.

d) D (0.9)

A faixa espectral escolhida foi de 1787-1670; 1639; 1633-1594; 1585-1579; 1573-1563; 1295-1290; 1222-1213; 1078; 1070-1068; 939-892; 819- 792 e 767-765 cm^{-1}. Nessa faixa foi retirada a banda de água em torno de 3000 cm^{-1}. O modelo obtido apresenta correlação de 0.8617, RMSEC de 9.3407 e 6 componentes principais (Figura 71).

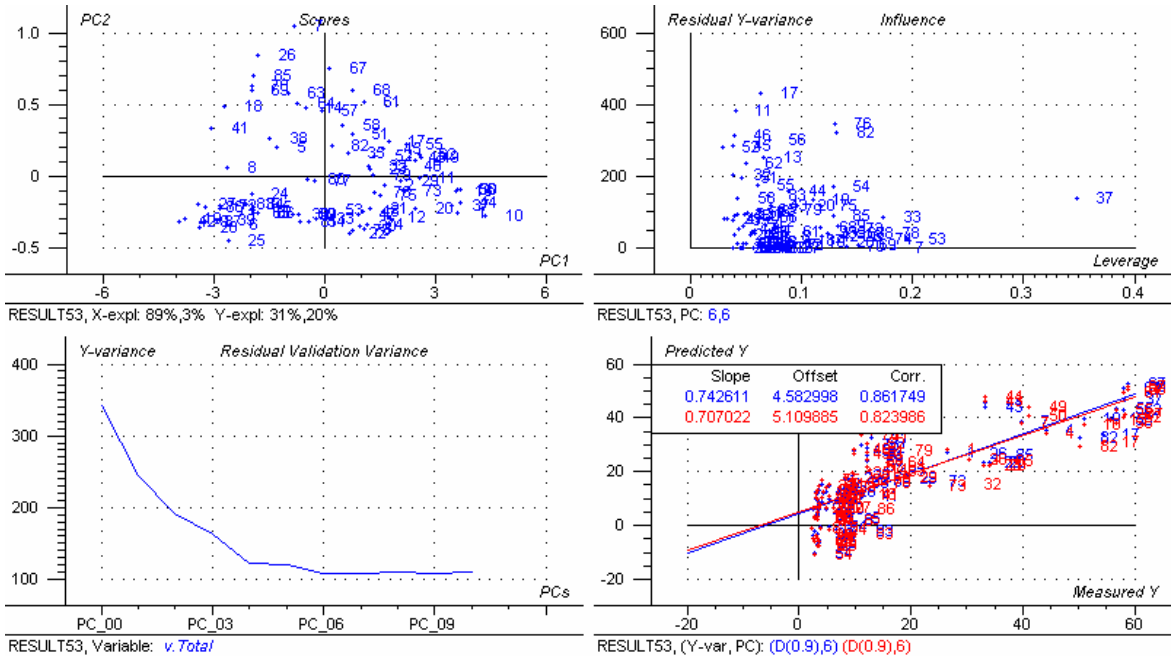


Figura 71 – Modelo de regressão por PLS para D (0.9) faixa total.

Utilizando as mesmas regiões e reduzindo a faixa para valores médios até 10 µm a correlação aumenta para 0.9353 e diminui significativamente o RMSECV para 0.8093. O número de componentes principais permanece 6 para explicar 99% da variação de X e 83% da variação de Y (Figura 72).

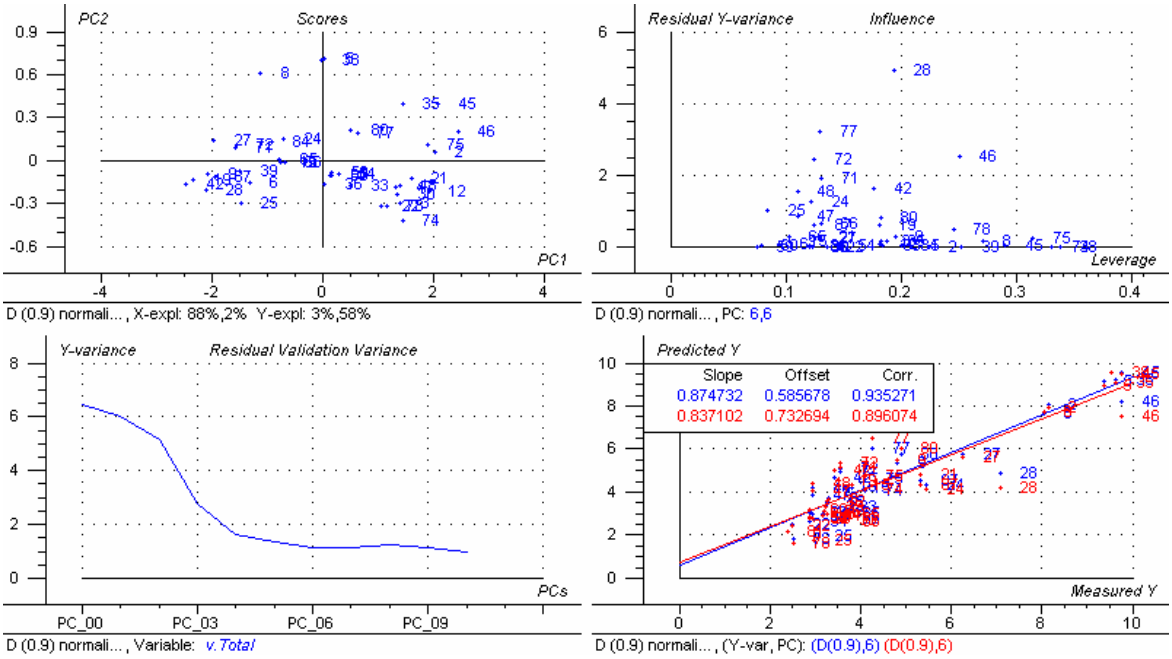


Figura 72 – Modelo de regressão por PLS para D (0.9) até 10 µm.

MODELOS OBTIDOS UTILIZANDO SOMENTE O GRUPO II

e) D (3.2)

A faixa espectral ótima para elaborar o modelo (Figura 73) foi de 3527-2798 e 1743-650 cm^{-1}, entretanto foi necessário retirar do conjunto de calibração as amostras 6, 12, 15, 16, 27 e 28 que correspondem as emulsões P1 5a, P1 7a, P2 3a e repetição da leitura, P2 5a e e repetição da leitura. Essas amostras apresentam valores elevados de resíduo e *Levarege* (Figura 74), sendo consideradas discrepantes. Com esse procedimento, obteve-se um modelo com correlação de calibração de 0.8818, RMSEC de 1.2260 e 6 componentes principais (Figura 75). Diminuindo a faixa do tamanho médio das gotas até 3.5 µm, a correlação aumenta para 0.9327, o RMSEC diminui para 0.2130 e 5 componentes principais são necessárias para explicar 100% da variação de x e 86% da variação de y (Figura 76).

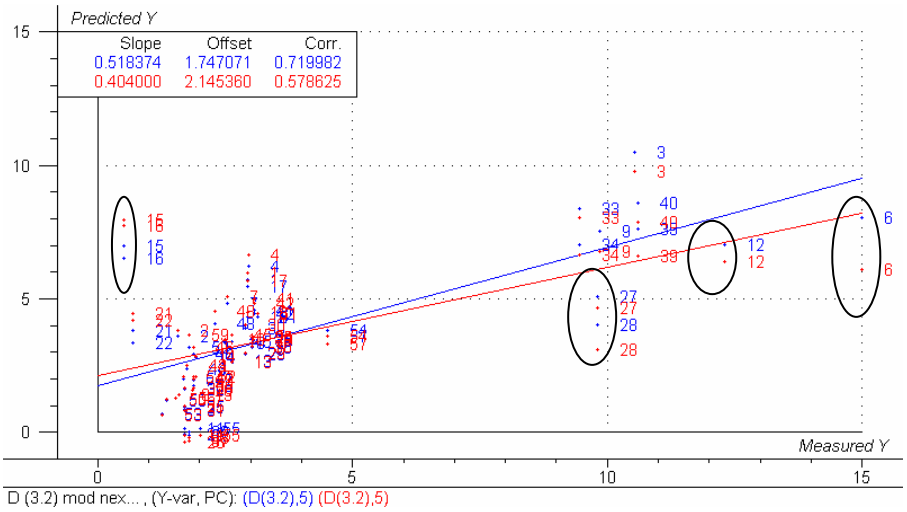


Figura 73 – Regressão por PLS para D (3.2) faixa total.

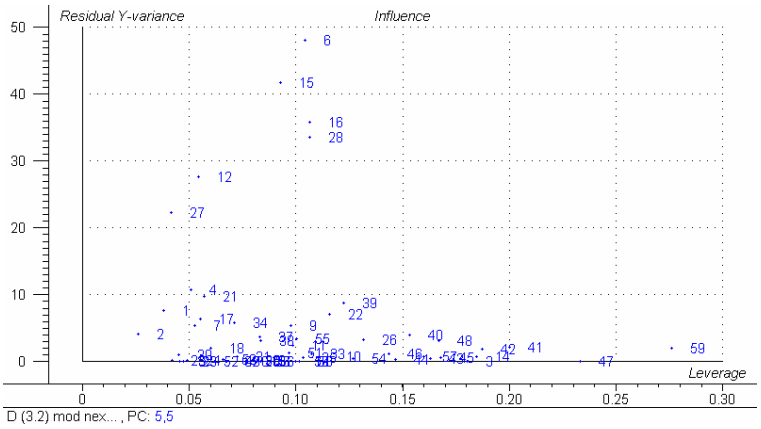


Figura 74 – Gráfico de influência.

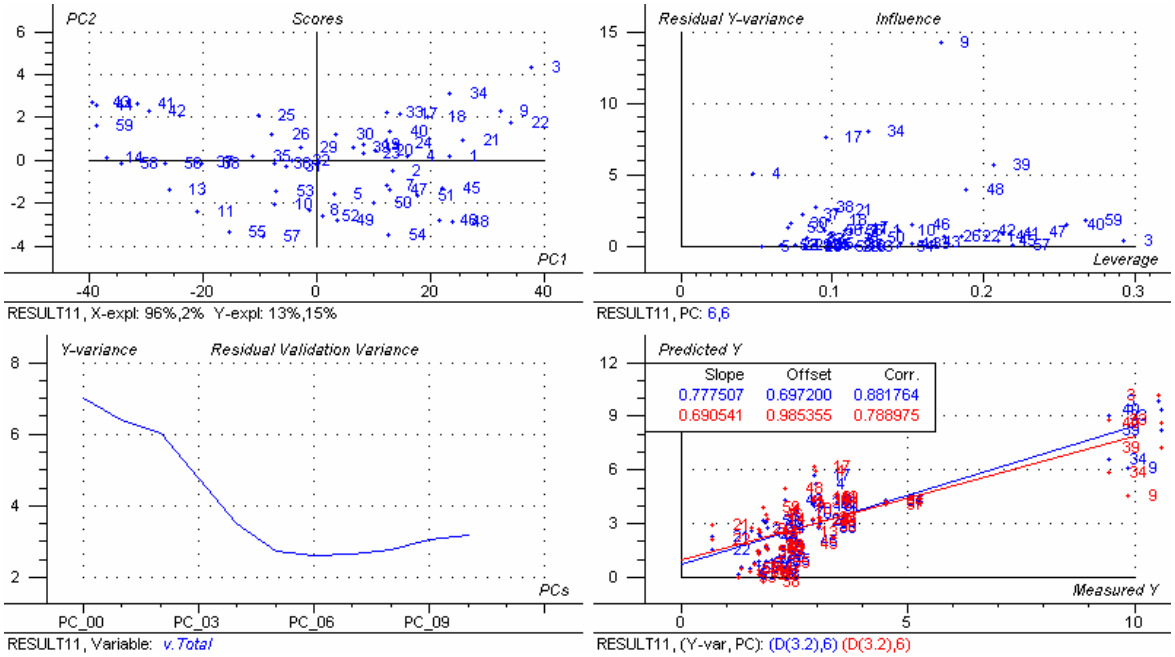


Figura 75 – Modelo de regressão por PLS para D(3.2) faixa total.

