

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Determinação de propriedades físico-químicas de petróleo
por cromatografia gasosa de alta temperatura associada à
quimiometria**

**Determination of crude oil physicochemical properties by high-temperature
gas chromatography associated with chemometrics**

Érica Vieira Albuquerque Rodrigues

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2018**

Érica Vieira Albuquerque Rodrigues

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química.

Linha de Pesquisa: Química do Petróleo e biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras

VITÓRIA
2018

**Determinação de propriedades físico-químicas de petróleo
por cromatografia gasosa de alta temperatura associada à
quimiometria**

Érica Vieira Albuquerque Rodrigues

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre em Química.**

Aprovada em 02/03/2018 por:

**Prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador**

**Prof. Dr. Ricardo Machado Kuster
Universidade Federal do Espírito Santo**

**Profa Dra Emanuele Catarina da Silva Oliveira
Instituto Federal do Espírito Santo**

**Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Março de 2018**

À minha mãe, meu exemplo de perseverança

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me guardar e me dar força e saúde para continuar.

À minha mãe Fafá, que mesmo de tão longe sempre me incentivou.

À minha irmã Rafaella, amiga a todo o tempo.

Ao meu marido Leonardo, pelo incentivo e auxílio.

À minha sogra Maria, por toda ajuda.

À minha filha Sofia, por ser minha fonte de inspiração.

À minha família, por ser a melhor equipe do mundo.

Ao meu orientador, Professor Paulo, pela oportunidade e confiança.

Aos amigos do LabPetro/UFES e em especial a Marcia Cassago, Cristina Luz e Samantha Ribeiro pela colaboração e principalmente pela amizade.

À banca de qualificação, os professores Ricardo Kuster e Eutáquio Vinicius pelas correções e contribuições.

À banca de defesa, Prof. Dr Paulo Filgueiras, Prof Dr. Ricardo Kuster, Prof^a Dr^a Emanuele Oliveira como membros titulares e aos membros suplentes Prof. Dr. Wanderson Romão e Prof. Dr. Juliano Ribeiro por aceitarem o convite.

Ao Cenpes/Petrobras, pelas amostras e análises que possibilitaram realizar este trabalho.

Ao Labpetro/UFES, pelos recursos que permitiram a execução deste trabalho.

À FAPES, pelo apoio financeiro.

“sempre conservei uma aspa a
direita e a esquerda de mim”

Clarice Lispector

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema básico de um cromatógrafo gasoso.	23
Figura 5.1 Histogramas de óleos crus para as 98 amostras utilizadas na modelagem: (a) densidade API; (b) log da viscosidade cinemática; (c) ponto de fluidez; (d) resíduo de carbono; (e) teor de saturados e (f) teor de aromáticos.	39
Figura 5.2 Cromatogramas HTGC característicos de óleos (a) leve, (b) médio e (c) pesado	41
Figura.5.3 Representação do aumento da UCM com o aumento da complexidade das amostras de óleos brutos: (a) óleo leve e (b) óleo pesado.	42
Figura.5.4 Efeito visual do alinhamento dos cromatogramas HTGC para as amostras de petróleo bruto: cromatogramas brutos (a); cromatogramas alinhados com icoshift (b) e cromatogramas alinhados com AirPLS (c).....	44
Figura 5.5 gráficos dos valores de referência e previsão para as propriedades (a) densidade API; (b) viscosidade; (c) ponto de fluidez; (d) resíduo de carbono; (e) teor de saturados e (f) teor de aromáticos	50
Figura.5.6 Valores medidos pelo método de referência e os valores previstos pelo modelo PLS para as nove amostras do conjunto externo(a) densidade API; (b) viscosidade cinemática; (c) ponto de fluidez; (d) resíduo de carbono; (e) teor de saturados; (f) teor de aromáticos e (g) teor de polares.....	54

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Composição elementar de um petróleo típico	16
Tabela 2.2. Frações típicas do petróleo e suas principais aplicações.....	17
Tabela 2.3. Classificação de petróleos por faixa de densidade API.....	18
Tabela 4.1. Quantidade de amostras separadas para o conjunto de calibração e teste pelo algoritmo Rank-KS para a construção dos modelos PLS	36
Tabela 5.1 Parâmetros dos modelos PLS gerados para diferentes propriedades físico-químicas de amostras de petróleo bruto. Os cromatogramas foram alinhados pelo algoritmo <i>icoshift</i> e pré-processados com o algoritmo <i>AirPLS</i> .	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AirPLS - *adaptative iteratively reweighted penalized least squares* (método iterativo adaptativo por mínimos quadrados ponderados e penalizados).

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis.

API - *American Petroleum Institute* (Instituto Americano de Petróleo).

ATR - *attenuated total reflectance* (reflectância total atenuada).

ASTM - *American Society for Test and Materials* (Sociedade americana para teste e materiais).

BON- *basic organic nitrogen* (nitrogênio orgânico básico).

CENPES - Centro de Pesquisas Leopoldo Americo Miguez de Mello.

CV - *cross validation* (validação cruzada).

FID - *flame ionization detector* (detector de ionização por chama).

FTIR - *Fourier transform infrared* (infravermelho com transformada de Fourier).

HTGC – *High temperature gas chromatography* (cromatografia gasosa de alta temperatura).

ISO - *International Organization for Standardization* (Organização Internacional para Padronização).

LabPetro - Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de óleos Pesados.

NCPQ - Núcleo de Competências em Química do Petróleo.

PCA - *principal component analysis* (análise de componentes principais).

PETROBRAS - Petróleo Brasileiro S/A.

PLS - *partial least squares* (mínimos quadrados parciais).

R² - coeficiente de determinação.

RC - carbon residue (resíduo de carbono).

RMN de ¹³C - Ressonância magnética nuclear de carbono 13.

RMN de ¹H- Ressonância magnética nuclear de próton.

RMSEC - *root mean square error of calibration* (raiz quadrada do erro quadrático médio de calibração).

RMSECV - *root mean square error of cross validation* (raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada).

RMSEP - *root mean square error of prediction* (raiz quadrada do erro quadrático médio de predição).

SARA - saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.

SNV - *standard normal variate* (variação normal padrão).

SVR - *support vector regression*

VL - Variáveis latentes (latent variables)

WAT- *wax appearance temperature* (temperatura de aparecimento de parafinas).

RESUMO

A determinação de propriedades físico-químicas de petróleo é importante para a rápida tomada de decisões durante o processo de produção. A curva de pontos de ebulição verdadeiros (PEV) é o parâmetro mais importante na caracterização do petróleo e pode ser estimada por cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC). Neste trabalho, a técnica HTGC associada à regressão PLS foi utilizada para estimar a densidade API, viscosidade cinemática, ponto de fluidez, resíduo de carbono, teor de saturados e aromáticos de 98 amostras com gravidade API variando entre 11,4 e 54,0. Os modelos PLS para a densidade API, resíduo de carbono, teor de saturados e aromáticos apresentaram erro quadrático médio de predição (RMSEP) de 1,7, 0,83% m/m, 6,76% m/m e 4,05% m/m, respectivamente. Esses modelos foram aplicados em nove amostras de um campo de produção da costa brasileira e apresentaram um resultado equivalente aos modelos desenvolvidos. Os modelos para o logaritmo da viscosidade cinemática a 50 °C e ponto de fluidez apresentaram RMSEP de 0,31 e 12 °C, respectivamente. Além disso, os testes aplicados em todos os modelos para avaliação da presença de erros sistemáticos e tendências indicaram que não há evidências significativas da presença deles nos resíduos, ao nível de significância de 5%.

Palavras chave: petróleo, HTGC, regressão multivariada.

ABSTRACT

Determining the physicochemical properties of petroleum is important for rapid decision-making during the production process. True boiling point (TBP) curve is the most important parameter in the petroleum characterization and can be estimated by high temperature gas chromatography (HTGC). In this paper, the HTGC technique associated with PLS regression was used to estimate API gravity, kinematic viscosity, pour point, carbon residue, saturated and aromatic content of 98 samples with API gravity ranging from 11.4 to 54.0. PLS model for API gravity, carbon residue, saturates and aromatics contents show root mean square error of prediction (RMSEP) set of 1.7, 0.83 wt%, 6.76 wt% and 4.05 wt% respectively. These methods were applied in nine samples from a field of production of the Brazilian coast and presented an exact equivalent to the models developed. The models for logarithm of kinematic viscosity at 50°C and pour point show RMSEP of 0.31 and 12°C respectively. Furthermore, tests applied in all models for evaluating the presence of systematic and trend errors indicate that there are no significant evidences of their presence in the residues, at significance level of 5%.

Keywords: crude oil, HTGC, multivariate regression.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
2.1 Petróleo.....	16
2.2 Petróleo e destilação simulada por cromatografia HTGC	22
2.2.1 Cromatografia gasosa HTGC	22
2.2.2 Estado da Arte da cromatografia gasosa HTGC.....	24
2.3 Calibração multivariada PLS.....	27
2.4 Pré-tratamento de dados	28
2.5 Otimização e avaliação de modelos PLS.....	29
3.OBJETIVO.....	33
4. METODOLOGIA.....	34
4.1 Caracterização físico-química.....	34
4.2 Obtenção dos cromatogramas HTGC.....	35
4.3 Construção dos modelos PLS.....	36
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
5.1 Propriedades do petróleo	38
5.2 Análise cromatográfica HTGC.....	40
5.3. Calibração multivariada.....	44
5.4. Aplicação dos modelos a um conjunto de dados externos	51
6 CONCLUSÃO.....	55
7. REFERÊNCIAS.....	56

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é a principal fonte de energia no mundo e base de insumos para diferentes tipos de indústrias (SPEIGHT, 2001; RIAZI, 2005). Para o seu máximo aproveitamento é necessário à determinação de uma série de propriedades físico-químicas que auxiliam a tomada de decisões operacionais durante a sua cadeia produtiva (RIAZI, 2005). Uma de suas propriedades mais importantes é a curva de pontos de ebulição verdadeiros (PEV) padrão utilizado pela indústria petrolífera para atribuir valor comercial aos óleos crus (ESPINOSA-PEÑA et al., 2004; AUSTRICH et al., 2005). Além da curva PEV, outros parâmetros são também avaliados como: densidade API (escala de densidade da *American Petroleum institute*), viscosidade, ponto de fluidez, teor de saturados e aromáticos, dentre outros. O conhecimento desses parâmetros permite à indústria do petróleo um maior entendimento do comportamento reológico e da composição química dos diferentes óleos. Entretanto, os ensaios normalmente utilizados para a determinação da maior parte dessas propriedades físico-químicas demandam muito tempo, grandes volumes de amostra e elevados custos (SPEIGHT, 2001). Metodologias utilizando técnicas espectroscópicas associadas à abordagem quimiométrica são amplamente descritas na literatura como alternativas menos onerosas e mais rápidas aos métodos convencionais utilizados pela indústria para estimar parâmetros físico-químicos (ALAM et al., 2004; MOLINA et al., 2010; LAXALDE, et al, 2011; MÜLLER et al., 2012; ABBAS et al., 2012; MELÉNDEZ et al., 2012; MASILI et al., 2012; JINGYAN et al., 2012; FILGUEIRAS et al., 2014; FILGUEIRAS et al., 2015; BARBOSA et al., 2016; DUARTE et al., 2016). Nessas metodologias, a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS- do inglês, *partial least squares*) é o método de calibração mais utilizado para converter as respostas instrumentais obtidas pelas técnicas espectroscópicas em informação de interesse (WOLD et al., 2001). Filgueiras et al. 2014b utilizaram a técnica de espectroscopia no infravermelho com reflectância total atenuada (ATR-FTIR) associada à calibração multivariada baseada na regressão do vetor de suporte (SVR- do inglês, *support vector regression*) e regressão PLS para estimar a densidade API, viscosidade cinemática e teor de água de óleos médios. Em

2016, Duarte e colaboradores utilizaram ressonância magnética nuclear de próton (^1H RMN) associada à regressão PLS para estimar a densidade API, resíduo de carbono (RC- do inglês, *carbon residue*), temperatura de aparecimento de parafina (WAT- do inglês, *wax appearance temperature*) e nitrogênio orgânico básico (BON- do inglês, *basic organic nitrogen*) de uma grande variedade de óleos brutos. Outra técnica reportada na abordagem quimiométrica é a cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC- do inglês, *High temperature gas chromatography*) por ser uma técnica consolidada pela indústria do petróleo para estimar a curva PEV e analisar óleos brutos e seus derivados (FERREIRA e NETO, 2005; BLOMBERG et al., 2002). A cromatografia gasosa é um método automatizado que utiliza pequenas quantidades de amostras e permite a visualização do perfil químico do óleo de forma rápida. Medina e Gúzman, em 2012, utilizaram cromatogramas HTGC associados à regressão PLS para estimar a densidade e a viscosidade de óleos brutos colombianos. Assim, este trabalho propõe um método alternativo utilizando a cromatografia HTGC associada à regressão PLS para estimar densidade API, viscosidade cinemática, ponto de fluidez, teor de saturados, teor de aromáticos e resíduos de carbono em óleos brutos da bacia sedimentar da costa brasileira.