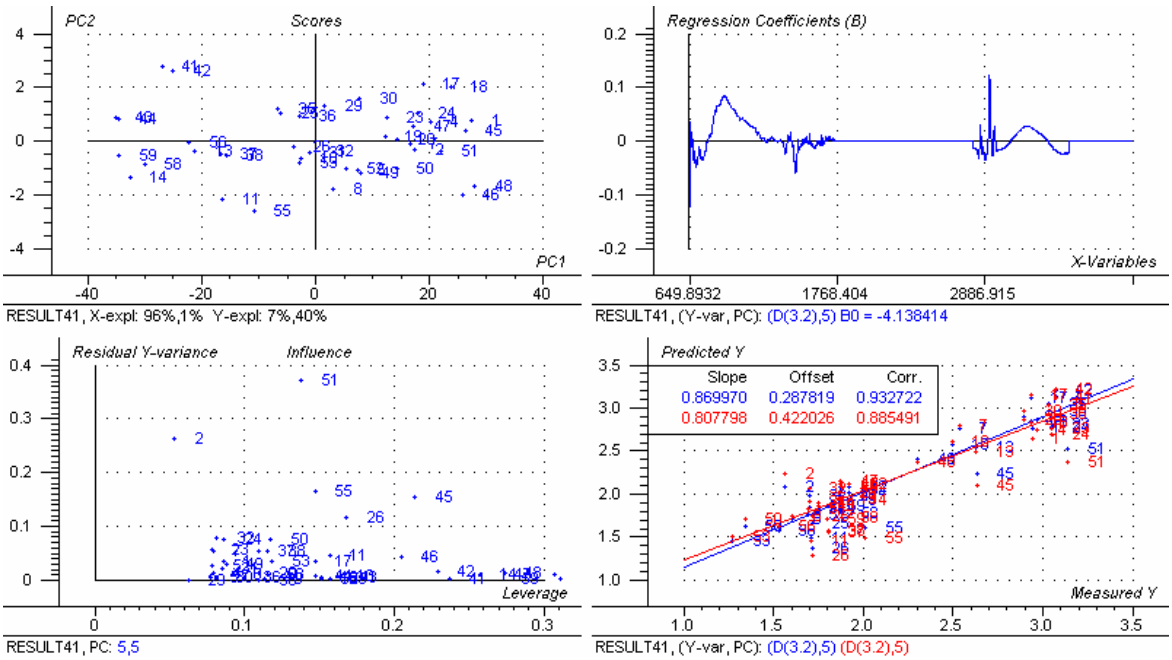


Figura 76 – Modelo de regressão por PLS para D (3.2) faixa até 3.5 µm.

f) D (4.3)

O modelo inicial utilizando a faixa espectral de 3500-2800 e 1760-700 cm^{-1} apresentou correlação de 0.8404. Conforme demonstrado na Figura 77, existem poucas amostras com tamanho médio da gota na região acima de 10 µm. Por esse motivo a faixa do modelo foi reduzida até um tamanho médio de 10 µm. O modelo apresentou correlação de 0.9129, RMSEC de 0.7896 e 6 PCs para explicar 100% da variação de x e 84% da variação de y (Figura 78).

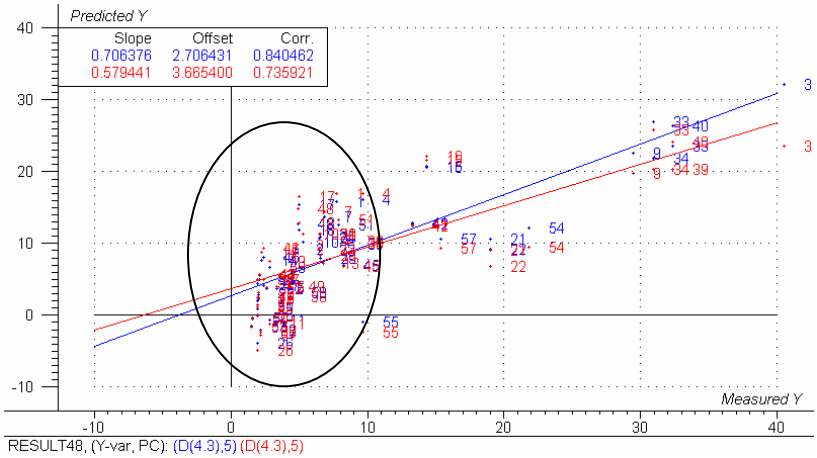


Figura 77 – Modelo de regressão por PLS para D (4.3) faixa total.

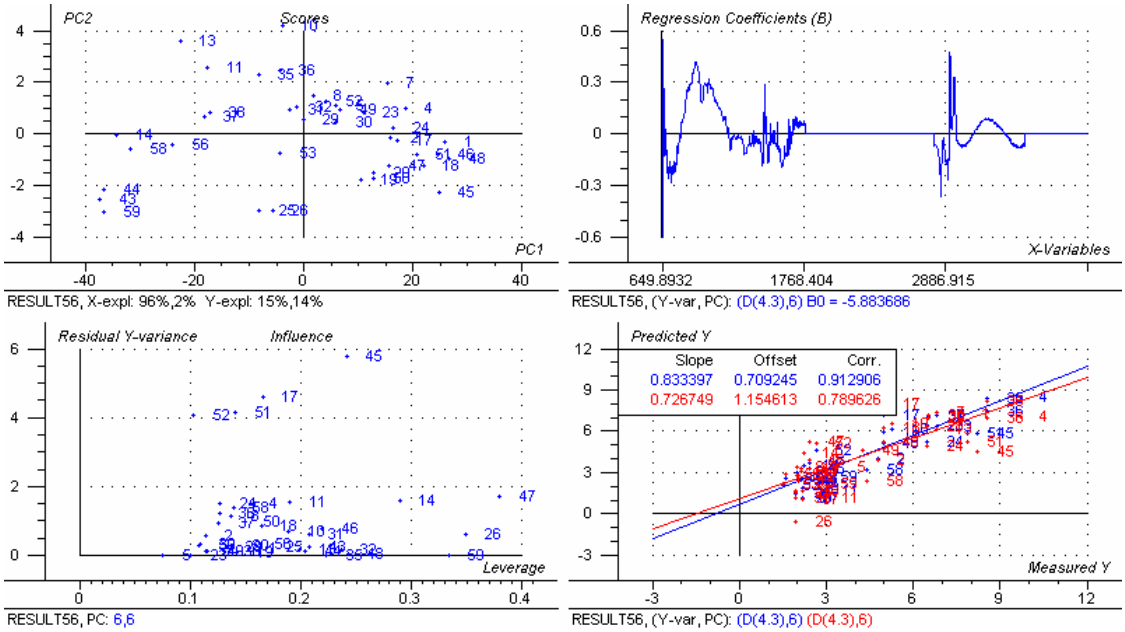


Figura 78 – Modelo de regressão por PLS para D(4.3) faixa até 10 µm.

g) Resumo dos Modelos Obtidos no MIR

A Tabela 10 apresenta o resumo dos modelos de calibração e de previsão obtidos através dos espectros obtidos na região do MIR por célula de ATR para as amostras de emulsão de petróleo do tipo água em óleo.

Tabela 10 – Resumo dos modelos de regressão obtidos por PLS e MIR-ATR para amostras de emulsão de petróleo do tipo água em óleo.

Parâmetro	Calibração	RMSEC	Previsão	RMSECV	Componente Principal
% m/m de água faixa total	0.9341	4.0450	0.9050	4.8122	6
% m/m até 12% de água	0.9209	1.3525	0.9018	1.5025	5
% m/m acima de 12% de água	0.9194	4.0262	0.8759	4.9882	5
D (0.1)	0.5581	1.1915	0.4367	1.3031	4
D (0.5)	0.8047	5.1744	0.7598	5.6755	5
D (0.5) até 10 µm	0.9489	0.4477	0.9288	0.5262	5
D (0.9)	0.8617	9.3407	0.8240	10.454	6
D (0.9) até 10 µm	0.9353	0.8093	0.8961	1.0192	6
D (3.2)	0.8818	1.2260	0.7890	1.6127	6
D (3.2) até 3.5 µm	0.9327	0.2130	0.8855	0.2749	5
D (4.3)	0.8404	5.2151	0.7359	6.5385	5
D (4.3) até 10 µm	0.9129	0.7896	0.9908	1.5229	6

4.2.3.2 – Modelos de Calibração no NIR – Sonda de DR

a) % m/m de água

Através da Figura 79, observa-se uma correlação de 0.9489 quando toda faixa de concentração de água é utilizada. Como no MIR foi construído um modelo para concentrações até 12 % m/m de água e outro para alta concentração de água (acima de 12%), o mesmo procedimento foi adotado para o NIR.

A faixa espectral ótima foi de 1600-1100 nm e o modelo para concentração de água até 12 % m/m apresentou correlação de 0.7328, RMSEC de 2.2766 e 5 componentes principais para explicar 100% da variação de x e 54% da variação de y (Figura 80). Esse resultado indica que essa técnica não é a mais indicada para esse caso.

A calibração desenvolvida para concentrações de água superiores a 12 % apresentou um conjunto de pontos em torno de 20% e outro em torno de 40%. Esse modelo, ao contrário do que foi observado no MIR-ATR, apresentou uma correlação 0.9645, RMSEC de 2.7153 e 7 componentes principais para explicar 100% da variação de x e 92% da variação de y (Figura 81). Esse resultado difere do obtido no MIR, por apresentar melhor resposta para alta concentração de água.

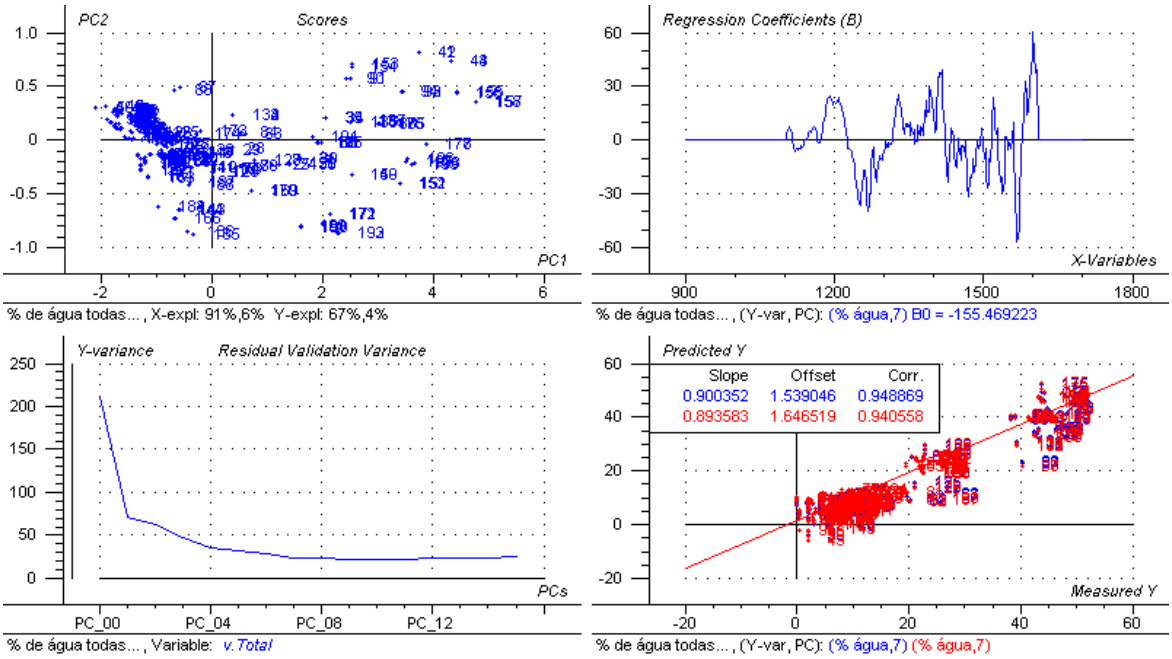


Figura 79 – Modelo de regressão por PLS para % m/m de água faixa total.

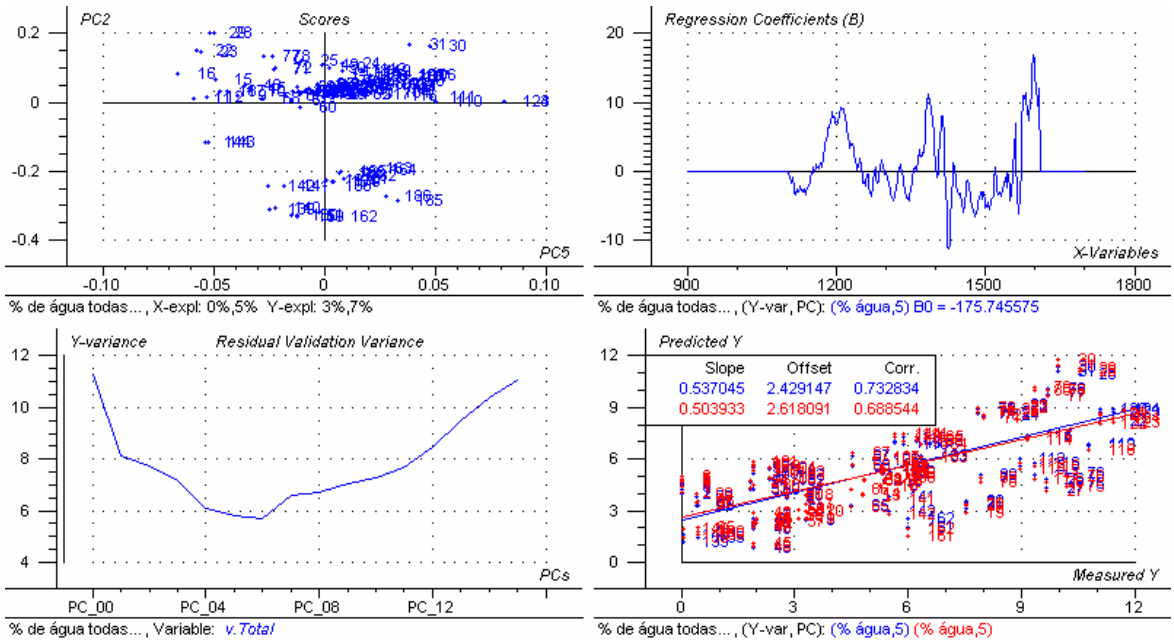


Figura 80 – Modelo de regressão por PLS até 12 % m/m de água.