2.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Petróleo

A matriz energética brasileira segue a tendência mundial centrando grande parte de seu consumo em fontes não renováveis como o gás natural e o petróleo (BRASIL - MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2016). Porém, o petróleo além do seu papel energético, também está presente em outros setores, como na indústria de plásticos, de fármacos e de tintas, tornando-se assim fundamental para a sociedade moderna (AUSTRIK et al., 2015).

O petróleo é definido como uma mistura complexa de hidrocarbonetos e quantidades variáveis de compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados e constituintes metálicos como níquel e vanádio provenientes da matéria orgânica sedimentar formada principalmente por algas, bactérias e plantas terrestres (FAHIM, 2012; SPEIGHT, 2002). A Tabela 2.1 mostra a composição elementar de um óleo típico.

Tabela 2.1. Composição elementar de um petróleo típico

Elemento	Porcentagem em massa (%)
Carbono	83-87
Hidrogênio	11-14
Enxofre	0,06-8
Nitrogênio	0,1-1,7
Óxigênio	0,1-2
Metais	até 0,3

Adaptado de: SPEIGHT, 2002; RIAZI, 2005.

Dependendo da sua formação, idade e profundidade do reservatório, o petróleo pode variar em composição química, ou seja, apresentar diferentes proporções elementares. Estas diferenças composicionais refletem diretamente nos tipos de óleos e nas suas propriedades físico-químicas (THOMAS, 2004). Embora a Tabela 2.1 mostre que a composição de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais são percentualmente menores que a composição de carbono e hidrogênio eles apresentam grande influência nas propriedades físico-químicas

dos óleos crus como acidez, viscosidade e fluidez. Além disso, a presença desses elementos nos óleos pode causar problemas no processo de refino como a corrosão nos dutos das linhas de produção. Portanto, o conhecimento das propriedades físico-químicas, tais como curva PEV, densidade API, viscosidade cinemática, resíduo de carbono, ponto de fluidez e SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) é crucial para a tomada de decisões operacionais de transporte e refino, pois elas determinam o tipo de processo e o grau de investimento necessário para transformar os diferentes óleos em produtos derivados com valor agregado (STILIANO e FITZGERALD, 2000).

A curva dos pontos de ebulição verdadeiros (PEV) é a propriedade físico-química mais importante na caracterização do petróleo. Esta curva determina o valor de mercado dos óleos, pois ela fornece uma estimativa das frações com valor comercial e a quantidade de produtos que cada tipo de óleo cru pode produzir (RIAZI, 2005; BOCZKAJ et al., 2011). As frações do petróleo, assim como o seu uso podem ser observadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Frações típicas do petróleo e suas principais aplicações

Fração	Temperatura de Ebulição (°C)	Composição	Usos
Gás Residual	< 40	C1-C2	Gás combustível
GLP		C3-C4	Gás combustível, uso doméstico e industrial
Gasolina	40 – 175	C5-C10	Combustível, solvente
Querosene	175 – 235	C11-C12	Iluminação, combustível
Gasóleo leve	235 – 305	C13-C17	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305 – 400	C18-C25	Combustível, matéria-prima para lubrificantes
Lubrificantes	400 – 510	C26-C38	Óleos lubrificantes
Resíduos	Acima de 510	C38+	Asfalto e piche,

Fonte: THOMAS, 2001.

A densidade é também uma propriedade física determinada pela indústria petrolífera, pois serve de parâmetro para valorar o petróleo e é determinada por uma escala hidrométrica de densidade relativa desenvolvida pelo Instituto Americano de Petróleo (API- do inglês, *American Petroleum Institute*), dada pela equação 2.1.

$$API = \frac{141,5}{densidade(60^{\circ}F)} - 131,5 \quad \text{Eq. 2.1}$$

Além de servir de parâmetro valorativo, a densidade API serve também de base para cálculos de dimensionamento de tubulações, válvulas, tanques de armazenamento, bomba, compressores, e dispositivos de medição. (RIAZI, 2005; FILGUEIRAS et al, 2014b). Assim, os óleos brutos são classificados pela indústria do petróleo de acordo com o seu grau API conforme mostra a Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Classificação de petróleos por faixa de densidade API

API	Topo de Petróleo
>31	Leve
22-31	Médio
10-22	Pessado
< 10	Extrapesado

Adaptado de: BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, 2016.

De acordo com Malacarne, em 2014, quanto maior o grau API do petróleo, maior é o rendimento de frações com alto valor de mercado e melhor aproveitado é o óleo nas refinarias. A Figura 2.1 mostra uma representação do rendimento de óleos crus em derivados para diferentes graus API.

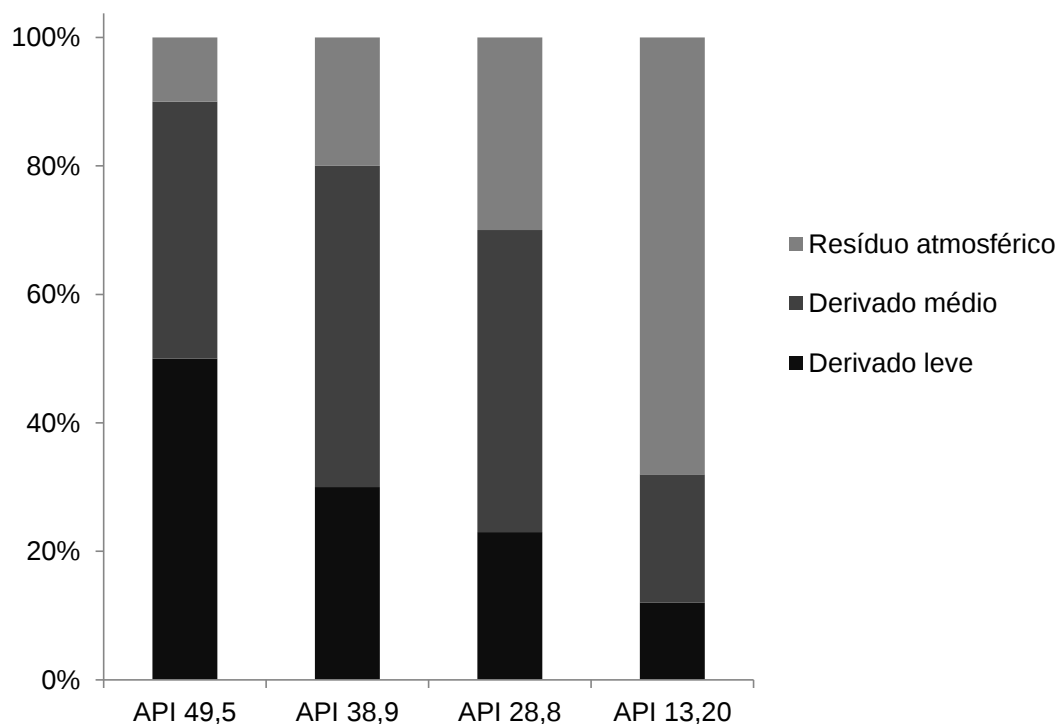


Figura 2.1 Rendimento do óleo de diferentes API

Fonte: Adaptado de: Malacarne, 1.ed., NEA-Editora, 2014

Vale salientar que obter reservas de petróleo provadas com potencial de produção de óleos com grau API elevado gera uma posição de destaque no cenário econômico mundial e, de acordo com o anuário da ANP de 2017, as reservas de petróleo provadas no mundo atingiram a marca de 1,7 trilhão de barris dos quais, o Brasil, detém 12,6 bilhões, assegurando-lhe a 16^a posição no ranking mundial. Também devido ao aumento da produção de petróleo da camada pré-sal tornou-se líder de produção de petróleo na América Latina com mais de 50% de sua produção em óleos médios, ou seja, com grau API superior a 22 (BRASIL- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2017) conforme demonstrado na Figura 2.2.

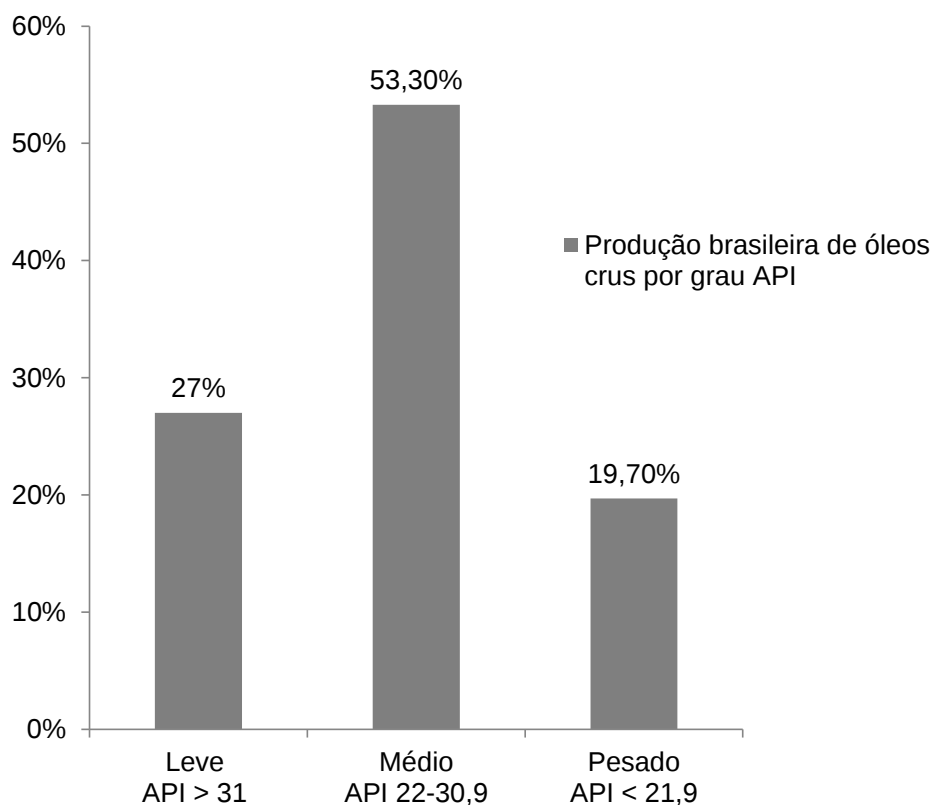


Figura 2.2. Produção brasileira de petróleo por grau API em 2017.

Fonte: Adaptado de: Brasil- Ministério de Minas e Energias.

Outras propriedades físico-químicas determinadas são: ponto de fluidez, viscosidade cinemática, resíduo de carbono e análise SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos). O ponto de fluidez é definido como a menor temperatura na qual o óleo flui sob ação gravitacional e a viscosidade é a medida da resistência do fluido ao deslocamento (FAHIM et al., 2012). Essas propriedades estão intimamente ligadas, pois em temperaturas próximas ao ponto de fluidez, o comportamento reológico de alguns tipos de óleos crus, como os parafínicos, muda drasticamente fazendo com que a viscosidade aumente devido à deposição de parafinas. Isso dificulta o transporte do óleo pelos dutos comprometendo o bombeamento em linha de produção (SAD, et al, 2014; TOZZI et al, 2015). Conhecer o ponto de fluidez de óleos crus permite definir condições de transferência de linhas de produção, calcular o dimensionamento e bombeamento, além de permitir ações preventivas no melhoramento de processos, facilitando o escoamento e reduzindo a incidência de incrustações por parafinas ou asfaltenos nos dutos (SAD, et al, 2014). Por outro lado, o resíduo de carbono é também uma propriedade que auxilia na

valoração do petróleo, pois ele indica o teor de asfalto ou a quantidade de óleos lubrificantes que pode ser produzida no processamento de um óleo (RIAZI, 2005; SPEIGHT, 2001).

A análise SARA separa o petróleo em classes com composição química semelhante em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (ASKE et al., 2001), o que permite avaliar e classificar os diferentes óleos, dado que a composição química dos óleos crus varia de acordo com a quantidade dessas classes. A classe dos saturado inclui compostos de cadeia normal (parafinas normais), ramificados (isoparafinas) e alcanos cíclicos (naftênicos). A classe dos aromáticos compreende cicloalcanos aromáticos (aromáticos naftênicos), e em geral, compostos cíclicos de oxigênio, nitrogênio e enxofre. As resinas e asfaltenos são formadas por compostos aromáticos policíclicos de elevada massa molar, contendo quantidades maiores de heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e enxofre (FILGUEIRAS et al, 2016). A presença de heteroátomos nas moléculas de resinas e asfaltenos conferem a elas terminações hidrofóbicas e hidrofílicas e, por isso, são considerados emulsificantes naturais (THOMAS, 2001). Conforme descrito anteriormente em baixas temperaturas, óleos parafínicos, com altos teores de compostos saturados, tendem a depositar as parafinas obstruindo o fluxo nos dutos o que gera problemas operacionais. O conteúdo de aromáticos é usado como parâmetro auxiliar rotineiramente para deduzir algumas propriedades do petróleo bruto, tais como a maturidade térmica do óleo e a fase de biodegradação (TERRA et al, 2015). As resinas e os asfaltenos são responsáveis pela maior parte das emulsões formadas em óleo cru e devem ser minimizadas antes das etapas de transporte e refino, pois podem causar problemas, como corrosão, formação de hidratos e também incrustações nas instalações (RAMALHO et al, 2010). O conhecimento das propriedades físico-químicas dos óleos crus é de muita valia para a tomada de decisão na indústria do petróleo para que se tenha um melhor aproveitamento do óleo.