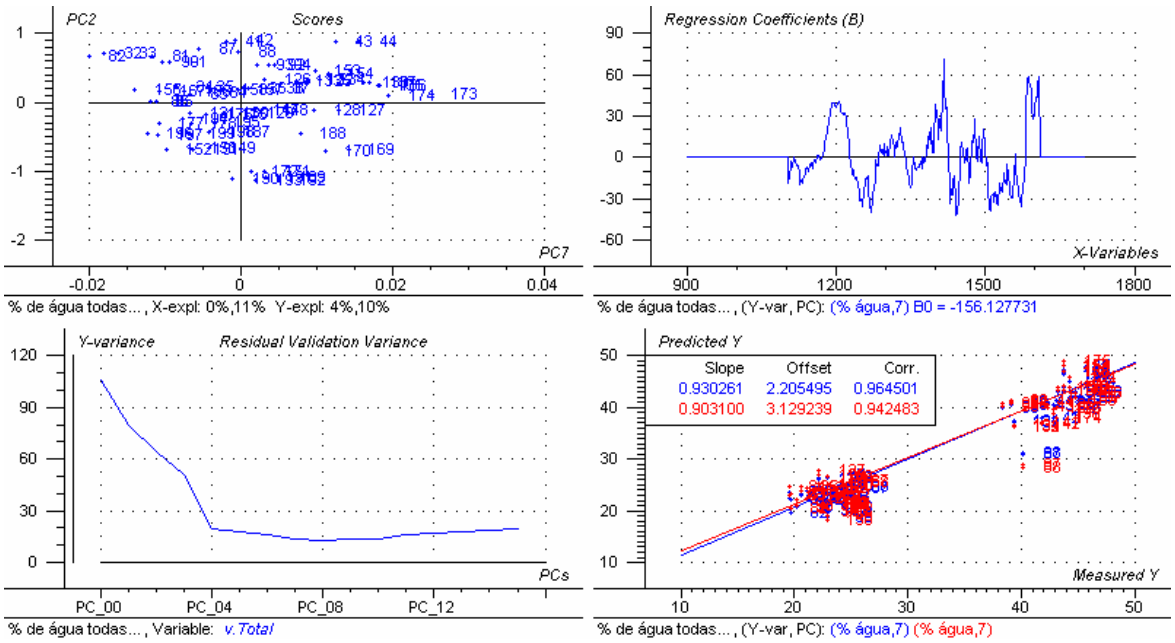


Figura 81– Modelo de regressão por PLS acima de 12 % m/m de água.

b) D (0.1)

Assim como no MIR-ATR, as amostras correspondentes à P1 7a e P1 5a foram retiradas do conjunto de calibração por apresentarem valores elevados de resíduo (Figura 82). Através

da regressão apresentada na Figura 83, observa-se uma concentração de pontos até 3 µm no tamanho de gota. Várias tentativas foram feitas, no entanto a correlação máxima foi obtida utilizando a faixa espectral de 1600-1100 nm. Os valores de correlação obtidos foram de 0.6091, RMSEC de 0.9263 e 4 componentes principais para explicar 100% da variação de x e apenas 37% da variação de y. O resultado da baixa correlação de D (0.1) com os espectros NIR obtidos já era esperado, pois ARAUJO (2007) através das leituras no NIR com sonda de transflectância também obteve correlação de 0.60 sendo necessário 12 componentes principais para explicar a variação de x e y.

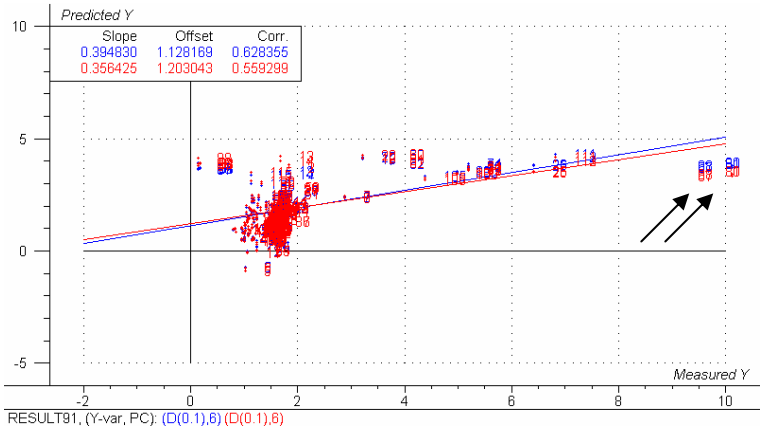


Figura 82 – Modelo de regressão por PLS para D (0.1).

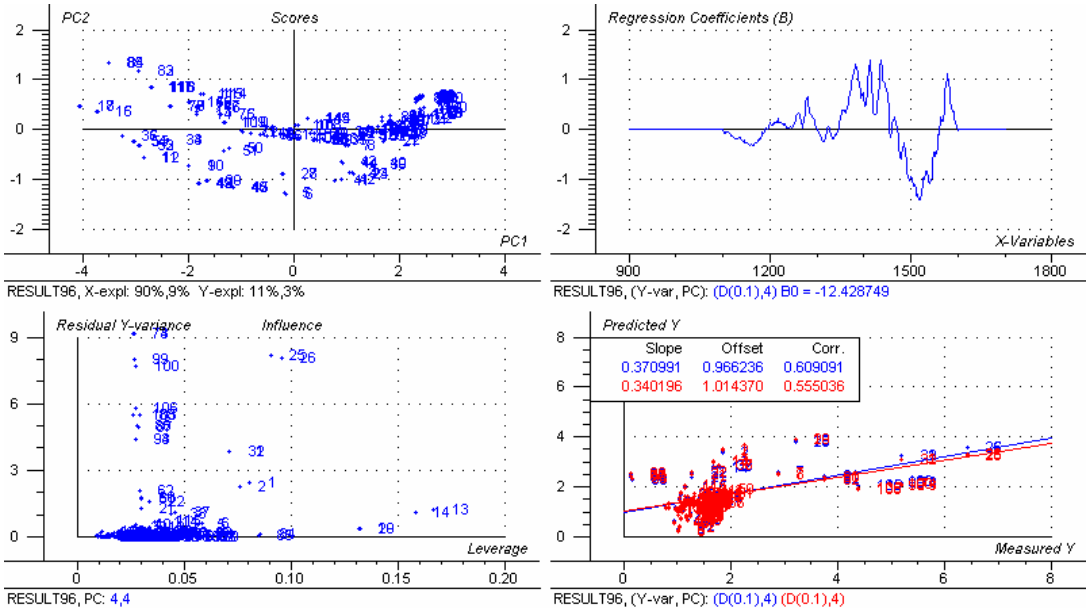


Figura 83 – Modelo de regressão por PLS para D (0.1) até 10 µm.

c) D (0.5)

Utilizando a faixa espectral de 1600-1100 nm foi possível obter um modelo de calibração com correlação de 0.8273, RMSEC de 4.9903 e 5 componentes principais para explicar 99% da variação de x e 77% da variação de y (Figura 84). Com a redução do tamanho médio das gotas até 10 µm, a correlação aumentou para 0.9128, RMSEC de 0.5690 e 9 componentes principais para explicar 100% da variação de x e 85% da variação de y (Figura 85). O resultado indica elevado potencial da região NIR para previsão do D (0.5), acrescenta ainda a pesquisa realizada por ARAUJO (2007), na qual a correlação obtida foi de 0.7511 e 9 componentes principais para espectros obtidos por sonda de transflectância.

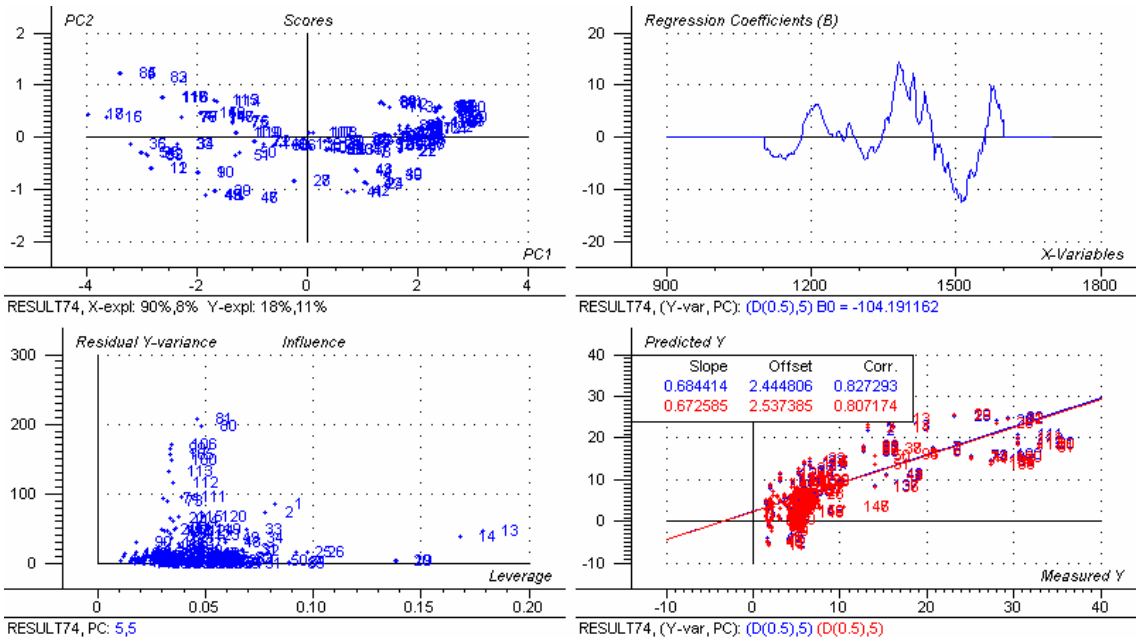


Figura 84 – Modelo de regressão por PLS para D (0.5) faixa total.

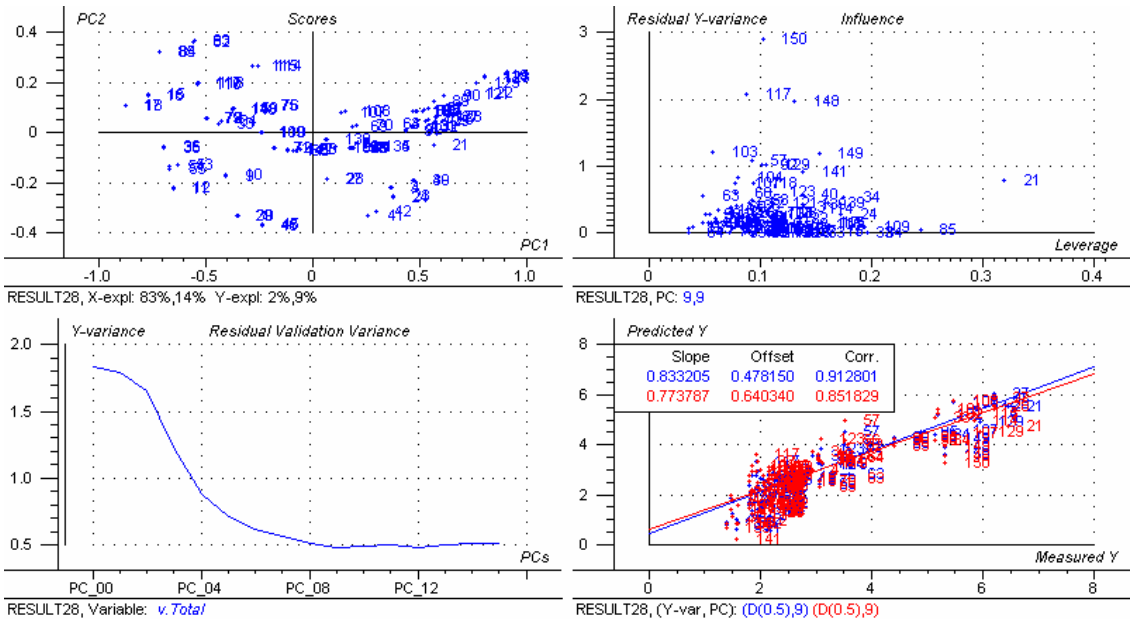


Figura 85 – Modelo de regressão por PLS para D (0.5) até 10 µm.

d) D (0.9)

A região espectral de 1600-100 nm foi utilizada para estimar a variação da distribuição de 90% do volume total do tamanho das gotas de água. A correlação de 0.8616, RMSEC de 10.3646 e 7 componentes principais para explicar 100% da variação de x e 74% da variação de y (Figura 86). Utilizando somente amostras com tamanho médio das gotas até 10 µm, a correlação aumentou para 0.9013, RMSEC de 0.9290 e 8 componentes principais para explicar 100% da variação de x e 73% da variação de y (Figura 87). ARAUJO (2007), em sua pesquisa de mestrado, utilizando o NIR e sonda de transflectância obteve correlação 0.7797 e 9 componentes principais.

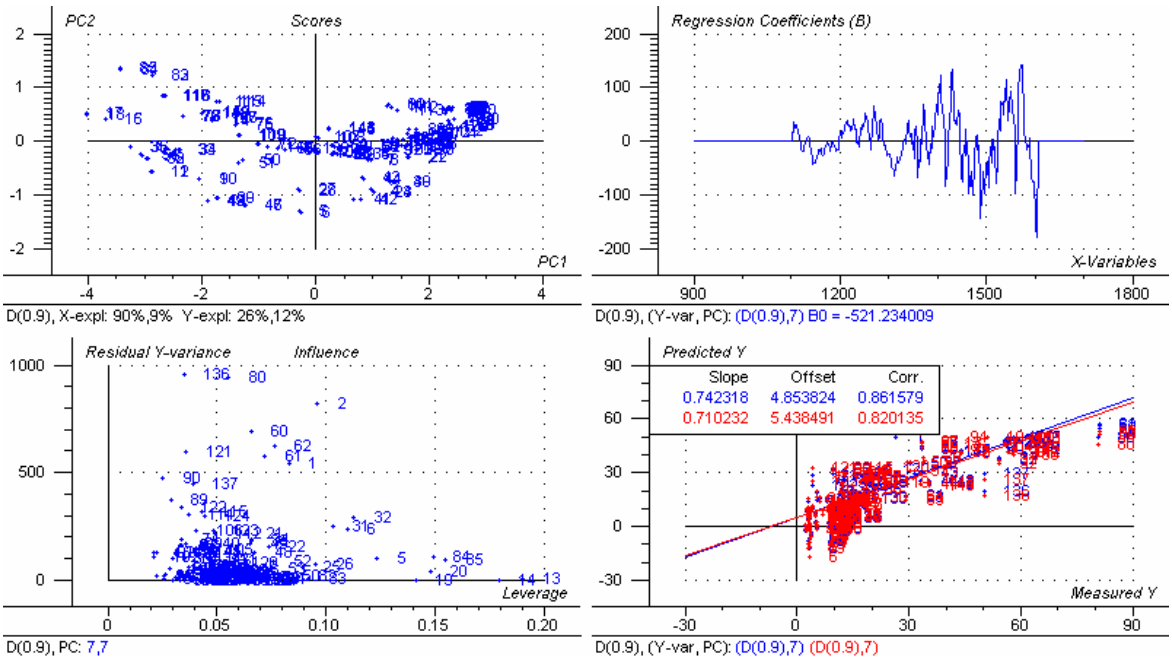


Figura 86 – Modelo de regressão por PLS para D (0.9) faixa total.

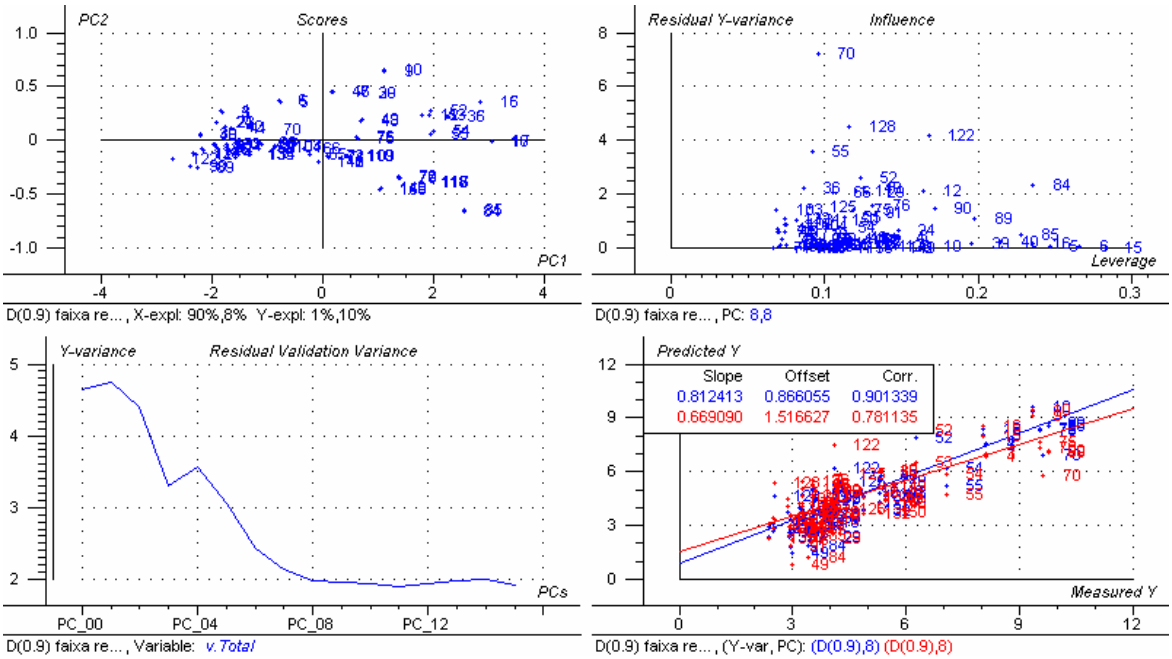


Figura 87 – Modelo de regressão por PLS para D (0.9) até 10 µm.

MODELOS OBTIDOS UTILIZANDO SOMENTE O GRUPO II

e) D (3.2)

Através dos dados da faixa espectral de 1600-1000 nm foi possível obter um modelo de regressão com correlação de 0.9475, RMSEC de 1.1139 e 6 componentes principais para explicar 99% da variação de x e 92% da variação de y (Figura 88). Considerando apenas o tamanho médio das gotas até 3.5 µm, a correlação diminui para 0.9027, o RMSEC diminui para 0.2386 e o número de componentes principais continua 6 para explicar 100% da variação de x e 91% da variação de y (Figura 89).

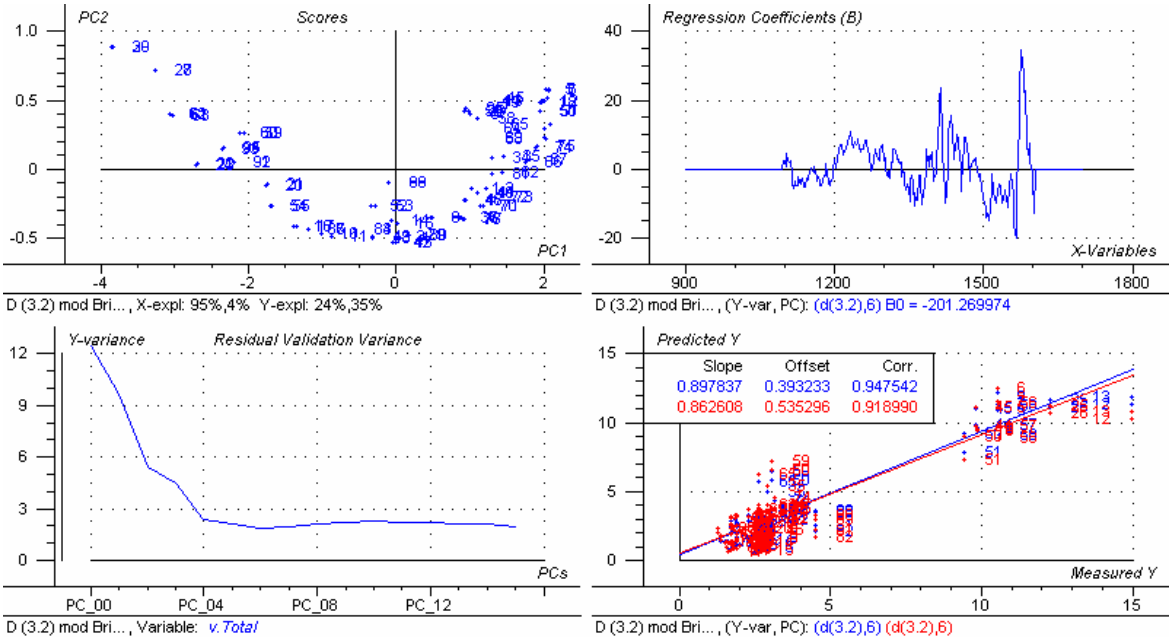


Figura 88 – Modelo de regressão por PLS para D (3.2) faixa total.

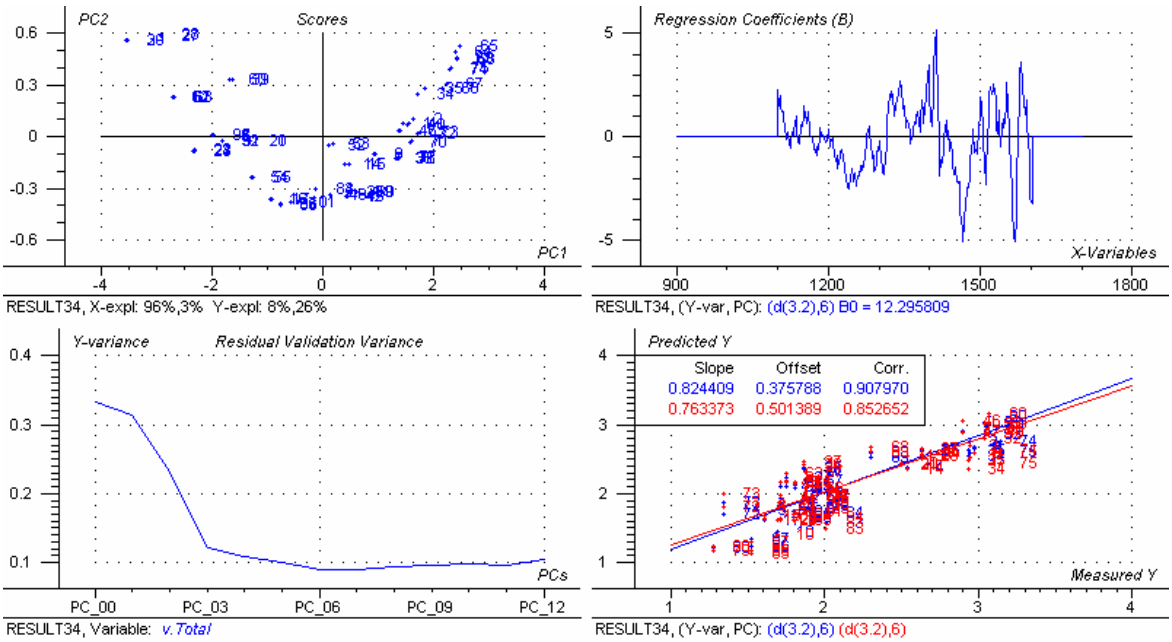


Figura 89 – Modelo de regressão por PLS para D (3.2) faixa até 3.5 µm.

f) D (4.3)

A Figura 90 ilustra o modelo de regressão utilizando a faixa espectral de 1600-1000 nm. A correlação obtida foi de 0.9502, RMSEC de 3.5508 e 6 componentes principais para explicar 100% da variação de x e 90% da variação de y. Com os dados amostrais até 10 µm, a correlação passou para 0.9178, enquanto o RMSEC diminuiu para 0.9745, sendo necessário apenas 5 componentes principais para explicar 99% da variação de x e 87% da variação de y (Figura 91). ARAUJO (2007) em sua pesquisa obteve para D(4.3) uma correlação de 0.7699 e 9 componentes principais.