2.2 Petróleo e destilação simulada por cromatografia HTGC

A destilação é o método físico mais utilizado para fracionar petróleo e consiste em aquecer uma matriz de forma gradativa, gerando vapores, que é recuperado por condensação em frações com pontos de ebulição na mesma faixa de temperatura (SZKLO e ULLER, 2008; BOCZKAJ et al. 2011). A destilação de óleos crus em suas frações gera a curva dos pontos de ebulição verdadeiros (PEV), a qual estima as temperaturas de ebulição de cada fração versus a porcentagem de destilado e serve de parâmetro para valoração do petróleo (BOCZKAJ et al. 2011). Metodologias para a destilação do petróleo vêm sendo padronizadas desde 1926 pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) (EGGERTSEN, 1960). Atualmente, a curva PEV é obtida pelos métodos ASTM D2892 (ASTM, 2005) e D5236 (ASTM, 2007) permitindo a caracterização de frações com pontos de ebulição final em torno de 560 °C. Entretanto, a obtenção da curva PEV pelos métodos supracitados é demorada e requer grandes quantidades de amostra (ESPINOSA-PEÑA et al., 2004). Uma alternativa eficaz para esses problemas é a destilação simulada obtida por cromatografia gasosa.

2.2.1 Cromatografia gasosa HTGC

A Cromatografia Gasosa é uma técnica de separação e análise de misturas de substâncias voláteis ou volatilizáveis. Nessa análise, a amostra é injetada no cromatógrafo, volatilizada e introduzida na coluna conforme esquema mostrado na Figura 2.3.

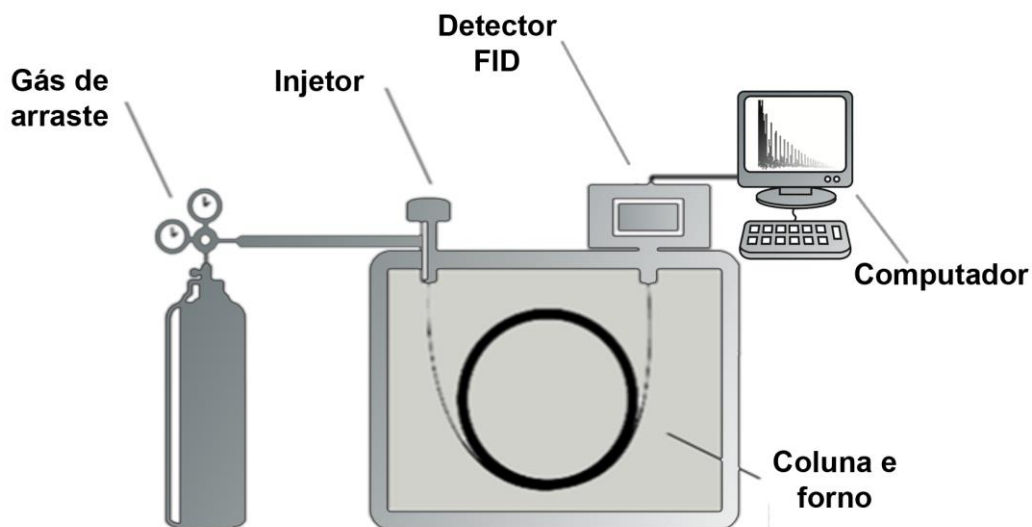


Figura 2.3. Esquema básico de um cromatógrafo gasoso.

A fase móvel ou gás de arraste pode ser os gases hélio, hidrogênio ou argônio, os quais devem apresentar alta pureza e não interagir com a fase estacionária. A injeção da amostra é feita com sistema automático por temperatura programável para evitar a discriminação da amostra no injetor, ou seja, garantir que toda a mostra seja injetada na coluna de forma homogênea. O fluxo de gás juntamente com a amostra vaporizada passa pela fase estacionária (coluna cromatográfica) onde ocorre a separação. A coluna cromatográfica está inserida no forno, o qual mantém a coluna aquecida, de acordo com o método estabelecido para o processo. Então, as substâncias separadas saem da coluna com o gás de arraste e passam por um detector que quantifica os analitos presentes na amostra os quais são posteriormente representados por um cromatograma. O cromatograma é um registro do sinal elétrico emitido pelo detector proporcional a quantidade de material eluído em função do tempo. Cada substância aparece no cromatograma na forma de picos os quais apresentam área proporcional a sua massa possibilitando que a análise seja quantitativa.

A cromatografia gasosa tem como premissa básica o fato de que os componentes da matriz analisada eluam na coluna cromatográfica em ordem crescente de pontos de ebulição (BOCZKAJ et al., 2013). Isso é normalmente

obtido para hidrocarbonetos através do uso de colunas capilares revestidas com fases estacionárias apolares como metil-silicone, dimetilpolisiloxano ou sílica fundida (PEADEN, 1994; BOCZKAJ et al., 2013).

Antes da injeção da amostra, o sistema cromatográfico deve ser calibrado e avaliado quantitativamente de acordo com a sequência: análise em branco, análise de uma mistura de parafinas de cadeia normal com pontos de ebulição definidos e a análise de uma amostra de referência. A análise em branco gera um cromatograma que é subtraído dos cromatogramas das amostras para eliminar impurezas, ruído do detector, sangramento de coluna e garantir que os pontos iniciais e finais da análise sejam os mesmos do cromatograma da amostra. A análise da mistura de normais parafinas permite a construção de uma curva de calibração que relaciona os pontos de ebulição e retenção e, a análise da referência permite a quantificação das amostras que serão analisadas. Assim, é possível obter as curvas de destilação para óleos crus. Detectores de ionização por chama (FID- do inglês, flame ionization detector) são tipicamente utilizados para integração dos picos e sua resposta é proporcional à massa ou ao volume dos componentes da amostra, o que é feito através do uso de *softwares* específicos acoplados ao cromatógrafo (FERREIRA e NETO, 2005).

2.2.2 Estado da Arte da cromatografia gasosa HTGC

O pontapé inicial para os estudos envolvendo a cromatografia gasosa aplicada a petróleo se deu em meados de 1928 pelo Instituto Americano de Petróleo o qual buscava compreender o perfil composicional das frações do petróleo. Neste contexto, em 1956, o Instituto Britânico de Petróleo patrocinou o primeiro simpósio internacional de cromatografia gasosa onde foi apresentado o primeiro cromatógrafo a gás com detector (FID). Em meio aos estudos que enfocam o desenvolvimento da técnica cromatográfica aplicada ao petróleo, podemos destacar o trabalho de Eggertsen e colaboradores em 1960, em que os autores aplicaram a cromatografia gasosa em destilados de petróleo na faixa de temperatura entre -40°C e 400°C e obtiveram resultados similares aos da destilação convencional para frações leve. Posteriormente, Green e

colaboradores em 1964, descreveram um método cromatográfico para obter uma curva de pontos de ebulição verdadeiros, equivalente à obtida pelo método convencional para destilados de petróleo com faixa de temperatura até 538°C. Este estudo confirmou a eficiência da cromatografia gasosa para descrever a curva dos pontos de ebulição verdadeiros (PEV) e, a partir de então, a técnica foi denominada de destilação simulada por cromatografia gasosa.

Embasada pelos estudos descritos na literatura, a ASTM em 1973, passou a padronizar métodos para a destilação simulada, sendo o primeiro método o ASTM D2887-73, o qual utilizava coluna empacotada e analisava frações de petróleo com temperatura final de ebulição até 538°C (FERREIRA e NETO, 2005). Desde então, a técnica cromatográfica ganhou ampla aceitação na indústria petrolífera e passou a ser rotineiramente utilizada (PEADEN, 1994; VILLALANTI e RAIA, 2000). Vários estudos voltados para o aperfeiçoamento da técnica cromatográfica são descritos na literatura, dentre estes, vale ressaltar as contribuições feitas por Bacaud e Rouleau em 1996, que utilizaram o método cromatográfico para avaliar os rendimentos dos produtos do hidrocrackeamento dos resíduos de vácuo. Entretanto, devido a limitações de temperatura de trabalho das colunas empacotadas, os autores utilizaram uma coluna capilar a qual suportava temperaturas superiores a 440 °C permitindo uma melhor eluição dos componentes mais pesados presentes nas amostras dos resíduos analisados (BACAUD e ROULEAU, 1996). A partir de então, o uso de colunas capilares em análises cromatográficas aplicadas a petróleo, popularizou-se devido às altas temperaturas de trabalho admitidas e com isso o avanço no detalhamento composicional das frações mais pesadas, superando o método ASTM D2887 já estabelecido para a destilação simulada.

Muitos estudos avaliando o desempenho de colunas capilares com diferentes fases estacionárias foram descritos na literatura e, devido às altas temperaturas de trabalho admitidas pelas diferentes fases estacionárias das colunas cromatográficas capilares, a técnica passou a ser denominada pela literatura de cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC), sendo posteriormente padronizada por protocolos ASTM com o método D5307-97 o qual determina os pontos de ebulição para óleos crus com faixa de temperatura até 538°C. Torna-se perceptível o avanço da técnica HTGC associada à

análise de petróleo e seus derivados. Assim, podemos ressaltar o estudo que Roussis e Fitzgerald desenvolveram em 2000, onde os autores propuseram um método baseado na técnica cromatográfica (HTGC) associada a um espectrofotômetro de massas como detector para comparação das curvas de destilação simulada obtidas por este método para um conjunto de óleos brutos com as curvas obtidas por destilação física convencional. Além da similaridade entre as curvas simuladas e convencionais demonstrada, o trabalho mostrou um potencial promissor no conhecimento da composição química detalhada dos óleos crus (STILIANOS e FITZGERALD, 2000). Espinosa e colaboradores, em 2004, demonstraram um estudo comparativo dos rendimentos da destilação simulada de duas classes de óleos brutos Mexicanos pelo método ASTM D 5307 com a destilação física desses mesmos óleos pelos métodos convencionais: ASTM D 2892 e ASTM 5236 obtendo boa correlação e boa precisão entre eles (ESPINOSA-PEÑA et al., 2004). Em 2005, Barman aplicou a cromatografia de alta temperatura para caracterizar produtos do processamento de óleos pesados (BARMAN, 2005). Neste mesmo ano, o método padrão ASTM D7169 foi publicado para análise dos pontos de ebulição de amostras de óleo bruto, resíduo atmosférico e resíduo de vácuo por cromatografia gasosa de alta temperatura para compostos com faixa de temperatura de ebulição até 720°C

Assim, em 2015, Austrich e colaboradores (AUSTRICH et al., 2015) compararam e correlacionaram os métodos cromatográficos ASTM D 5307 e ASTM D 7169 obtendo resultados semelhantes em toda a curva dos pontos de ebulição para ambos os métodos. Entretanto, vale à pena ressaltar que para o método ASTM D7169 houve um aumento na parte final da curva, o que indica uma melhor eluição dos compostos mais pesados por este método. Posteriormente os autores compararam os resultados obtidos com as curvas de destilação convencional e obtiveram resultados semelhantes aos relatados no estudo de Espinosa e colaboradores. Assim, a utilização da cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC) permitiu à indústria do petróleo, além da estimativa da curva PEV, um avanço considerável no conhecimento mais detalhado da composição química dos óleos crus. Atualmente, o método ASTM D 7169-11 (ASTM, 2014) é o mais utilizado para este tipo de análise em petróleo. Este método utiliza coluna capilar apolar revestida internamente por

dimetilpolisiloxano, com sistema de injeção automático e detector de ionização por chama (FID) e pode analisar compostos que variam de C₅ a C₁₂₀, obtendo temperaturas finais de ebulição superiores a 720 °C (ASTM, 2007; BOCZKAJ e PRZYJAZNY, 2013), conferindo maior sensibilidade ao método (NEER e DEO, 1995). A cromatografia HTGC é uma técnica confiável que produz resultados equivalentes aos métodos convencionais para destilação e faz parte da rotina de ensaios laboratoriais para análise de petróleo e seus derivados. Além da curva PEV, ela fornece cromatogramas (uma resposta instrumental), que contém um grande número de informações químicas. Essas informações são complexas e de natureza multivariada e podem ser melhor interpretadas quando associadas a métodos quimiométricos os quais utilizam ferramentas estatísticas e matemáticas para extrair as informações químicas relevantes contidas nestes cromatogramas.

2.3 Calibração multivariada PLS

O método de calibração multivariada mais utilizado em química analítica para a construção de modelos quantitativos em matrizes complexas como o petróleo é a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS- do inglês, *partial least squares*) (FILGUEIRAS et al., 2014b). A regressão PLS utiliza o sinal analítico e as informações de interesse permitindo uma relação matemática entre a resposta instrumental e uma determinada propriedade da amostra (WOLD et al., 2001). Isso pode ser feito na presença de interferentes, desde que estes estejam na calibração (VALDERRAMA, 2009).

Para construir o modelo de calibração, a matriz de espectros **X** e a matriz das variáveis de interesse **y** são decompostas simultaneamente em matrizes de *scores* e *loadings* de acordo com as seguintes equações:

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad \text{Eq 2.2}$$

$$\mathbf{y} = \mathbf{Tq}^T + \mathbf{f} \quad \text{Eq 2.3}$$

Onde $\mathbf{T}$ é a matriz de *scores*, e $\mathbf{P}$ e $\mathbf{q}$ são matrizes de *loadings* e, $\mathbf{E}$ e $\mathbf{f}$ são os resíduos associados. A matriz de *scores* $\mathbf{T}$ é estimada pela relação linear de $\mathbf{X}$ com coeficientes ponderados por $\mathbf{W}$ (pesos):

$$\mathbf{T} = \mathbf{XW} \quad \text{Eq 2.4}$$

E, a partir de $\mathbf{W}$, o vetor de regressão $\mathbf{b}$ do modelo PLS pode ser estimado pela seguinte relação:

$$\mathbf{b} = \mathbf{W}(\mathbf{P}^T \mathbf{W})^{-1} \mathbf{q} \quad \text{Eq 2.5}$$

A partir de $\mathbf{b}$ o modelo de regressão PLS pode ser representado por:

$$\mathbf{y} = \mathbf{Xb} + \mathbf{e} \quad \text{Eq 2.6}$$

Onde os valores das propriedades de interesse $\mathbf{y}$ de novas amostras podem ser estimados.

2.4 Pré-tratamento de dados

Antes da modelagem a matriz de dados $\mathbf{X}$ é normalmente pré-tratada para corrigir e ajustar pequenos deslocamentos da resposta instrumental como variação da linha de base, espalhamentos de luz, variação do deslocamento químico ou variação de tempo de retenção. Essas pequenas distorções podem prejudicar a otimização de modelos quimiométricos. Os pré-tratamentos comumente utilizados são: correção do espalhamento multiplicativo (*MSC*- do inglês, *multiplicative scatter correction*), variação normal padrão (*SNV*- do inglês, *standard normal variate*) para a correção do espalhamento multiplicativo da luz (BARNES et al, 1989) e métodos de derivadas como Savitzky-Golay (primeira derivada, polinômio de segundo grau e janela de 7 pontos) para a correção da linha de base (SAVITZKY e GOLAY, 1964). Outro método também utilizado para a correção da linha de base em espectros ou cromatogramas é o método iterativo adaptativo por mínimos quadrados ponderados e penalizados (*AirPLS*- do inglês, *adaptive iteratively reweighted penalized least squares*) o qual mantém a aparência original dos espectros/cromatogramas em suas escalas originais (Zhi-Min et al., 2010). Enquanto o método Savitzky-Golay modifica totalmente a aparência original dos espectros/cromatogramas o que

dificulta a interpretação das alterações feitas. Para o alinhamento dos deslocamentos químicos e tempos de retenção em dados de RMN e cromatografia foi desenvolvido o algoritmo *icoshift*, o qual faz o ajuste com base em um espectro/cromatograma médio mantendo a aparência original dos gráficos (TOMASI et al, 2012; SAVORANI et al 2012).

2.5 Otimização e avaliação de modelos PLS

Na construção de modelos de calibração PLS o número de variáveis latentes é o parâmetro a ser otimizado conforme ASTM E1655-05 (ASTM, 2012). As variáveis latentes refletem o número de fontes de variação relevantes presentes no conjunto de dados, ou seja, o número de componentes da mistura que possuem alguma relação com a propriedade a ser modelada. Isso pode ser feito pelo método de validação interna o qual utiliza as próprias amostras do conjunto de calibração para a validação do modelo. Esse procedimento é denominado de validação cruzada (CV - *cross validation*) e pode ser do tipo *leave-one-out* ou *k-fold*. Na validação *leave-one-out* uma amostra do conjunto de calibração é removida para a validação do modelo construído com o restante das amostras. Esse procedimento é realizado até que todas as amostras de calibração sejam utilizadas para validação. Já na validação *k-fold* um subconjunto de amostras é retirado do conjunto de calibração e é utilizado para validação ao invés de uma única amostra. Cabe ressaltar que, se a escolha dos subconjuntos é feita em blocos o método é denominado *contiguous bloks* e se a escolha for aleatória o método é denominado *random blocks*.

A partir do valor previsto para as amostras de calibração pelos modelos construídos com as próprias amostras de calibração é calculada a raiz quadrada do erro quadrático médio de validação cruzada (RMSECV- do inglês, *root mean square errors of cross validation*) conforme descrito na Equação 2.4.

$$RMSECV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{ncal}} \dots\dots\dots \text{Eq 2.7}$$

O número de variáveis latentes é determinado a partir do gráfico de erro médio da validação cruzada em relação ao número de variáveis latentes. O número ótimo de variáveis latentes representadas por esse gráfico indica o número de variáveis latentes para melhor exatidão do modelo.

Os resultados dos modelos de calibração PLS são normalmente avaliados pelos parâmetros: raiz quadrada do erro quadrático médio de predição (RMSEP), raiz quadrada do erro quadrático médio de calibração (RMSEC) e coeficiente de determinação para calibração (R^2_C) e previsão (R^2_P) (FILGUEIRAS et al, 2014a).

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,pred} - \hat{y}_{i,pred})^2}{npred}} \quad \text{Eq 2.8}$$

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,cal} - \hat{y}_{i,cal})^2}{ncal - VL - 1}} \quad \text{Eq 2.9}$$

$$R^2 = \frac{\sum_i (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_i (y_i - \bar{y})^2} \quad \text{Eq 2.10}$$

Onde y_i e $\hat{y}_i$ correspondem aos valores de referência e previsão do modelo PLS, respectivamente. Os índices cal e pred correspondem ao número de amostras dos conjuntos de calibração e predição respectivamente e VL é o número de variáveis latentes usadas no modelo PLS. Para os coeficientes de determinação, $\bar{y}$ é o valor médio do conjunto de previsão.

Outra avaliação importante é a análise dos resíduos do modelo que podem apresentar erros sistemáticos ou tendenciosos e a presença desses tipos de erros nos resíduos compromete os resultados estimados pelo modelo. O erro sistemático é normalmente calculado pelo teste de viés o qual representa o desvio médio de n medições conforme a Equação 2.11:

$$viés = \frac{\sum_{i=1}^I y_i - \hat{y}_i}{n} \quad \text{Eq 2.11}$$

A avaliação da presença de erro sistemático é feita com base no teste-*t student* bicaudal e, as hipóteses são testadas:

H₀: Viés = 0

H₁: Viés ≠ 0

E, o desvio padrão dos erros (SVD- do inglês, *standard deviation of the validation validation errors*) conforme Equação 2.12.

$$SVD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \{(y - \hat{y}).viés\}^2}{n - 1}} \quad \text{Eq 2.12}$$

Então, t (estatística do teste) para os dados dos modelos é determinada pela equação 2.13.

$$t = \frac{|Viés|\sqrt{n}}{SVD} \quad \text{Eq 2.13}$$

O valor de t deve ser menor ou igual ao t-tabelado (t_{tab}) calculado com n-1 grau de liberdade e nível de significância e 5% (ASTM, 2012). Se t_{cal} ≤ t_{tab} a hipótese H₀ é aceita e não há evidências de erros sistemáticos nos resíduos do modelo. Entretanto, se t_{cal} > t_{tab} a hipótese H₁ é aceita e os resíduos do modelo apresentam presença de erros sistemáticos.

Os erros de tendência são avaliados pelo teste não paramétrico de permutação que é baseado na probabilidade da tendência dos dados ser devida ao acaso (Filgueiras et al, 2014a). Para a avaliação de tendência nos resíduos do modelo é testado às hipóteses:

H₀: os resíduos e_i são independentes de y_i

H₁: os resíduos e_i são dependentes de y_i conforme a equação 2.14:

$$e_i = g(y_i) + \varepsilon_i \quad \text{Eq 2.14}$$

Onde e_i é um erro aleatório independente e $g(y_i)$ é uma função polinomial que pode modelar a relação entre os resíduos e os valores de referência. Neste trabalho assumiu-se que os resíduos seguem uma distribuição polinomial:

$$g(y_i) = b_n y_i^n + b_{n-1} y_i^{n-1} + \dots + b_1 y_1 + b_0 \quad \text{Eq 2.15}$$

O resultado do teste de permutação é dado em termos de um p-valor o qual deve ser superior a 0,05 para que não haja indícios de tendência nos resíduos de validação conforme descrito no trabalho de Filgueiras et al em 2014a.

3.OBJETIVO

Estimar propriedades físico-químicas de petróleo a partir de cromatogramas obtidos por cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC), associados à calibração multivariada PLS.

4. METODOLOGIA

Neste trabalho foram utilizadas 107 amostras de diferentes óleos crus da bacia sedimentar da costa brasileira com grau API variando de 11.4 a 54.0. A caracterização físico-química dos óleos foi realizada no centro de Pesquisas Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES/ Petrobras) de acordo com métodos padrões vigentes na indústria de petróleo e disponibilizada para este estudo. As análises cromatográficas foram realizadas no Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Assim, os cromatogramas das amostras de petróleo foram associados a calibração multivariada para a predição das seguintes propriedades físico-químicas: densidade API, viscosidade cinemática, ponto de fluidez máximo, resíduo de carbono, teor de saturados e teor de aromáticos.

4.1 Caracterização físico-química

As propriedades físico-químicas foram determinadas de acordo com métodos padrão utilizados pela indústria de petróleo.

A densidade API foi determinada pela norma ISO 12185, a qual consiste na injeção de cerca de 1 mL de petróleo bruto em um densímetro digital automático Anton Paar modelo DMA 5000, o qual opera a 50 °C. Esta temperatura é corrigida para 60 °F e o resultado é usado para obter a densidade API usando a Equação 2.1 descrita anteriormente.

A viscosidade cinemática foi determinada pelo método padrão ASTM D 7042, o qual consiste em injetar a amostra de petróleo bruto em um viscosímetro digital Anton Paar Stabinger SVM 3000 na temperatura de 50 °C.

O ponto de fluidez foi determinado pelo método ASTM D 5853, o qual consiste em inserir uma quantidade de amostra de óleo cru em um tubo de vidro acoplado a um termômetro. A amostra é aquecida até 40°C por 20 min e, então, resfriada em um intervalo de 3 em 3 °C até que seja verificada a temperatura na qual a amostra pare de fluir.

O resíduo de carbono foi determinado pelo método ASTM D 4530 (micro), que consiste em pesar uma quantidade de amostra de óleo bruto em

um frasco de vidro que é aquecido até 500 °C sob uma atmosfera inerte e controlada de nitrogênio. Nestas condições, a amostra sofre reações de coque e os compostos voláteis são varridos pelo nitrogênio e, então, o resíduo carbonado resultante é pesado representando a porcentagem em massa de resíduo de carbono da amostra original.

As frações de saturados, aromáticos e polares foram determinados pelo método ASTM D 2549 modificada, o qual consiste em verter 20 g de sílica gel, de tamanho de partícula de 230 a 400 mesh, ativadas por 12 horas a 120 °C em uma coluna de vidro de 25 cm. Uma pastilha de sílica com 0,2 g de petróleo é colocada no topo da coluna e, então, são feitas sucessivas eluições com 200 mL de hexano, 200 mL de hexano: diclorometano (1:1) e 200 mL de metanol respectivamente para separar as frações de saturados, aromáticos e polares (resinas e asfaltenos).

4.2 Obtenção dos cromatogramas HTGC

As amostras foram analisadas em um cromatógrafo Agilent Technologies, modelo 6890N com sistema de injeção automático por programação de temperatura, equipado com uma coluna capilar metálica revestida internamente com polidimetilsiloxano (Agilent Technologies; 5m x 0,53mm d.i.; 0,09-0,15 μm) e detector de ionização por chama (FID). O método é baseado na norma ASTM D7169-11. As amostras foram diluídas em dissulfeto de carbono (2 %m/m) e injetadas na coluna com rampa de temperatura de 50°C a 430 °C a uma taxa de 15 °C $\cdot$ min⁻¹. O gás de arraste foi o hélio com fluxo de 20 mL $\cdot$ min⁻¹. A temperatura inicial do forno foi de -20 °C, aquecendo numa taxa de 10 °C $\cdot$ min⁻¹ até 430 °C e mantido constante por 2 min. A temperatura do detector foi de 435 °C. Para a calibração dos tempos de retenção dois padrões diferentes foram utilizados (uma mistura de C₅-C₂₈ de *n*-parafinas leves e uma mistura de C₃₀-C₁₂₀ de *n*-parafinas pesadas), ambas da *Analytical Controls*. Os dados dos cromatogramas foram tratados pelo software GC ChemStation de Agilent Technologies.