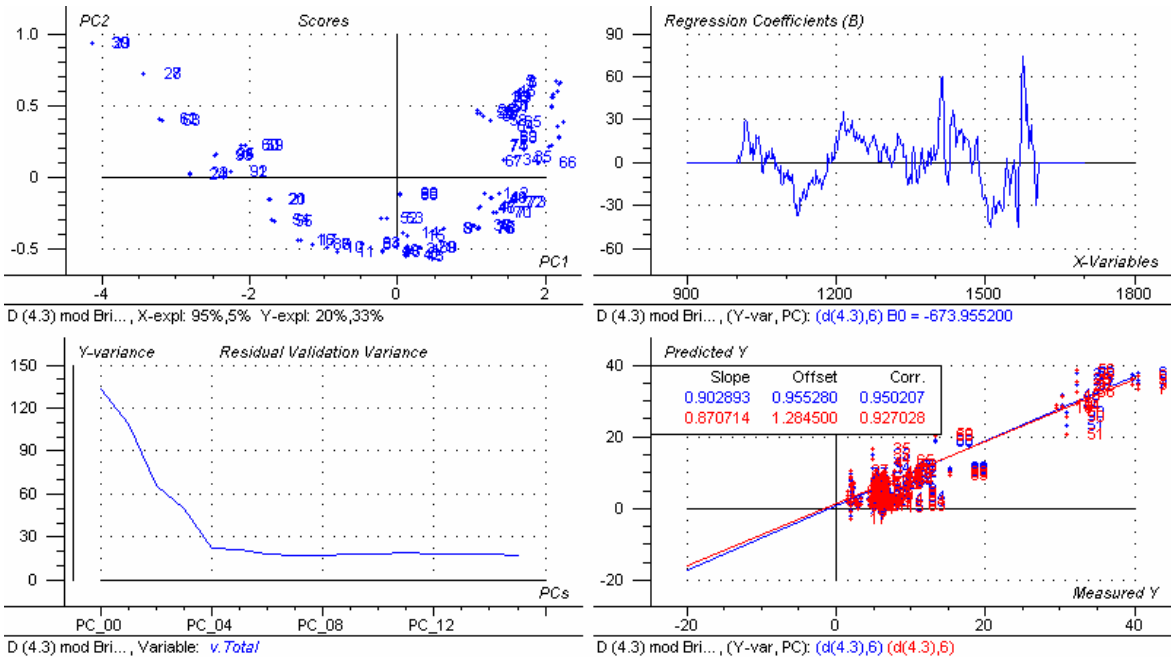


Figura 90 – Modelo de regressão por PLS para D (4.3) faixa total.

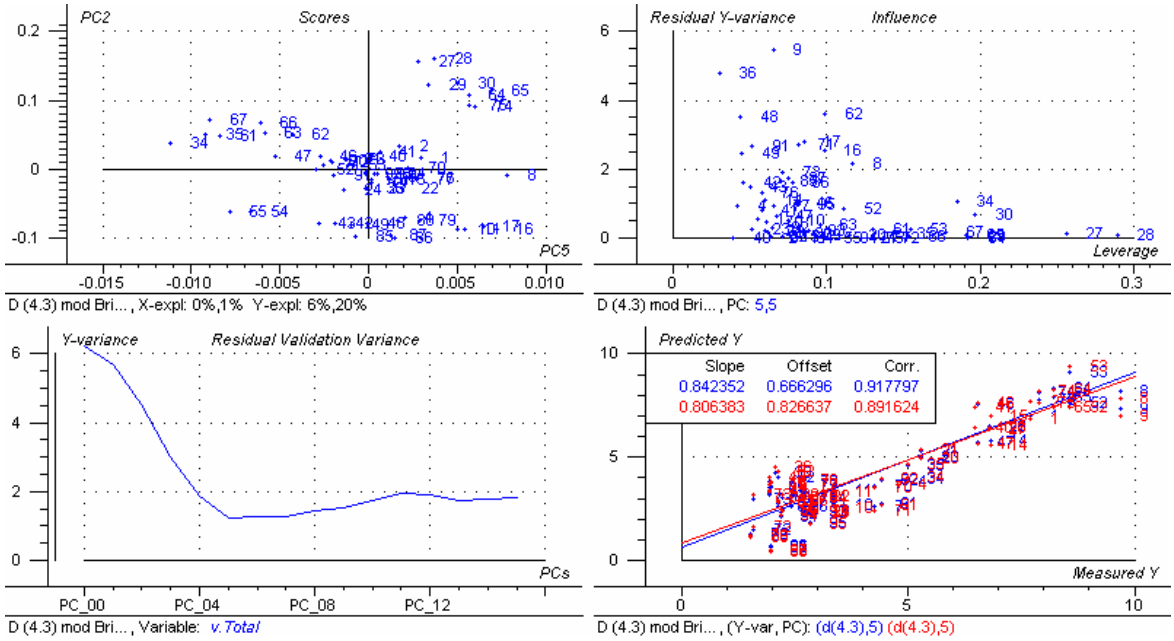


Figura 91 – Modelo de regressão por PLS para D (4.3) faixa até 10 µm.

g) Resumo dos Modelos Obtidos no NIR

O resumo dos modelos obtidos por PLSR através dos espectros obtidos no NIR por sonda de reflectância difusa (DR) pode ser observado na Tabela 11.

Tabela 11 – Resumo dos modelos de regressão obtidos por PLS e NIR-DR para amostras de emulsão de petróleo do tipo água em óleo.

Parâmetro	Calibração	RMSEC	Previsão	RMSECV	Componente Principal
% m/m de água – faixa total	0.9489	4.604	0.9406	4.956	7
% m/m até 12 % de água	0.7328	2.2766	0.6885	2.4309	5
% m/m acima de 12 de água	0.9645	2.7153	0.9425	3.4412	7
D (0.1)	0.6091	0.9263	0.5550	0.9738	4
D (0.5)	0.8273	4.9903	0.8072	5.2490	5
D (0.5) até 10 µm	0.9128	0.5690	0.8518	0.7341	9
D (0.9)	0.8616	10.3646	0.8201	11.720	7
D (0.9) até 10 µm	0.9013	0.9290	0.7811	1.3491	8
D (3.2)	0.9475	1.1139	0.9190	1.3757	6
D (3.2) até 3.5 µm	0.9080	0.2386	0.8526	0.2985	6
D (4.3)	0.9502	3.5508	0.9270	4.2752	6
D (4.3) até 10 µm	0.9178	0.9745	0.8916	1.1118	5

4.2.3.3 Resumo dos Modelos de Calibração Obtidos no MIR e NIR

Como observado no resumo apresentado na Tabela 12, a espectroscopia na região do infravermelho é uma técnica com potencialidade para aplicação no monitoramento do % m/m de água e da distribuição do tamanho de gota (DTG) das amostras de emulsão de petróleo do tipo água em óleo.

Tabela 12 - Resumo dos resultados dos modelos obtidos por PLS.

	MIR-ATR			NIR-DR		
Parâmetro	**Calibração**	**Previsão**	**Compnente Principal**	**Calibração**	**Previsão**	**Compnente Principal**
% m/m de água faixa total	0.9341	0.9050	6	0.9489	0.9406	7
% m/m até 12% de água	0.9209	0.9018	5	0.7328	0.6885	5
% m/m acima de 12% de água	0.9194	0.8759	5	0.9645	0.9425	7
D (0.1)	0.5581	0.4367	4	0.6091	0.5550	4
D (0.5)	0.8047	0.7598	5	0.8273	0.8072	5
D (0.5) até 10 µm	0.9489	0.9288	5	0.9128	0.8518	9
D (0.9)	0.8617	0.8240	6	0.8616	0.8201	7
D (0.9) até 10 µm	0.9353	0.8961	6	0.9013	0.7811	8
D (3.2)	0.8818	0.7890	6	0.9475	0.9190	6
D (3.2) até 3.5 µm	0.9327	0.8855	5	0.9080	0.8526	6
D (4.3)	0.8404	0.7359	5	0.9502	0.9270	6
D (4.3) até 10 µm	0.9129	0.9908	6	0.9178	0.8916	5

De modo geral as regiões MIR e NIR apresentaram elevados valores de correlação e número de componentes principais abaixo de 10. Esse resultado é excelente para evitar um sobreajuste dos dados de treinamento, pois quando muitos fatores são usados o modelo ajustará melhor para as amostras de treinamento, ajustando também os ruídos presentes nos dados. Cabe ressaltar que a espectroscopia na região do infravermelho médio teve melhor resposta para concentrações de água abaixo de 12 % m/m, enquanto a espectroscopia na região do infravermelho próximo teve resposta um pouco melhor para concentrações de água superiores a 12 % m/m (Figura 92).

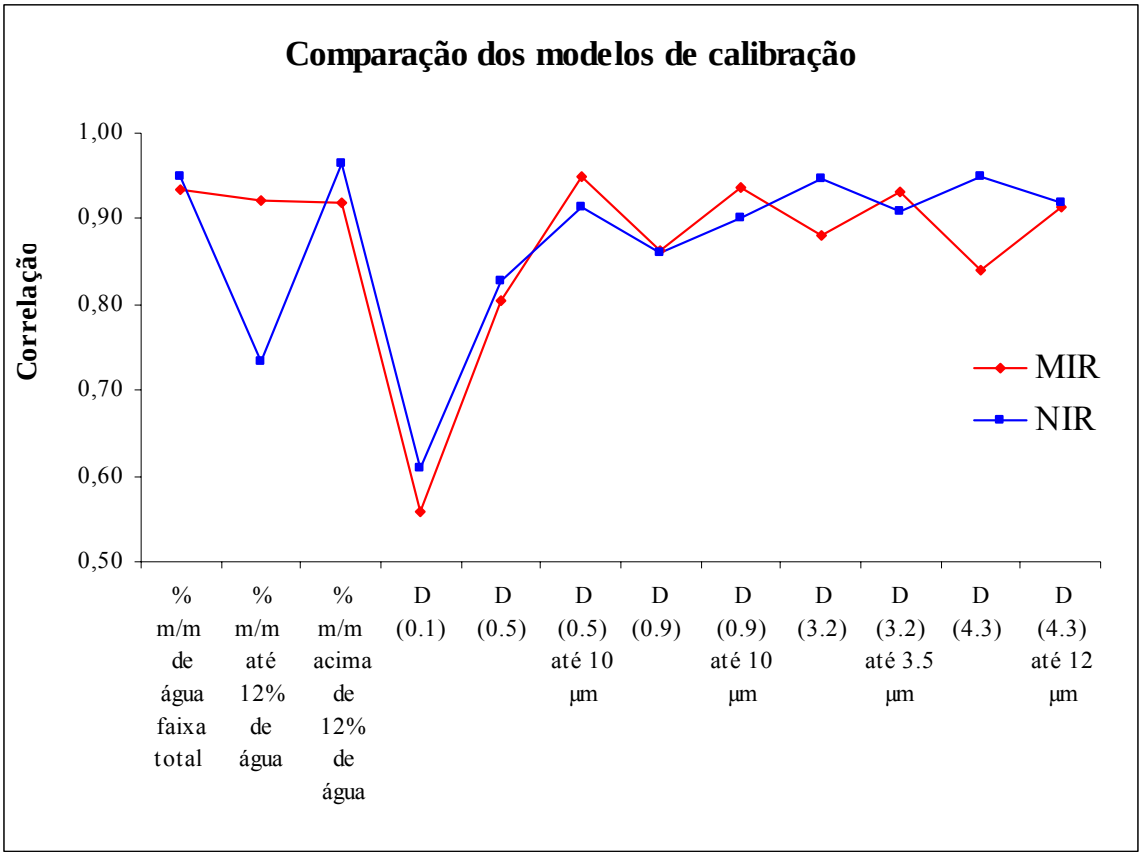


Figura 92 - Comparação dos modelos de calibração obtidos no MIR e NIR.

4.2.3.4 – Estimativa dos Valores das Amostras de Emulsão de Petróleo do Tipo Água em Óleo a partir dos Modelos Desenvolvidos com amostras de Petróleo

O potencial dos modelos de calibração obtidos a partir das amostras de petróleo foi avaliado para inferir as propriedades densidade °API, % m/m de água, número de acidez total (NAT) e %m/m de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) nas amostras de emulsão de petróleo do tipo água em óleo. Nessa etapa foram selecionadas de forma aleatória 15 amostras para estimar as propriedades.

Os resultados são mostrados nas Tabelas 13 e 14, enquanto que os gráficos de correlação entre os valores estimados e os de referência estão apresentados nas Figuras 93 a 97. Embora os resultados para estimar valores de SARA não apresentem elevada correlação, eles indicam a potencialidade da técnica de infravermelho para estimar propriedades do petróleo quando este tem em sua composição um percentual de água na forma emulsionada. Nesse caso, para que a técnica de infravermelho seja utilizada como uma ferramenta para

estimar de forma rápida as propriedades do petróleo sem a necessidade prévia de desidratá-lo é necessário à construção de modelos de calibração mais robustos, para isso novas amostras e com maior variabilidade devem ser selecionadas para testes futuros.

Tabela 13 - Resultado dos modelos de calibração.

	°API		**% água**	
Amostra	**Referência**	**Predito**	**Referência**	**Predito**
p1 2b	22.600	23.027	3.310	2.701
p1 5b	22.600	24.469	10.550	7.142
p1 5c	22.600	26.497	9.990	9.408
p2 1a r1	27.500	27.321	0.420	0.785
p2 1b	27.500	27.522	0.420	0.415
p2 2a	27.500	26.649	1.900	1.437
p2 3b	27.500	26.889	5.520	4.709
p2 4b r	27.500	27.200	9.160	7.355
p2 4b	27.500	27.073	9.160	6.278
p2 4c	27.500	29.294	9.340	8.056
p2 5c r	27.500	28.872	11.450	9.421
p3 1a	20.500	18.792	1.920	2.625
p3 3a	20.500	18.312	4.850	3.046
p3 4b	20.500	21.730	8.010	7.607
p3 5b	20.500	22.384	9.710	8.082

Tabela 14 - Resultado dos modelos de calibração.