4.3 Construção dos modelos PLS

Os modelos de predição construídos para as propriedades densidade API, viscosidade cinemática, ponto de fluidez máximo, resíduo de carbono, teor de saturados e teor de aromáticos seguiram os mesmos procedimentos. Antes da modelagem os cromatogramas foram alinhados pelo algoritmo *icoshift* (TOMASI et al., 2012) para ajustar pequenas variações nos tempos de retenção correspondente ao eixo-x e *AirPLS* (ZHI-MIN et al., 2010) para corrigir pequenos desvios da linha de base correspondentes ao eixo-y. Esses procedimentos foram adotados porque pequenos deslocamentos da resposta instrumental podem prejudicar a otimização de modelos quantitativos. Para a viscosidade cinemática, ponto de fluidez máximo, resíduo de carbono, teor de saturados e teor de aromáticos, os cromatogramas ainda foram pré-tratados por Variação Normal Padrão (SNV) (BARNES, 1989), normalização ou derivada de suavização (com janela de 7 pontos, polinômio de segundo grau e derivada de primeira ordem) (SAVITZKY e GOLAY, 1964), isso facilita a interpretação e obtém melhores informações sobre cromatogramas. Após isso, as amostras foram separadas em conjuntos de calibração (70%) e previsão (30%) por meio do algoritmo Rank-KS (LIANG et al., 2016) conforme descrito na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Quantidade de amostras separadas para o conjunto de calibração e teste pelo algoritmo Rank-KS para a construção dos modelos PLS

Propriedade	Nº de amostras de calibração	Nº de amostras de teste	Método de referência
Densidade API	71	27	ISO 12185
Visc cinemática	60	23	ASTM D 7042
Ponto de Fluidez	58	24	ASTM D 5853
Resíduo de carbono	67	28	ASTM D 4530
Teor de saturados	70	27	ASTM D 2549
Teor de aromáticos	68	29	ASTM D 2549

Os dados foram centrados na média e o número de variáveis latentes (VL- do inglês, latent variables) foi otimizado por validação cruzada através do método venetian blind. O número de LV para o modelo foi determinado a partir do gráfico de erro médio da validação cruzada (RMSECV) em relação ao número de variáveis latentes. O número ótimo de variáveis latentes representadas pelo gráfico indica a melhor exatidão. Os resultados dos modelos foram avaliados pelo Erro Quadrado Médio de Calibração (RMSEC), Raiz Quadrada do Erro Quadrado Médio de Previsão (RMSEP) e coeficiente de determinação (R^2) tanto para a calibração (R^2_c) e teste (R^2_p) conforme a norma ASTM E 1655-05 (ASTM, 2012). Além disso, foram aplicados os testes estatísticos de viés para avaliação da presença de erros sistemáticos e o teste de permutação para avaliação de tendência nos resíduos (FILGUEIRAS et al., 2014a).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Propriedades do petróleo

A Figura 5.1 mostra os histogramas de distribuição das 98 amostras utilizadas para a modelagem das propriedades densidade API, viscosidade cinemática, ponto de fluidez, resíduo de carbono e dos parâmetros teor de saturados e teor de aromáticos. A Figura 5.1a mostra que o conjunto de dados apresenta uma ampla diversidade de amostras com grau API variando de 11,4 a 54,0. Contudo, a maior frequência das amostras está entre 20 a 30 grau API, perfil de óleos médios segundo a Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP). O logaritmo da viscosidade cinemática apresentou variação de 0,6 a 7,2. Enquanto o ponto de fluidez variou de -54 a 30 °C frequência máxima de 20 °C (Figura 5.1b-c). Para o resíduo de carbono a variação se deu entre 0,1 a 13,9 %m/m com maiores frequências entre 2 a 6 %m/m indicando que há uma parcela de amostras de óleos com grande tendência a formar óleos lubrificantes e asfalto (Figura 5.1d). O teor de saturados variou de 36,6 a 90,6 %m/m, com maior frequência entre 50 a 60, mostrando um perfil maior de óleos parafínicos (excelentes para a produção de querosene de aviação, diesel, lubrificante e parafinas). Já o teor de aromáticos variou de 8,4 a 37,2 %m/m com maior frequência entre 20 a 25 %m/m indicando que uma parcela considerável do conjunto de dados é de óleos aromáticos, os quais são mais indicados para a produção de solventes e asfalto (Figura 5.1e-f).

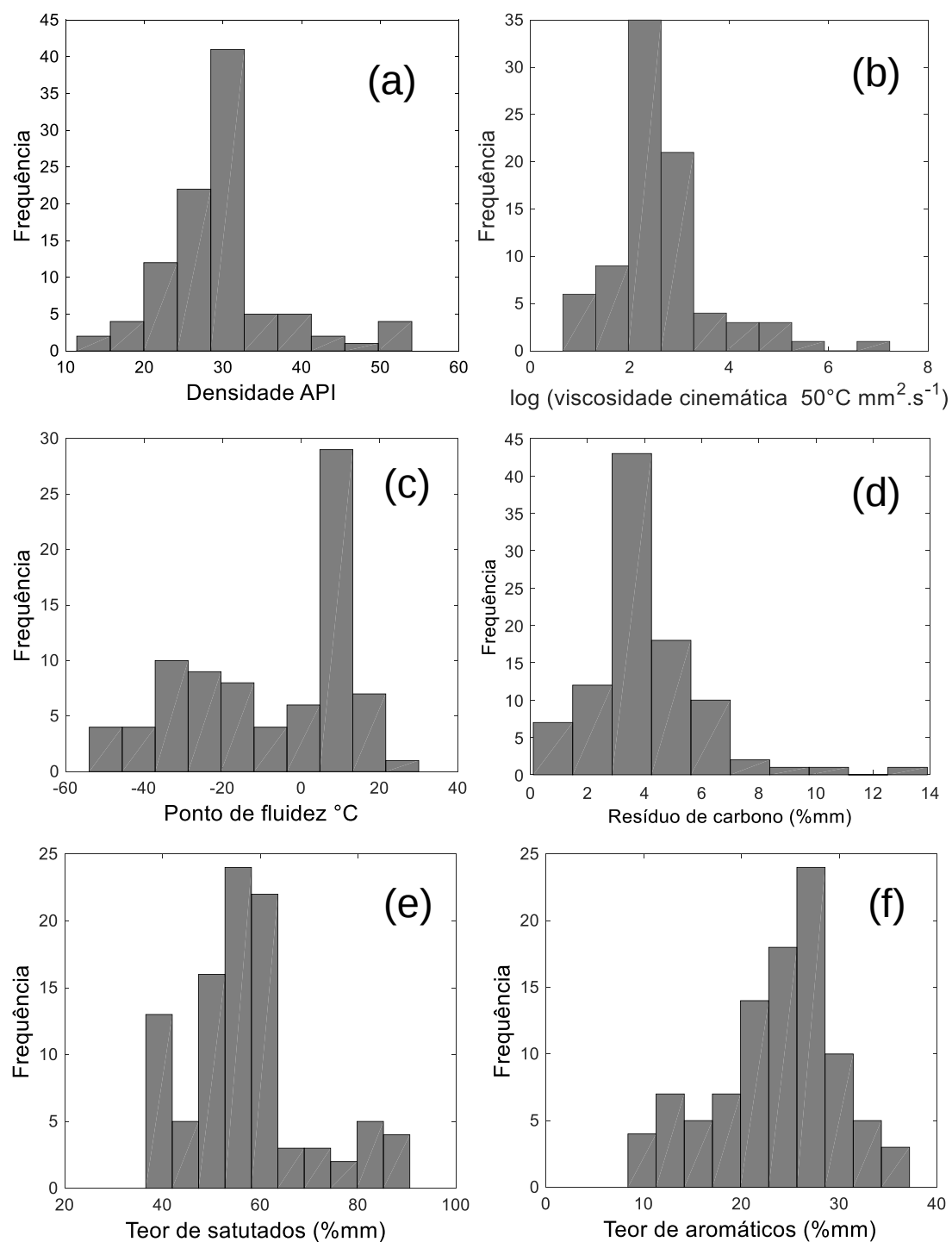


Figura 5.1. Histogramas de óleos crus para as 98 amostras utilizadas na modelagem: (a) densidade API; (b) log da viscosidade cinemática; (c) ponto de fluidez; (d) resíduo de carbono; (e) teor de saturados e (f) teor de aromáticos.

5.2 Análise cromatográfica HTGC

A técnica HTGC é baseada em uma curva de calibração de *n*-parafinas, as quais aparecem nos cromatogramas como picos finos e definidos (Figura 5.2). Os perfis de eluição são distintos para cada tipo de óleo: leve (API 54,0), médio (API 29,5) e pesado (API 11,4). Os cinco primeiros minutos dos cromatogramas correspondem à região até a *n*-parafina C₁₂. Nesta região, podemos observar maiores intensidade dos picos para o óleo leve (Figura 5.2a) com predominância de compostos mais voláteis, seguida de uma intensidade discreta dos picos do óleo médio (Figura 5.2b) e praticamente ausência de sinal para o óleo pesado (Figura 5.2c) indicando que este último está altamente degradado.

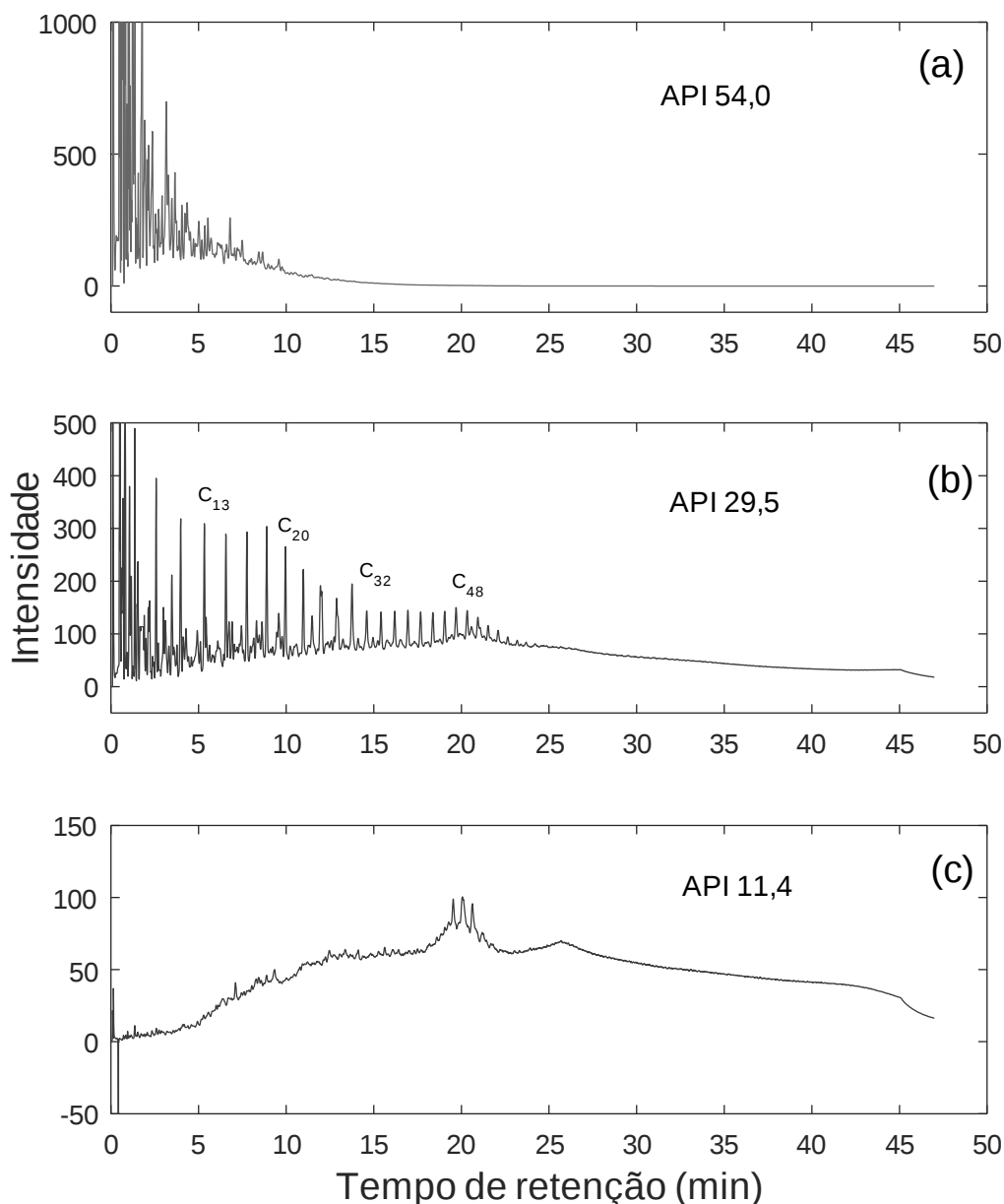


Figura 5.2. Cromatogramas HTGC característicos de óleos (a) leve, (b) médio e (c) pesado.

Após os cinco primeiros minutos é observada a presença de picos correspondentes a n -parafinas mais pesadas, sobretudo para o óleo médio (Figura 5.2b) e também ocorre um aumento gradativo da linha e base, devido a um aumento da mistura complexa não resolvida (UCM- do inglês, *unresolved complex mixture*), que corresponde à área compreendida entre a base os picos dos cromatogramas e o sinal do branco (CS_2) conforme mostra a Figura 5.3. O aumento da UCM gera baixas relação sinal/ruído causada principalmente pela presença de componentes mais pesados que são dificilmente eluídos (Figura

5.3b) (DASZYKOWSKI e WALCZAK, 2006). Em torno de 17 minutos são observados os maiores picos para o óleo pesado, região próxima ao tempo de retenção da *n*-parafina C₃₈ que corresponde ao início da fração residual da destilação atmosférica a qual apresenta maior predominância nesse tipo de óleo (RIAZI, 2005; ASTM, 2014).

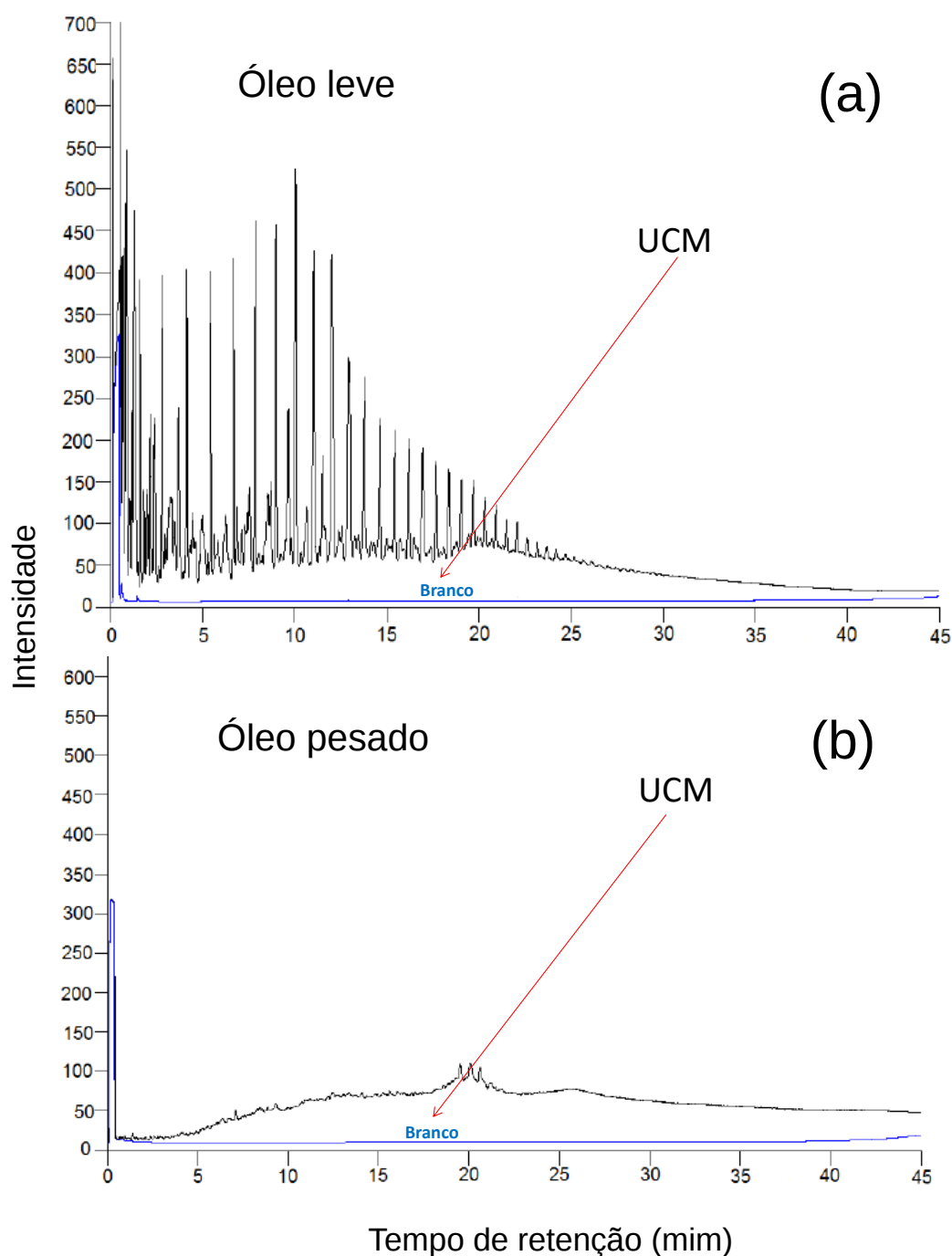


Figura 5.3. Representação do aumento da UCM com o aumento da complexidade das amostras de óleos brutos: (a) óleo leve e (b) óleo pesado.

Pequenas variações no tempo de retenção e na intensidade do sinal para o mesmo analito contidos em diferentes amostras são geralmente observadas em diferentes corridas cromatográficas devido a vários fatores, tais como: evaporação do solvente, variação na concentração da amostra, pequenas variações de temperatura, sangramento da coluna e efeito de matriz (COTO, 2011) conforme mostra a Figura 5.4a. Essas pequenas distorções devem ser corrigidas antes da modelagem, pois elas afetam na otimização dos modelos PLS. Para corrigir essas pequenas variações foram realizados procedimentos de alinhamento dos tempos de retenção (Figura 5.4b) e correção da linha de base (Figura 5.4c) pelos algoritmos *icoshift* e *AirPLS* respectivamente.

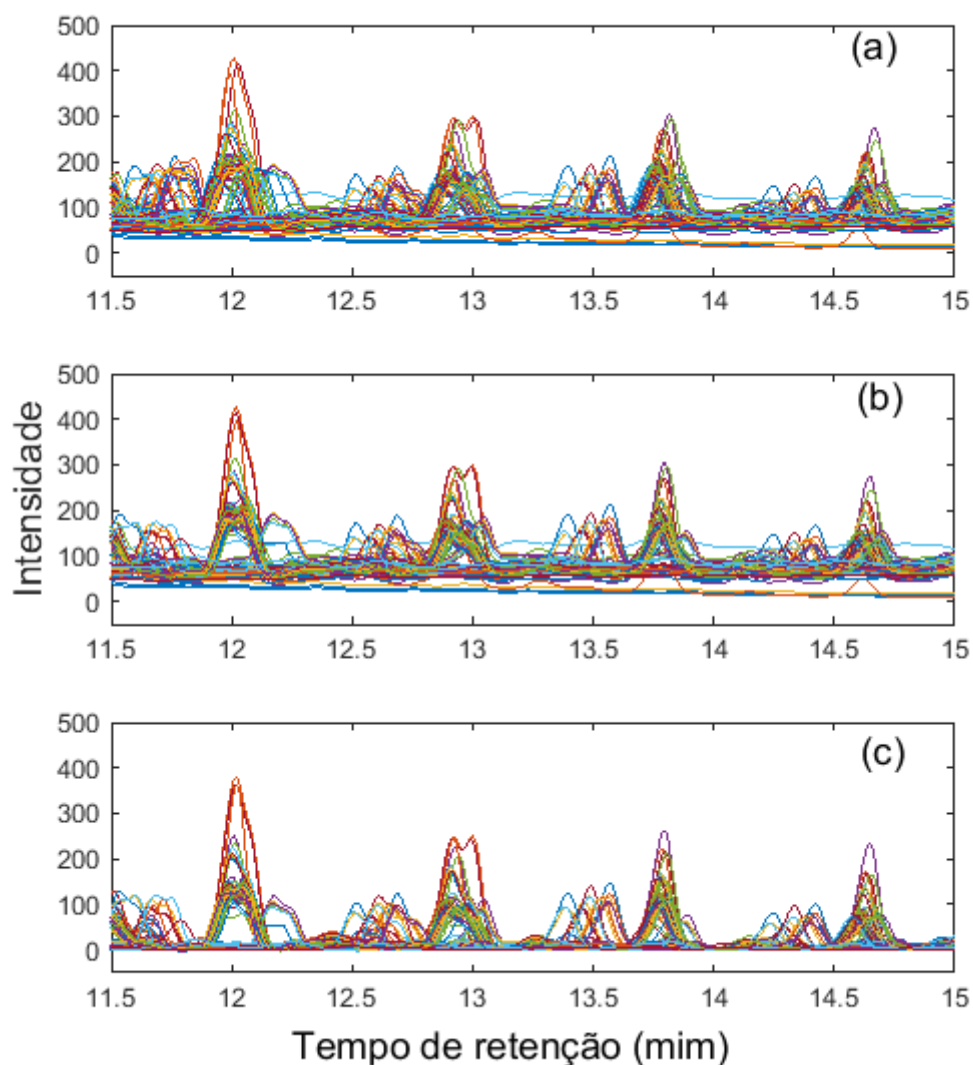


Figura 5.4. Efeito visual do alinhamento dos cromatogramas HTGC para as amostras de petróleo bruto: cromatogramas brutos (a); cromatogramas alinhados com icoshift (b) e cromatogramas alinhados com AirPLS (c).

5.3 Calibração multivariada

Para a construção dos modelos de calibração multivariada foram avaliados vários tipos de pré-processamento de dados e apenas os melhores resultados são apresentados na Tabela 5.1. Os modelos PLS construídos para as propriedades: viscosidade cinemática, ponto de fluidez máximo, resíduo de carbono e teor aromáticos tiveram as variáveis correspondentes aos cinco primeiros minutos do cromatograma retiradas. Este procedimento foi adotado porque elas influenciavam negativamente nos parâmetros estatísticos

avaliados dos modelos, como descrito por Medina e Gúzman (2012) que também usaram dados HTGC para prever a densidade API e a viscosidade cinemática para óleos brutos. No entanto, vale a pena mencionar que o método padrão utilizado nas análises prevê uma restrição técnica na parte inicial dos cromatogramas (correspondente à eluição dos compostos mais leves). Assim, os modelos construídos sem os cinco primeiros minutos apresentaram melhoras, indicando que os componentes mais pesados contribuem de forma apreciável para estas quatro propriedades. Fato que não foi observado para a densidade API e o teor de saturados uma vez que os cinco minutos iniciais afetam a exatidão para estes modelos. Este comportamento era esperado para o conteúdo saturado uma vez que a concentração destes componentes na parte inicial dos cromatogramas é apreciável em óleos leves e médios.

Tabela 5.1 Parâmetros dos modelos PLS gerados para diferentes propriedades físico-químicas de amostras de petróleo bruto. Os cromatogramas foram alinhados pelo algoritmo *icoshift* e pré-processados com o algoritmo *AirPLS*.

Propriedade	Amplitude	Pré-processamento	Intervalo (min)	Parâmetros				
				VL ^a	RMSEC	RMSEP	R ² _c ^b	R ² _p ^c
Densidade API	11,4 – 54,0	Center	Todo	6	1,6	1,7	0,961	0,951
<i>log</i> (Viscosidade cinemática 50°C mm ² · s ⁻¹)	0,6 – 7,2	SNV	5 à 47	9	0,27	0,31	0,947	0,911
Ponto Fluidez (°C)	-54 – 30	SNV	5 à 47	8	9	12	0,849	0,711
Resíduo de Carbono (%m/m)	0,1 – 13,9	Normalização	5 à 47	5	0,75	0,83	0,885	0,768
Saturados (%m/m)	36,6– 90,6	SNV	Todo	6	4,30	6,76	0,896	0,692
Aromáticos (%m/m)	8,4 – 37,2	Derivada	5 à 47	6	3,19	4,05	0,778	0,505

^aLV: Variáveis Latentes.; ^bR_{2C}: coeficiente de determinação para amostras de calibração.; ^cR_{2p}: coeficiente de determinação para amostras de predição.

Na previsão das propriedades de petróleo os modelos PLS foram construídos com 5 a 9 variáveis latentes (Tabela 5.1). Os valores dos erros obtidos para os conjuntos de calibração (RMSEC) foram de 1,62, 0,27 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 9,0 °C, 0,75 %m/m, 4,30 %m/m, 3,19 %m/m; e teste (RMSEP) de 1,7, 0,31 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 12,0 °C, 0,83 %m/m, 6,8 %m/m e 4,05 %m/m respectivamente para as propriedades densidade API, viscosidade, Ponto de Fluidez máximo, resíduo de carbono, teor de saturados e teor de aromáticos. Os valores RMSEC e RMSEP são próximos, o que indica que as amostras de calibração e previsão são representativas no conjunto de dados e que os modelos não estão excessivamente ajustados.