	% Saturados		% Aromáticos		% Resinas		% Asfaltenos	
Amostra	**Referência**	**Predito**	**Referência**	**Predito**	**Referência**	**Predito**	**Referência**	**Predito**
p1 2b	45.300	42.928	33.100	32.038	19.900	23.461	1.800	-1.534
p1 5b	45.300	38.610	33.100	31.092	19.900	29.456	1.800	-2.166
p1 5c	45.300	36.951	33.100	31.373	19.900	33.249	1.800	2,76E-01
p2 1a r1	46.200	46.501	28.300	28.455	23.900	24.708	1.800	-0.390
p2 1b	46.200	46.546	28.300	28.366	23.900	23.836	1.600	-3.610
p2 2a	46.200	45.322	28.300	28.117	23.900	24.866	1.600	-4.994
p2 3b	46.200	41.912	28.300	28.193	23.900	28.557	1.600	-3.750
p2 4b r	46.200	39.363	28.300	27.464	23.900	31.467	1.600	-3.542
p2 4b	46.200	40.430	28.300	27.487	23.900	30.406	1.600	-2.911
p2 4c	46.200	38.166	28.300	38.234	23.900	34.717	1.600	-2.488
p2 5c r	46.200	37.212	28.300	28.768	23.900	35.411	1.600	-1.490
p3 1a	40.700	40.528	30.300	29.849	26.800	26.705	2.100	1.406
p3 3a	40.700	39.043	30.300	29.449	26.800	27.731	2.100	1.406
p3 4b	40.700	36.028	30.300	29.147	26.800	33.107	2.100	-0.492
p3 5b	40.700	35.783	30.300	29.367	26.800	33.803	2.100	0.221

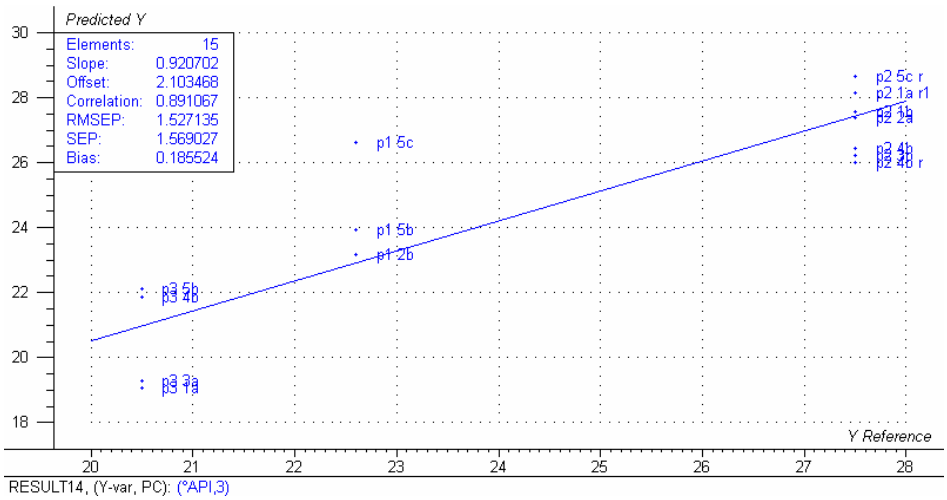


Figura 93 - Comparação dos valores medidos e previstos no MIR para °API.

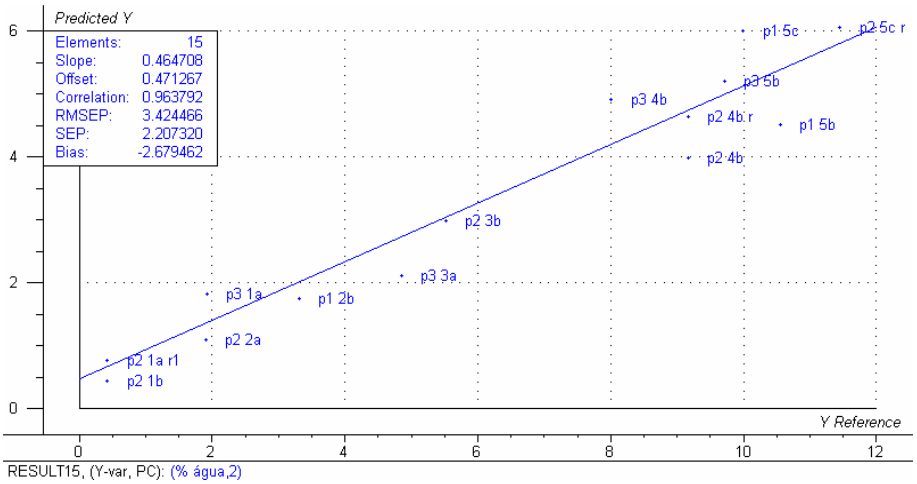


Figura 94 - Comparação dos valores medidos e previstos no MIR para % de água.

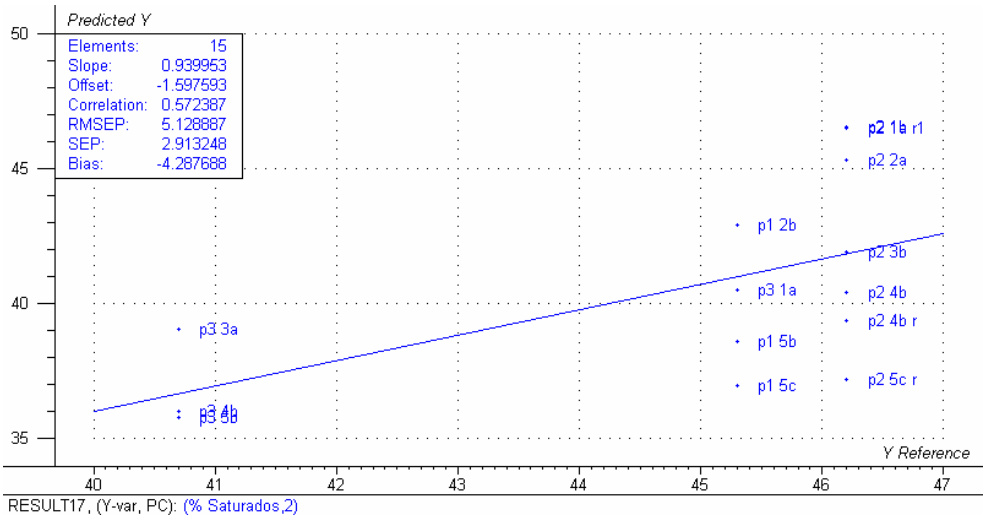


Figura 95- Comparação dos valores medidos e previstos no MIR para % de Saturados.

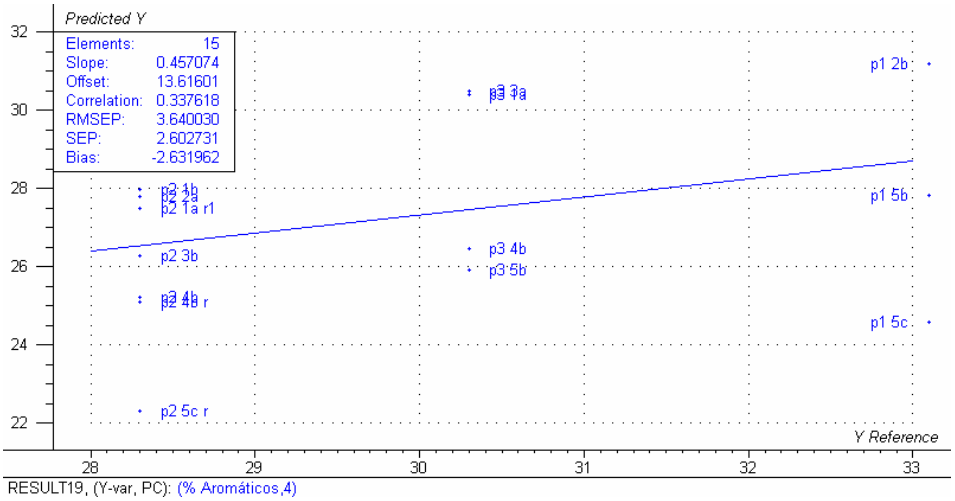


Figura 96 - Comparação dos valores medidos e previstos no MIR para % de Aromáticos.

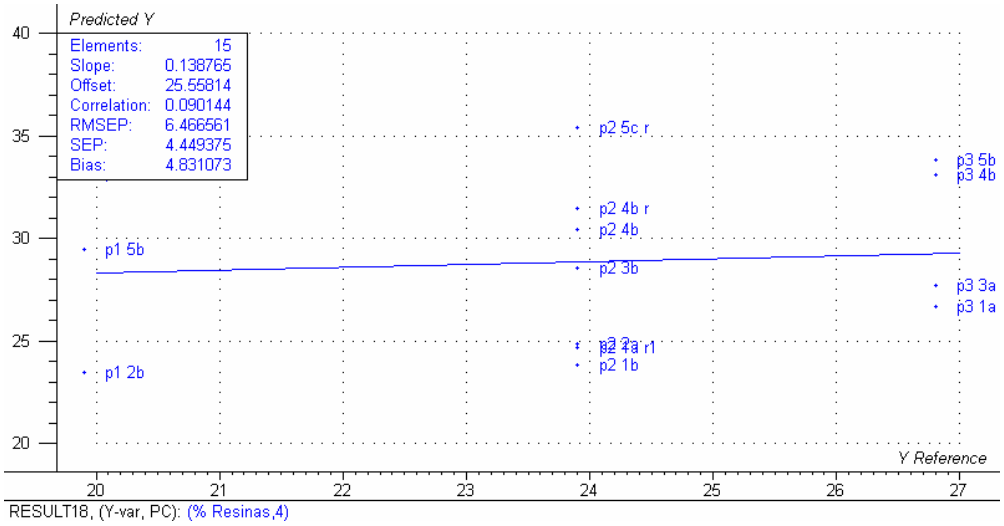


Figura 97 - Comparação dos valores medidos e previstos no MIR para % de Resinas.

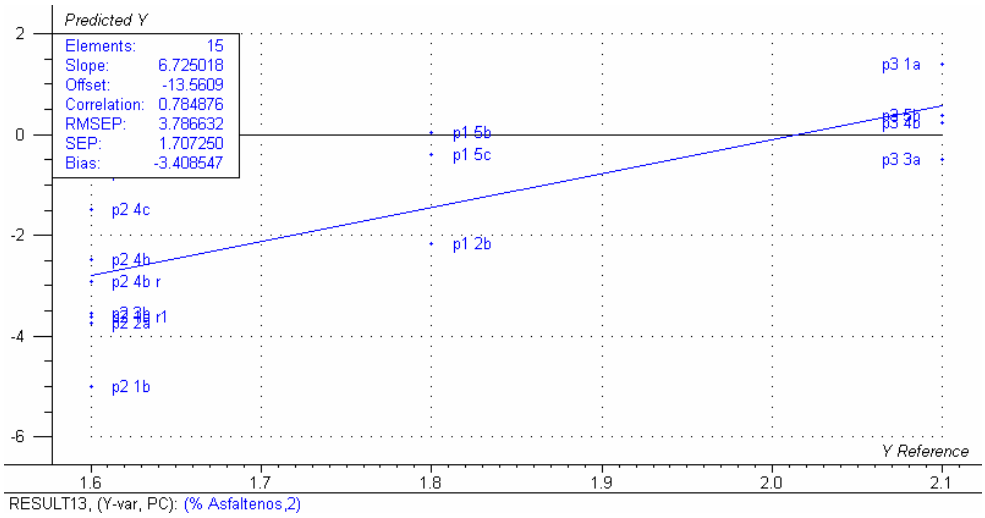


Figura 98 - Comparação dos valores medidos e previstos no MIR para % de Asfaltenos.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5 – CONCLUSÕES

A espectroscópica no infravermelho médio com transformada de Fourier através da célula de reflectância total atenuada (ATR) associada à calibração multivariada através do método de regressão por mínimos quadrados parciais (*PLSR*, *em inglês*), mostrou-se um método apropriado para determinar as propriedades densidade °API, % m/m de água e % m/m de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) de forma rápida nas amostras de petróleo. Com a espectroscopia no infravermelho próximo (AOTF) através da sonda de reflectância difusa e *PLSR*, não foi possível modelar as mesmas propriedades em amostras de petróleo. Dessa forma, essa técnica não é indicada para acompanhamento das amostras de petróleo com baixa concentração de água.

As regiões MIR e NIR apresentaram elevada correlação com o método de referência correspondente para previsão do % m/m de água em amostras de emulsão de petróleo do tipo água em óleo. Entretanto, o MIR apresentou melhor correlação para concentrações de água até 12 % m/m, enquanto o NIR apresentou desempenho ligeiramente superior quando a concentração de água era acima de 12 % m/m.