Os coeficientes de determinação para as propriedades gravidade API e logaritmo da viscosidade cinemática foram 0,95 e 0,91, respectivamente, demonstrando excelente relação linear entre os valores previstos nos modelos PLS e valores de referência (Figura 5.5a e 5.5b). A densidade API e a viscosidade cinemática foram estimadas por Medina e Guzmán (2012) utilizando dados HTGC obtidos a partir do método ASTM D 5307 associados à regressão PLS reportando coeficientes de determinação de 0,82, 0,89 e RMSEP de 1,4, 2,6 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ respectivamente. A maior precisão obtida neste trabalho para essas propriedades está relacionada ao aumento na resolução composicional no final dos cromatogramas obtidos pelo método ASTM D 7169-11, que apresenta uma temperatura de trabalho superior ao método ASTM D 5307 usado por Medina e Guzmán, como mostrado por Austrich et al (2015) em um estudo comparativo desses dois métodos. Filgueiras et al (2014) usaram espectroscopia de infravermelho com reflectância total atenuada (ATR-FTIR) associada à regressão PLS para estimar essas propriedades e obtiveram R^2_p de 0,94 com RMSEP de 0,38 para a densidade API e R^2_p de 0,78 com RMSEP de 27 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para cinemática viscosidade. O método HTGC mostrou maior erro de predição em relação à técnica espectroscópica para a densidade da API. Este erro também excede o limite estabelecido pelo método padrão usado que admite uma variação de até 1 grau entre os ensaios. No entanto, para o logaritmo de viscosidade cinemática, o modelo HTGC apresentou melhor desempenho, com maior R^2_p (0,91) e menor RMSEP (0,31 $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) em relação à técnica espectroscópica. Embora o erro médio de

previsão seja maior do que o limite estabelecido pelo método padrão utilizado neste trabalho, ele pode fornecer informações preliminares úteis em termos de logaritmo para a indústria. Para as propriedades ponto de fluidez e resíduo de carbono, os coeficientes de determinação foram 0,84, 0,88 respectivamente para calibração e 0,71, 0,76 para predição (Figura 5.5c-d). Na literatura, poucos estudos aplicam a técnica HTGC associada a métodos quimiométricos para a determinação das propriedades físico-químicas do petróleo bruto. No entanto, para outras técnicas, como RMN e infravermelho, existe uma ampla gama de trabalhos. Duarte et al (2016) aplicaram (^1H RMN) associado à regressão de mínimos quadrados parciais para estimar o resíduo de carbono do petróleo bruto, obtendo R^2_p de 0,80 e RMSEP de 0,59 %m/m. A menor precisão apresentada pelo método HTGC em relação à técnica ^1H RMN está associada à limitação da técnica HTGC na resolução de compostos de maior complexidade, como resinas e asfaltenos, que apresentam componentes não voláteis com alto peso molecular. No entanto, o modelo de regressão HTGC apresentou um erro de previsão abaixo do limite estabelecido pelo método padrão utilizado.

Os modelos construídos para o teor de saturados e teor de aromáticos apresentaram coeficientes de determinação de respectivamente 0,89 e 0,77 para calibração e 0,69 e 0,50 para predição (Figura 5.5e-f). Meléndez et al (2012), aplicaram (ATR-FTIR) associado à regressão PLS para estimar SARA em óleos brutos colombianos obtendo R^2_c e R^2_p maiores que 0,95 com RMSEP de 2,5 %m/m e 1,7 %m/m para o conteúdo saturado e aromático, respectivamente. O método HTGC descrito neste trabalho relatou menor precisão para esses parâmetros. No entanto, os autores acima mencionados separaram as amostras de petróleo bruto em dois conjuntos de dados (óleos leves e óleos pesados) antes da modelagem. Enquanto neste trabalho, o conjunto de dados utilizado para a modelagem foi mais amplo com amostras de petróleo bruto que variam a densidade API de 11,4 a 54,0. Possivelmente, isso gerou maiores erros. Por outro lado, a baixa relação linear apresentada pelo método HTGC pode ser devido ao método ser calibrado com base em um padrão de *n*-parafinas. Filgueiras et al (2016) também estimaram essas propriedades usando ^{13}C -RMN e Regressão de vetores de suporte com seleção variável por algoritmo genético para uma vasta gama de óleos brutos e

alcançaram valores de R^2_p superiores a 0,84 para a regressão de GA-PLS com RMSEP de 6,2 %m/m e 5,3 %m/m para o conteúdo saturado e aromático, respectivamente. Embora as técnicas de espectroscopia ^1H -RMN e ^{13}C -RMN mostrem melhor relação linear e precisão, a técnica HTGC ainda possui um bom potencial devido ao fato de que o erro de predição ser inferior a 5,0 %m/m que é o valor máximo aceito para o método padrão usado (FILGUEIRAS, 2016)

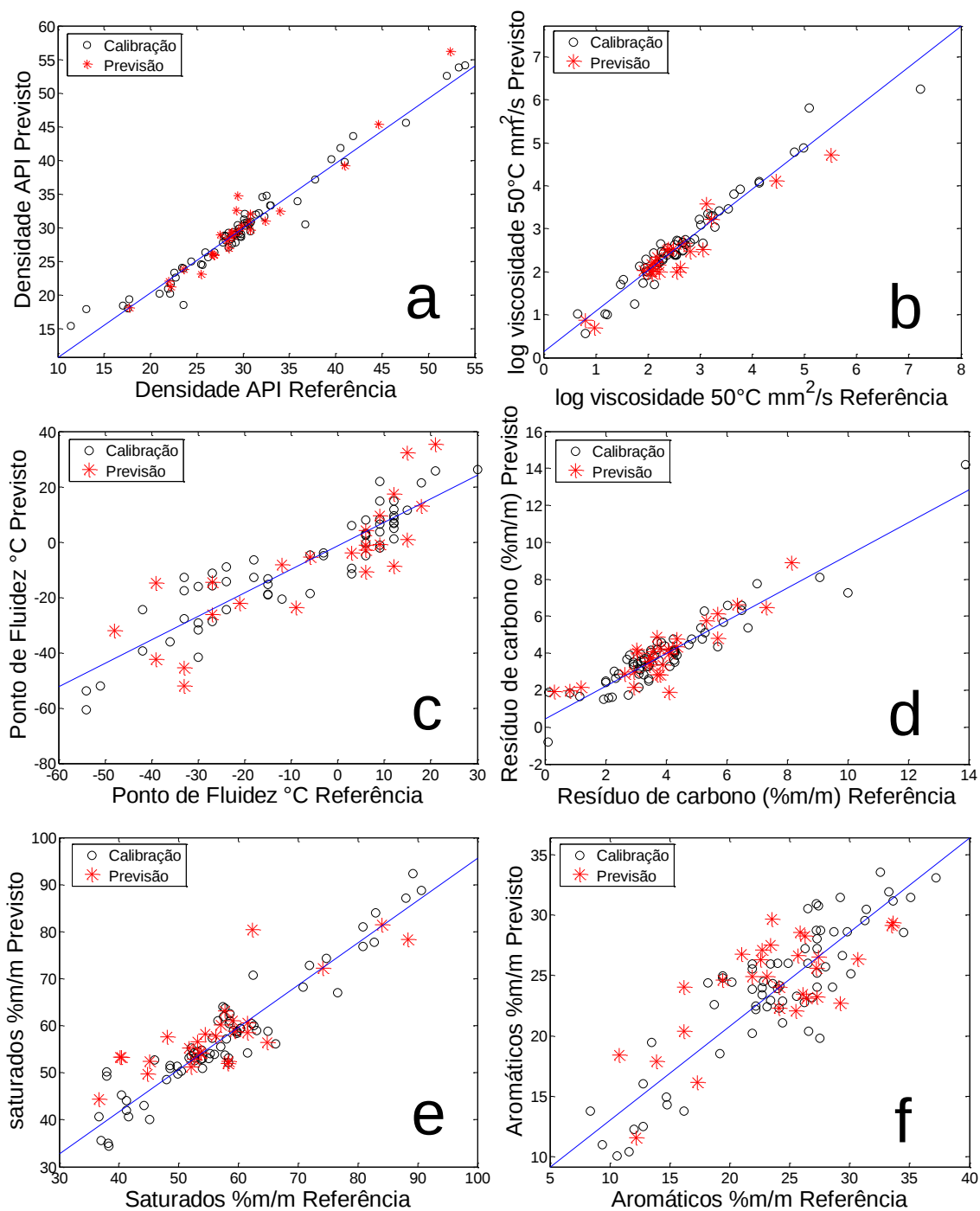


Figura 5.5. gráficos dos valores de referência e previsão para as propriedades (a) densidade API; (b) viscosidade; (c) ponto de fluidez; (d) resíduo de carbono; (e) teor de saturados e (f) teor de aromáticos.

A Figura 5.5 mostra uma melhor relação linear dos dados para a gravidade API, logaritmo da viscosidade cinemática, resíduo de carbono e teor de saturados. No entanto, para o ponto de fluidez e teor de aromáticos algumas amostras apresentaram resultados mais discrepantes. Vale ressaltar que

nenhuma amostra foi excluída dos modelos. e os modelos construídos para as seis propriedades estudadas não mostraram evidências significativas da presença de erros sistemáticos (teste t) ou erros tendenciais (teste de permutação não paramétrica) ao nível de significância de 5% (Tabela 5.1).

5.4 Aplicação dos modelos a um conjunto de dados externos

Os modelos validados foram aplicados a um conjunto externo de nove amostras que representam a variedade de óleos produzidos na bacia sedimentar costeira brasileira (Tabela 5.2). Os modelos para densidade API, resíduo de carbono, teor de saturados e teor de aromáticos apresentaram valores de previsão relativamente próximos aos valores de referência. Para a densidade API, os valores previstos variam entre 0,5 e 1,7 com a exceção das amostras T2 e T6 que apresentaram variação entre 2,1 e 3,2, respectivamente. Para o resíduo de carbono, as variações estavam entre 0,3%*m/m* a 1,8%*m/m*. Enquanto que para o teor de saturados e aromáticos, os valores estavam entre 0,6%*m/m* e 8,5%*m/m*, exceto para a Amostra T5 prevista pelo modelo de saturados que apresentou um valor muito superior ao de referência.

Tabela 5.2. Validação para um conjunto de amostras de óleos brutos com os modelos PLS desenvolvidos.

Amostras	Densidade API		Viscosidade cinemática 50 °C ($\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)		Ponto de Fluidez (°C)		Resíduo de Carbono (%m/m)		Saturados (%m/m)		Aromáticos (%m/m)		Polares (%m/m)	
	Medido	Previsto	Medido	Previsto	Medido	Previsto	Medido	Previsto	Medido	Previsto	Medido	Previsto	Medido	Previsto
T1	26,8	25,1	21,2	585,0	9,0	-37,1	4,4	5,1	53,8	55,5	24,1	28,4	22,1	16,1
T2	30,2	28,1	8,9	194,4	6,0	-18,4	2,8	2,1	63,1	66,8	18,2	22,4	18,7	10,9
T3	27,9	28,8	9,2	627,0	-3,0	-45,5	4,6	4,9	-	-	-	-	-	-
T4	28,0	27,5	13,2	504,1	3,0	-31,1	3,0	4,7	59,8	63,8	24,2	26,4	16,0	9,7
T5	29,8	28,4	9,8	294,0	6,0	-20,5	3,4	2,2	38,0	65,7	27,3	21,6	34,7	12,7
T6	29,7	26,5	8,9	1149,8	3,0	-9,4	3,8	4,2	57,7	54,4	26,1	26,7	16,2	18,9
T7	29,8	28,5	-	-	12,0	-14,4	3,9	2,5	54,7	63,2	21,4	24,7	23,7	12,1
T8	30,3	29,2	8,2	129,6	-12,0	-19,1	3,7	1,9	64,1	72,1	17,8	23,2	18,1	4,6
T9	30,6	29,2	7,9	99,3	0,0	-22,2	3,4	1,9	-	-	-	-	-	-

Os modelos para viscosidade cinemática e ponto de fluidez apresentaram maiores erros entre os valores previstos pelo modelo PLS e os valores determinados pelos métodos padrão. A alta variação na previsão do ponto de fluidez pode ser relacionada à grande variação na repetibilidade e reprodutibilidade do método padrão para determinar esta propriedade física. Por outro lado, a variação considerável na previsão da viscosidade cinemática pode ser atribuída à aproximação feita pelo modelo de regressão ao fluido Newtoniano, uma vez que esta propriedade não mostra comportamento linear. Esses erros também podem estar relacionados ao fato de que amostras da mesma classe podem ter ampla variação no ponto de fluidez e viscosidade cinemática devido a grandes diferenças na composição química. A Figura 5.6 mostra os valores medidos pelo método de referência e os valores previstos pelo modelo PLS para as nove amostras de externas.