As regiões MIR por ATR e NIR por sonda de reflectância difusa (DR), foram utilizadas pela primeira vez para estimar a distribuição do tamanho de gotas (DTG) da água presente em emulsões de petróleo do tipo água em óleo. Nesse estudo, a estimativa para D(0.1) foi de 0.56 no MIR e 0.61 no NIR. As demais distribuições, D(0.5); D(0.9); D (3.2) e D (4.3), apresentaram elevada correlação com os espectros obtidos, resultando em modelos de regressão com correlação superior a 0.80, boa capacidade preditiva e com número de componentes principais abaixo de 10.

Ao contrário do MIR-ATR e NIR-DR, não foi possível obter espectros NIR por sonda de transmissão das amostras de emulsão de petróleo com concentração de água acima de 2 % m/m. Concentrações de água acima desse valor provocaram espalhamento da luz inviabilizando o uso dessa técnica de aquisição para amostras de emulsão de petróleo do tipo água em óleo.

De modo geral, espectroscopia na região do infravermelho mostrou-se eficiente como método proposto para a determinação das propriedades de petróleo e de emulsão de petróleo do tipo água em óleo. As principais vantagens do uso da espectroscopia na região do infravermelho para previsão das propriedades estudadas, quando comparado com os métodos tradicionais são: determinação direta, sem tratamento, diluição e destruição da amostra;

redução do tempo de análise (na ordem de minutos); diminuição do consumo de reagentes químicos e diminuição da geração de produtos e sub-produtos tóxicos, que são nocivos à saúde humana ou ao ambiente.

Assim, através desse estudo foi possível avaliar a possibilidade da espectroscopia na região do infravermelho como método alternativo na estimativa das propriedades de petróleo e das emulsões de petróleo durante as etapas de exploração e produção do petróleo. O conhecimento prévio dessas propriedades possibilita a tomada de decisão de forma rápida e redução de custos de análise.

O método proposto apresenta elevado potencial para acompanhar as propriedades das amostras de petróleo e emulsão de petróleo do tipo água em óleo na planta de processamento. Para isso, recomenda-se a construção de um modelo robusto com maior variabilidade do conjunto de amostras de calibração. A inclusão das amostras que representem a rotina diária de cada unidade de produção é necessária para que os erros de previsão sejam menores.

5.1 - SUGESTÃO DE NOVOS ESTUDOS

Devido às vantagens apresentadas com a utilização da espectroscopia na região do infravermelho, sugere-se para estudos futuros:

- Estudar outro método de referência para determinação da concentração de asfaltenos em amostras de petróleo.

- Avaliar a possibilidade da construção de modelos com um número maior de amostras para se tornar um método.

- Aplicar a técnica espectroscópica no acompanhamento no processo, ou seja, no monitoramento em linha do processo de produção do petróleo.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABADIE, E. **Processos de Refinação.** Programa de Trainees - Engenheiro de Processamento Júnior. RH – Universidade Petrobras, Salvador, Bahia, 2002. 178 p.

ALBUQUERQUE, F. C.; CINTRA, R. H.; SILVA, M. T.; BRAGA, C. M. S.; SILVA, A. P.; ANDRADE, G. H.; MOURA, B. R.; PEREIRA, R. C. L.; GUIMARÃES, R. C. L.; SILVA, P. N. **Estudo de Metodologias para Determinação de Ácidos Naftênicos de Petróleos Nacionais.** Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, Bahia. Outubro, 2005.

AL-SAHHAF, T. A.; FAHIM, M. A.; ELKILANI, A. S. Retardation of Asphaltene Precipitation by Addition of Toluene, Resins, e Asphalted Oil and Surfactants. **Fluid Phase Equilibria**, Kuwait, n. 194–197, p. 1045–1057, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D664:** Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration British Standard 4457; IP Designation: 177/96 (Revised) 2006-01-01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D4927B:** Standard Test Methods for Elemental Analysis of Lubricant and Additive Components - Barium, Calcium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy (Current) 2005-04-01.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM E203:** Standard Test Method for Water Using Volumetric Karl Fischer Titration (Current) 2008-10-01.

ANDRÉS, J.M.; BONA, M. T Analysis of Coal by Diffuse Reflectance Near-Infrared Spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, 535, p. 123–132, 2005.

ANP, 2008 - Anuário estatístico - Disponível em: <http://www.anp.gov.br/conheca/anuario_2008.asp>. Acesso em 12/01/2009.

AOMARI, N.; GAUDU, R.; CABIOC'H F.; OMARI, A. Rheology of Water in Crude Oil Emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 139, p. 13–20, 1998.

ARAUJO, A. M. **Monitoramento de Processos em Tempo Real Via Espectrometria no Infravermelho Próximo.** 2007. 89 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Tiradentes - UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2007.

ARAUJO, R. S. **Uma Visão da Evolução da Tecnologia Óptica nas Redes de Comunicação.** 2005. 117p. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília – Departamento de Engenharia Elétrica, Brasília, DF, Brasil, 2005. Disponível em <http://www.ene.unb.br/antenas/Arquivos/RodrigoAraujo.pdf>. Acesso em 12/11/2008.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Determination of Saturate, Aromatic, Resin and Asphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Means of Infrared and Near Infrared Spectroscopy. **Energy & Fuels**, S.l. v. 15, n. 5, p.1304-1312, 2001.

ASKE, N. **Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis**, Tese de Doutorado, NTNU, Trondheim, Noruega, 2002.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Water-In-Crude Oil Emulsion Stability Studied by Critical Electric Field Measurements. Correlation to Physico-Chemical Parameters and Near-Infrared Spectroscopy. **Journal of Petroleum Science and Engineering,** 36: p. 1-17, 2002a.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; JOHNSEN, E. E.; SJÖBLOM, J. Asphaltene Aggregation From Crude Oils And Model Systems Studied By High-Pressure Nir Spectroscopy, **Energy & Fuels,** v.16, n° 5, p.1287-1295, 2002b.

AUFLEM, I. H.; KALLEVIK, H.; WESTVIK, A.; SJÖBLOM, J. Influence of Pressure and Solvency on the Separation of Water-in-Crude-Oil Emulsions from the North Sea. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 31, p. 1–12, 2001.

BALABIN, R. M.; SYUNYAEV, R. Z. Petroleum Resins Adsorption onto Quartz Sand: Near Infrared (NIR) Spectroscopy Study. **Journal of Colloid and Interface Science,** 318, p. 167-174, 2008.

BARBOSA, L. C. A, Espectroscopia no Infravermelho: na Caracterização de Compostos Orgânicos, Viçosa: Ed. UFV, 2007 *apud* PARISOTTO, 2007.

BEEBE, K. R.; KOWALSKI, B. R. An Introduction to Multivariate Calibration and Analysis. **Analytical Chemistry,** v. 59, (17), p. 1007A-&, 1987.

BRASIL, N. I. **Separação de Fluidos "Tratamento de Petróleo Desidratação e Dessalgação".** Programa de Trainees - Químico de Petróleo Júnior. Universidade Petrobras, Salvador, Bahia, 2002. 96 p.

BRIMMER, P.J.; GRIFFITHS, P. R. Angular-Dependence of Diffuse Reflectance Infrared-Spectra. 3. Linearity of Kubelka-Munk Plots. **Applied Spectroscopy,** 42, p. 242-247, 1988 *apud* MESSERSCHMIDT, 1999

BRIMROSE, 2008 Disponível em <http://www.brimrose.cjb.net/>. Acesso dia: 18/09/2008.

BRUNS, R. E.; FAIGLE, J. F. G. Quimiometria. São Paulo, Brasil,. **Química Nova,** v. 8, n° 2, p. 84-90, 1995.

BORIN, A. **Aplicação de Quimiometria e Espectroscopia no Infravermelho no Controle de Qualidade de Lubrificantes.** Dissertação de Mestrado, UNICAMP, São Paulo, SP, Brasil, 2003 *apud* ARAUJO 2007.

BUENO, A. F. **Fundamentos de Espectroscopia no Infravermelho Próximo.** REVAP/OT/DP - Universidade Petrobras, São Paulo, 2003. 77 p.

BUENO, A. F. **Caracterização de Petróleo por Espectroscopia no Infravemelho Próximo.** 2004. 112p. Dissertação de Mestrado, UNICAMP – Instituto de Química, São Paulo, SP, Brasil, 2004.

COATES, J. P.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **1996**, *31*, 179 *apud* COSTA FILHO & POPPI, 2002.

CHUNG, H.; KU, M.; LEE, J. Comparison of Near and Mid-Infrared Spectroscopy for the Determination of Destillation Property of Kerosene. **Vibrational Spectroscopy**, 20, p. 155-163, 1999.

COSTA FILHO, P. A. **Algorítimo Genético na Seleção de Variáveis em Calibração Multivariada de Dados Espectroscópicos.** Dissertação de Mestrado, UNICAMP – Instituto de Química, São Paulo, SP, Brasil, 1998.

COSTA FILHO, P. A.; POPPI, R. J. Aplicação de algoritmos genéticos na seleção de variáveis em espectroscopia no infravermelho médio. Determinação simultânea de glicose, maltose e frutose. **Quimíca Nova**, v. 25, p. 46-52, 2002.

DIAS, J. F. **Processos Orgânicos II – Indústria do Petróleo (parte 1).** 2007. Apresentação de Aula do Curso de Mestrado em Química Ambiental da Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), Rio de Janeiro, 2007.

ELY, D. R.; THOMMES, M.; CARVAJAL, T. Analysis of the Effects of Particle Size and Densification on NIR Spectra. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.** 331, p. 63-67, 2008.

FARAH, M. A. **Caracterização do Petróleo e seus Produtos.** Programa de Trainees - Engenheiro de Processamento Júnior. RH/UC/DTA – Universidade Petrobras, Salvador, Bahia, 2002. Paginação irregular.

FALLA, F. S.; LARINI, C.; LE ROUX, G. A. C., QUINA, F. H. Characterization of Crude Petroleum by NIR. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 51, p. 127-137, 2006.

FERREIRA, M. M. C.; ANTUNES, A. M.; MELGO, M. S.; VOLPE, P. L. O. Quimiometria I: Calibração Multivariada, um Tutorial. Brasil, São Paulo. **Química Nova,** v. 22, n. 5, p. 724-731, 1999.

FILHO, H. A. D.; GALVÃO, R. K. H.; ARAÚJO, M. C. U.; SILVA, E. C.; SALDANHA, T. C. B.; JOSE, G. E.; PASQUINI, C.; JÚNIOR, I. M. R.; ROHWEDDERC, J. J. R., A Strategy for Selecting Calibration Samples for Multivariate Modelling. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 72, p. 83– 91, 2004.

FRAKE, P.; LUSCOMBE, C. N.; RUDD, D. R.; WATERHOUSE, J.; JAYASOORIYA, U. A. Mass Median Particle Size Determination of an Active Compound in a Binary Mixture using Near-Infrared Spectroscopy. **Analytical Communications**, v. 35, p. 133–134, 1998.

GAFONOVA, O. V.; YARRANTON, H. W., The Stabilization of Water-in-Hydrocarbon Emulsions by Asphaltenes and Resins. **Journal of Colloid and Interface Science** 241, p. 469–478, 2001.

GELADI, P.; Kowalski, B. R. Partial Least-Squares Regression: A Tutorial. **Analytica Chimica Acta,** v. 185, p. 1-17, 1986.

GONÇALVES, Í. G.; PETTER, C. O. Teoria de Kubelka-Munk Aplicada na Indústria de Minerais Industriais: Predição do Teor de Contaminantes em Caolim. **Revista Escola de Minas, Ouro Preto,** 60 (3), 491-496, jul. set. 2007 Disponível em:<http://www.scielo.br/pdf/rem/v60n3/v60n3a09.pdf>. Acesso em 12/11/2008.

GONZAGA, F. B.; JARDIM, I. C. S. F.; PASQUINI, C. Use of Near Infrared Emission Spectroscopy in the Study of Supporting Materials and Stationary Phases for Liquid Chromatography. **Journal of Chromatography A,** 1122, p. 174–179, 2006.

GUIMARÃES, R. C.; PINTO, U. B. **Curso de Caracterização e Análise de Petróleo.** CENPES/PDP/TPAP – PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, 2007. 99 p.

HANNISDAL, A.; ESE, M. H.; HEMMINGSEN, P. V.; SJÖBLOM, J. Particle-Stabilized Emulsions: Effect of Heavy Crude Oil Components Pre-Adsorbed onto Stabilizing Solids. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects,** 276, p. 45–58, 2006.

HARRICK, N. J. Internal Reflection Spectroscopy, **Harrick Scientific Corporation Third Printing,** 1987 *apud* PANTOJA, 2006.

HAVRE, T. E.; SJÖBLOM, J., Emulsion Stabilization by Means of Combined Surfactant Multilayer (D-phase) and Asphaltene Particles **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects,** 228, p. 131–142, 2003.

HIGGINS, J. P.; ARRIVO, S. M.; THURAU, G.; GREEN, R.L.; BOWEN, W.; LANGE, A.; TEMPLETON, A. C.; THOMAS, D. L.; REED, R. A., Spectroscopic Approach for On-Line Monitoring of Particle Size During the Processing of Pharmaceutical Nanoparticles, **Analytical Chemistry,** v. 75, n° 8, p. 1777-1785, 2003.

HONGFU, Y.; XIAOLI, C.; HAORAN, L.; YUPENG, X. Determination of Multi-Properties of Residual Oils Using Mid-Infrared Attenuated Total Reflection Spectroscopy. **Fuel**, 85, p. 1720-1728, 2006.

HOOTON, D. E.; Cereal Food World, 1978, 23, 176 *apud* LIMA et al, 2008.

IPEA – **Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada**. Disponível em: http://www.ipeadata.gov.br/ipeaweb.dll/ipeadata?Tick=270452640. Mocroeconômico/ Commodities - petróleo - cotação internacional. Acesso em: 03/01/2009.

KALLEVIK, H.; HANSEN, S. B.; SAETHER, O.; KVALHEIM, O. M.; SJOBLOM, J. Crude Oil Model Emulsion Characterized by Means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Techniques. **Journal Dispersion Science and Technology**, v. 21, n. 3, p. 245-262, 2000a.

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, p. 494-504, 2000b.

KOKAL, S.; TANG, T.; SCHRAMM, L.; SAYEGH, S. Electrokinetic and Adsorption Properties of Asphaltenes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects,** n. 94, p. 253-265, 1995.

KOKAL, S. Crude-Oil Emulsions: A State-of-the-art Review. **SPE Prodution & Facilities,** Saudi Aramco, fevereiro, p. 5-13, 2005.

KOTZ, C. J.; Jr. THEICHEL, P. M. **Química Geral 1 e Reações Químicas** Trad. de Flávio Maron Vichi. São Paulo: Ed. Cengage Learning, 2008. p. 540-544.

LEE, R. F. Agents Which Promote and Stabilize Water-in-Oil Emulsions. **Spill Science & Technology Bulletin,** v. 5, n°. 2, p. 117-126, 1999.

LIMA, F. S. G. **Espectroscopia no Infravermelho Próximo e Quimiometria Aplicadas a Óleos Lubrificantes.** 2003. 483 p. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2003.
LIMA, K. M. G.; TREVISAN, M. G.; POPPI, R. J.; ANDRADE, J. C., Determinação não Destrutiva do Nitrogênio Total em Plantas por Espectroscopia de Reflectância difusa no Infravermelho Próximo. **Química Nova**, Brasil, v. 31, n. 3, p. 700-703, 2008.

LOPES, W. A.; FASCIO, M., Esquema para Interpretação de Espectros de Substâncias Orgânicas na Região do Infravermelho. **Química Nova**, Brasil, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

Manual do usuário PLS plus IQ, Thermo Galactic *apud* OLIVEIRA, 2006.

MARTENS, H. NAES, T. Multivariate Calibration, New York, John Wiley & Sons, 1996 *apud* MESSERSCHMIDT, 1999.

MIDTTUN, Ø.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J.; KVALHEIM, O. M. Multivariate Screening Analysis of Water-in-Oil Emulsions in High External Electric Fields as Studied by Means of Dielectric Time Domain Spectroscopy III. Model Emulsions Containing Asphaltenes and Resins. **Journal of Colloid and Interface Science,** 227, p. 262–271, 2000.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications, Second Edition.** Ed. John Wiley & Sons, Inc. ISBNs: 0-471-33060-4 (Hardback); 0-471-23499-0 (Electronic). Capítulo 3 - Surface Activity and Surfactant Structures, 1999. p. 21-39.

MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y., "Structures and Dynamics of Asphaltenes." Plenum, New York, 1998 *apud* KALLEVIK et al., 2000b.

OLIVEIRA, F. C. C. **Modelos de Calibração Multivariada Associados à Espectroscopia Vibracional para Análise de Misturas Diesel – Óleos Vegetais.** 2006, 108p. Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília – Instituto de Química, Brasília, DF, Brasil, 2006.

OLIVEIRA, R. C. G., CARVALHO, C. H. M., Influência do Tipo de Emulsão Sobre o Escoamento e o Processo de Deposição Orgânica de Petróleos. Bol. téc. PETROBRAS, Rio de Janeiro, *41* (3/4): 153-159, jul./dez. 1998.

ONO, L. K. **Reprodução da Experiência: Interferômetro de Michelson.** Instituto de Física da USP - Introdução à Óptica, 2004 *apud* ARAUJO, 2007.

OTSUKA, M., Comparative Particle Size Determination of Phenacetin Bulk Powder by Using

Kubelka–Munk Theory and Principal Component Regression Analysis Based on Near-Infrared Spectroscopy. **Powder Technology,** 141, p. 244– 250, 2004.

PANTOJA, P. A. **Aplicação da Espectroscopia de Infravermelho Próximo na Caracterização da Carga de Petróleo para o Processo de Destilação Atmoférica.** 2006, 88 p. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo – Engenharia Química, São Paulo, SP, Brasil, 2006.

PARISOTTO, G. **Determinação do Número de Acidez Total em Resíduo de Destilação Atmosférica e de Vácuo do Petróleo Empregando a Espectroscopia no Infravermelho (ATR-FTIR) e Calibração Multivariada.** 2007, 85 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Maria – Departamento de Química, Santa Maria, RS, Brasil, 2007.

PASIKATAN, M.C.; STEELE, J. L..; SPILLMAN, C. K.; HAQUE, E. Near Infrared Reflectance Spectroscopy for Online Particle Size Analys of Powders and Ground Materials. **Journal Near Infrared Spectroscopy,** 9, p. 153-164, 2001.

PASQUINI, C. Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society,** São Paulo, v.14, n. 2, p.198-219, 2003.

PASQUINI, C.; BUENO, A.F. Characterization of Petroleum using Near-Infrared Spectroscopy: Quantitative Modeling for the True Boiling Point Curve and Specific Gravity. **Fuel**, 86, p. 1927–1934, 2007.

PIRONON, J.; THIÉRY R.; TEINTURIER, S.; WALGENWITZ, F. Water in Petroleum Inclusions: Evidence from Raman and FT-IR Measurements, *PVT* Consequences. **Journal of Geochemical Exploration**, 69–70 663–668, 2000.

PETROBRAS - **Relatório Anual Petrobras de 2007** – Disponível em: http://www2.petrobras.com.br/ri/port/ConhecaPetrobras/RelatorioAnual/pdf/RelatorioAnual_2007.pdf. Acesso em: 12/11/2008.

PETROBRAS, **PE-3CE-00096-A** - SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos) – cromatografia em camada fina com detector por ionização de chama (TLC - FID), 2008.

RAMALHO, J. B. V. S., OLIVEIRA, M. C. K., **Metodologia para Determinação da Distribuição do Diâmetro de Gotas em Emulsões de Petróleo do Tipo Água-Óleo por Difração a Laser.** Bol. téc. PETROBRAS, Rio de Janeiro, 42 (1/4): 72-76, jan./dez. 1999.

RAMALHO, J. B. V. S., **Cisalhamento de Emulsões de Petróleo do Tipo A/O Durante Amostragem em Linha.** Bol. téc. PETROBRAS, Rio de Janeiro, 45 (1): 1-5, jan./mar. 2002.

RAMALHO, J. B. V. S., OLIVEIRA, R. C. G.; SILVA, A. L. F. **Emulsões do Tipo Água-em-Óleo no Processamento Primário de Petróleo.** 2006, 41 p. CENPES/PDP/TPAP – Escola de Ciências e Tecnologias E&P – UNIVERSIDADE PETROBRAS, Rio de Janeiro, 2006.

Revista TN petróleo - Revista Brasileira de Tecnologia e Negócios de Petróleo, Gás, Petroquímica, Química Fina e Indústria de Plástico, ano V, n° 27, 2002.

RUFINO, J. L., **Desenvolvimento de Metodologias Analíticas para Controle de Qualidade de Fármacos, Utilizando-se Técnicas Espectroscópicas (NIR e MID) e Processos de Calibração Multivariada (PLS).** 2004, 116 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná – Departamento de Química, Paraná, Curitiba, Brasil, 2004.

RUSSEL, J. B. **Química Geral** Trad. de Divo Leonardo Sanioto; Graciliano de Oliveira Neto, Lílian Rothschild Franco de Carvalho; et al; coordenadores Geraldo Vicentini; Lea Barbieri Zinner. São Paulo: Ed. McGraw-Hill do Brasil, 1981. p. 344-345.

SALAGER, J. L. **Tamaño de gotas de una emulsion. Mérida.** Universidade de los Andes. Laboratorio de Fenômenos Interfaciales y Recuperacion del crudo, 1993. 28 p. (Cuaderno FIRP 235) *apud* RAMALHO, 1999.

SANTOS, A. F. **Acompanhamento Em Tempo Real De Propriedades De Sistemas De Polimerização**. Tese de Doutorado, Coppe/UFRJ, Rio De Janeiro, RJ, Brasil, 2003 *apud* ARAUJO 2007.

SHAW, D. J. **Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies** Trad. de Juergen Heinrich Maar. São Paulo: Ed. Edgard Blücher Ltda, 1975. p. 1-6, 31-42 e 158-162.

SHEU, E. Y., AND MULLINS, O. C., "Asphaltenes: Fundamentals and Applications." Plenum, New York, 1996 *apud* KALLEVIK, et al 2000b.

SIESLER, H.; OZAKI, Y.; KAWATA, S. et al. **Near-Infrared Spectroscopy.** Weinheim: Wiley-Vch Verkag, 2002. 348 p. a*pud* BUENO, 2004.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSIER, G. C.; MORRIL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos** Trad. de Ricardo Bicca de Alencastro e Roberto de Barros Faria. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois S.A., 1979. p. 65-122.

SJOBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T. E.; SÆTHER Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H., Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance **Advances in Colloid and Interface Science,** 100 –102, p. 399–473, 2003.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental** Trad. de Inez Caracelli, Paulo Celso Isolani, Regina Helena de Almeida Santos e Regina Helena Porto Francisco. Porto Alegre. RS.: Ed. Guanabara Dois S.A., 2002. p. 363-382.

SOUZA FILHO, J. E., **Processamento Primário de Fluidos – Separação e Tratamento** (notas de aula). Programa de Trainees - Químico de Petróleo Júnior. RH/UC/DTA – Universidade Petrobras, Salvador, Bahia, 2002. Paginação irregular.

SPEIGHT, J. G., **Handbook of Petroleum Analysis,** New York: John Wiley & Sonc, Inc., 2001 páginas 25-41 *apud* PARISOTTO, 2007.

SPEIGHT, J. **The chemistry and technology of petroleum**. New York: M.Dekker, 1998 *apud* BUENO, 2004.

SPINELLI, L. S.; JUNIOR, D. L. P. M.; LUCAS, E. F.; LOUVISSE, A. M. T. Characterization of Physico-Qhemical Properties of Oil/Water Systems: Interfacial Behavior. **Petroleum Science and Technology**, v. 22, n. 9, p. 1199-1211, 2004.

SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability, **Ind. Eng. Chem. Res.,** V. 41, n° 14, p. 3389-3404, 2002.

THERMO NICOLET, 2008. Disponível <http://www.gmi-inc.com/AnyLab/Nicolet%20670%20FTIR.htm>. Acesso em 15/11/2008.

THOMAS, J. E., organizador **Fundamentos de Engenharia de Petróleo** Rio de Janeiro: Ed. Interciência: Petrobras, 2004. 271 p.

TOMCZYK, N. A.; WINANS, R. E. On the Nature and Origin of Acidic Species in Petroleum. 1. Detailed Acid Type Distribution in a California Crude Oil. **Energy & Fuels,** v. 15, n° 6, p. 1498-1504, 2001.

TRASFERETTI B. C.; DAVANZO, C. U. Introdução às Técnicas de Reflexão Especular e Reflexão-Absorção no Infravermelho: (1) Reflexão Especular. **Quimíca Nova,** Vol. 24, No. 1, 94-98, 2001.

UFSC - Universidade Federal de Santa Catarina ÓPTICA PROGRAMA DE TREINAMENTO 2006 LABMETRO / S2i. Disponível em: <s2i.das.ufsc.br/tikiwiki/tiki-download_file.php?fileId=100>. Acesso em: 05/12/2008.

WILT, B. K.; WELCH, W. T. Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude Oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **Energy & Fuels**, v. 12, p. 1008-1012, 1998.

WORMAN, J. Review of process and non-invasive near-infrared and infrared spectroscopy: 1993-1999. **Applied Spectroscopy Reviews**, New York, v. 34, p. 1-89, 1999 *apud* BUENO 2004.

XIA, L.; LU, S.; CAO, G., Stability and Demulsification of Emulsions Stabilized by Asphaltenes or Resins. **Journal of Colloid and Interface Science**, 271, p. 504–506, 2004.