Com os valores previstos de saturados e aromáticos pelos modelos PLS, estimamos, por subtração, o teor de polares para esses óleos, como mostrado na última coluna da Tabela 5.2. Este procedimento foi adotado com base no fato de que os polares (resinas e asfaltenos) têm predominância de estruturas não voláteis de alta massa molar, o que torna impossível a obtenção dos cromatogramas HTCG. Esta pode ser uma alternativa para estimar rapidamente as classes: saturados, aromáticos e polares em óleos brutos, uma vez que as metodologias convencionais são minuciosas e demoradas.

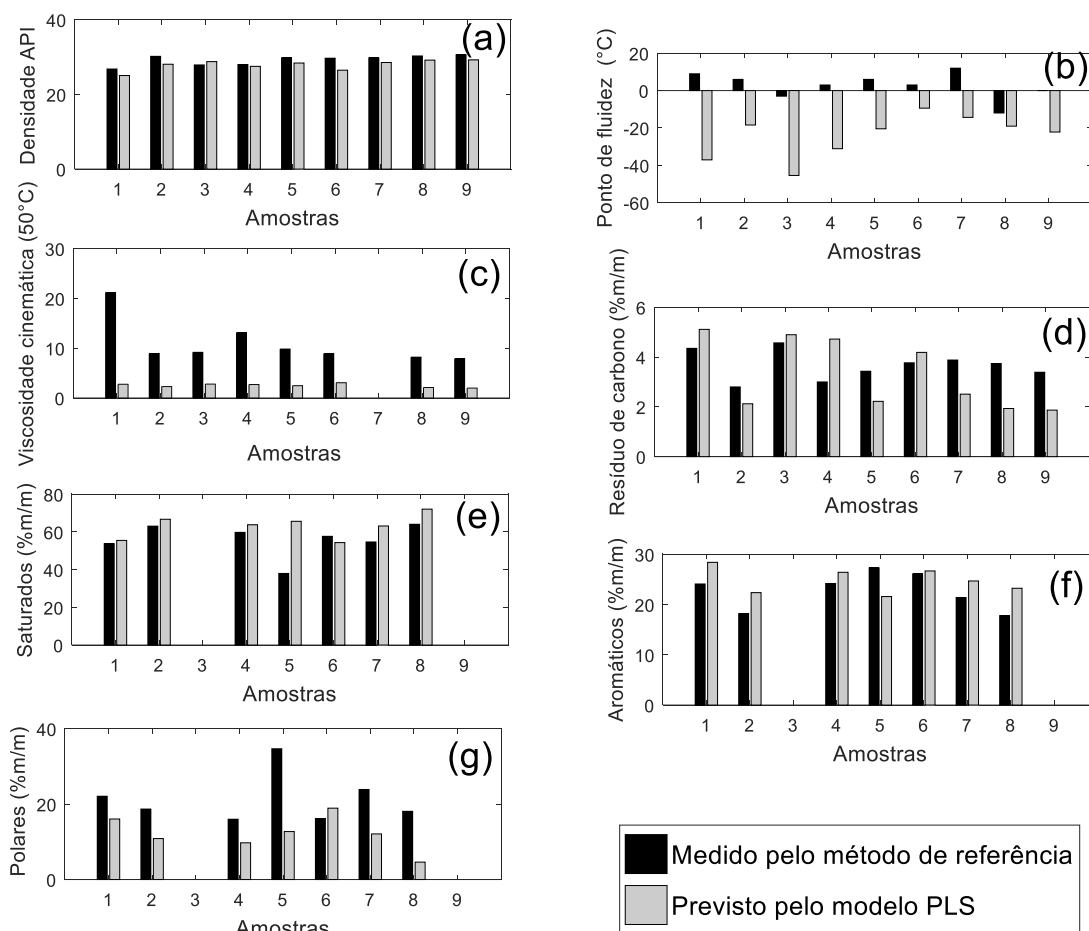


Figura 5.6. Valores medidos pelo método de referência e os valores previstos pelo modelo PLS para as nove amostras do conjunto externo (a) densidade API; (b) viscosidade cinemática; (c) ponto de fluidez; (d) resíduo de carbono; (e) teor de saturados; (f) teor de aromáticos e (g) teor de polares.

6 CONCLUSÃO

Os modelos PLS construídos a partir dos cromatogramas do HTGC para determinar as propriedades densidade API, resíduo de carbono, teor de saturados e teor de aromáticos apresentam valores de RMSEC e RMSEP próximos e com coeficientes de determinação para a previsão de 0,95, 0,76, 0,69 e 0,50 respectivamente. Os modelos construídos e validados para as propriedades supracitadas reportam valores de previsão semelhantes aos valores de referência quando aplicados a um conjunto de amostras externas ao modelo.

Os modelos construídos para o logaritmo da viscosidade e ponto de fluidez máximo apresentam RMSEC e RMSEP próximos e com coeficiente de determinação para previsão de 0,91 e 0,71 respectivamente. O teor de polares pôde ser determinado pela diferença dos valores previstos pelos modelos de saturados e aromáticos. Isso permite estimativas rápidas e menos onerosas das Frações Saturados, Aromáticos e Polares (SAP) para óleos crus. O método descrito neste trabalho é uma ferramenta poderosa para estimar de forma rápida propriedades físico-químicas de óleos crus com características semelhantes à dos óleos estudados neste trabalho. Ademais, testes aplicados em todos os modelos para avaliação da presença de erros sistemáticos e de tendência indicaram não haver evidências significativas da presença destes tipos de erros nos resíduos.

7. REFERÊNCIAS

1. ABBAS, O.; REBUFA, C.; DUPUY, N; PERMANYER, A.; KISTER, J. PLS regression on spectroscopic data for prediction of crude oil quality: API gravity and aliphatic/aromatic ratio. *Fuel*, **98**, 5-14, 2012.
2. ALAM, T.M.;ALAM, M.K.Chemometric analysis of NMR spectroscopy data: a review. *Annu Reports NMR Spectrosc*, **54**, 41–80, 2004.
3. ASTM International. ASTM D7169-11. Standard Test method for boiling point distribution of samples with residues such as crude oils and atmospheric and vacuum residues by high temperature gas chromatography. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Material, 2014.
4. ASTM International. ASTM D2892-05a. Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum: (15-Theoretical Plate Column). West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 2005.
5. ASTM International. ASTM D5236-07a. Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method). West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 2007.
6. ASTM International. ASTM D445-15. Standard Test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids.West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Material, 2015.
7. ASTM International. ASTM D5950-14. Standard Test method for pour point of petroleum products.West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Material, 2012.
8. ASTM International. ASTM D4530-03 A. Standard test method for determination of carbon residue (Micro Method). West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Material, 2003.
9. ASTM International. ASTM Standard E 1655: Standard practices for infrared multivariate quantitative analysis. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2012.

10. ASTM International. ASTM D2892-05a. Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum: (15-Theoretical Plate Column). West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 2005.
11. ASTM International. ASTM D5236-07a. Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method). West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials, 2007.
12. ASTM International. ASTM D7169-11. Standard Test method for boiling point distribution of samples with residues such as crude oils and atmospheric and vacuum residues by high temperature gas chromatography. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Material, 2014.
13. ASKE, N.; KALLEVIK. H.; SJOBLUM, J. Determination of Saturate, Aromatic, Resin andAsphaltenic (SARA) Components in Crude Oils by Means of Infrared and Near-InfraredSpectroscopy. *Energy & Fuels*, v. 15, p.1304 – 1312. 2001.
14. AUSTRICH, A. J.;BUENETRO-GONZALEZ, E.; LIRA-GALEANA, C. ASTM D-5307 and ASTM D-7169 SIMDIS Standards: A Comparison and Correlation of Methods. *Petroleum Science and Technology*, **33**, 657–663, 2015.
15. BACAUD, R.; ROULEAU, L. ModelingSimulatedDistillation: A Tool for the EvaluationofHydroconvertedPetroleumResidues. *Energy & Fuels*,**10**, 915-920, 1996.
16. BARBOSA, L.L.;SAD, C.M.S.;MORGAN, V.G.; FILGUEIRAS, P.R.; CASTRO, E.V.R. Application of low field NMR as an alternative technique to quantification of total acid number and sulphur content in petroleum from Brazilian reservoirs. *Fuel*, **176**, 146–52, 2016
17. BLOMBERG. J.; SCHOENMAKERS. P. J.; BRINKMAN. U. A. Th. Gas chromatographic methods for oil analysis. *Journal of Chromatography A*, **972**, 137–173, 2002.
18. BARNES, R.J.; DHANOA, M.S.; LISTER, S.J. Standard normal variate transformation and de-trending of near-infrared diffuse reflectance spectra. *Appl Spectrosc*,**43**, 772–7, 1989.

19. BOCZKAJ, G.; PRZYJAZNY, A.; KAMIŃSKI, M. A new procedure for the determination of distillation temperature distribution of high-boiling petroleum products and fractions. *Anal Bioanal Chem*, **399**, 3253–3260, 2011.
20. BARMAN, B. N. Characterization of Feeds, Intermediates, and Products from Heavy Oil Processes by High-Temperature Simulated Distillation and Thin-Layer Chromatography with Flame Ionization Detection. *Energy & Fuels*, **19**, 1995–2000, 2005.
21. BOCZKAJ, G.; PRZYJAZNY, A. Research on the separation properties of empty-column gas chromatography (EC-GC) and conditions for simulated distillation (SIMDIS). *Anal Bioanal Chem*, **405**, 8377–8382, 2013.
22. BRASIL, Ministério de Minas e energia. **Estudo de Demanda de Energia**. Nota técnica DEA 13/14. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/brasil-rounds/round1/Docs/LDOC08_pt.pdf>. Acesso em 21/05/2016.
23. BRASIL, Ministério de Minas e energia. **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_Mensal-Producao_Petroleo_Gas_Natural/boletim_de_junho-2016.pdf>. Acesso em 21/04/2018.
24. COTO, B. J. A. P.; COUTINHO, C. M.; ROBUSTILLO, M. D.; ESPADA, J. J.; PEÑA, J. L. Assessment and Improvement of n-Paraffin Distribution Obtained by HTGC To Predict Accurately Crude Oil Cold Properties. *Energy Fuels*, **25**, 1153–1160, 2011.
25. DASZYKOWSKI M, WALCZAK B. Use and abuse of chemometrics in chromatography. *TrAC-Trends Anal Chem* 2006;25:1081-96.
26. DUARTE, L. M.; FILGUEIRAS, P.R.; SILVA, S.R.C.; DIAS, J.C.M.; OLIVEIRA, L. M. S. L.; CASTRO, E.V.R.; OLIVEIRA, M. A. L. Determination of some physicochemical properties in Brazilian crude oil by ¹H NMR spectroscopy associated to chemometric approach. *Fuel*, **181**, 660–669, 2016.
27. ESPINOSA-PEÑA, M.; FIGUEROA-GÓMEZ, Y.; JIMÉNEZ-CRUZ, F. Simulated Distillation Yield Curves in Heavy Crude Oils: A Comparison of Precision between ASTM D-5307 and ASTM D-2892 Physical Distillation. *Energy & Fuels*, **18**, 1832–1840, 2004.

28. EGGERTSEN, F. T.; GROENNINGS, S.; HOLST, J.J. Analytical Distillation by Gas Chromatography Programmed Temperature Operation. *Analytical Chemistry*, **32**, 904-909, 1960.
29. FERREIRA, A. A.; NETO, F.R.A. A Destilação Simulada Na Indústria Do Petróleo. *Química Nova*, **28**, 478-482, 2005.
30. FAHIM, M.; AL-SAHAF, T.; ELKILANI, A. **Introdução ao Refino de Petróleo**. Elsevier, 2012.
31. FILGUEIRAS, P.R.; PORTELA, N.A.; SILVA, S. R. C.; CASTRO, E.V.R.; OLIVEIRA, L.M.S.L; DIAS, J.C.M.; NETO, A.C.; ROMÃO, R.; POPPI, R.J. Determination of Saturates, Aromatics, and Polars in Crude Oil by ¹³C NMR and Support Vector Regression with Variable Selection by Genetic Algorithm. *Energy Fuels*, **30**, 1972–1978, 2016.
32. FILGUEIRAS, P.R.; TERRA, L.A.; CASTRO, E.V.R.; OLIVEIRA, L. M. S.; DIAS, J.C.M.; POPPI, R.J. Prediction of the distillation temperatures of crude oils using ¹H NMR and support vector regression with estimated confidence intervals. *Talanta*, **142**, 197–205, 2015.
33. FILGUEIRAS, P. R.; SAD, C. M.S.; LOUREIRO, A. R.; SANTOS, M. F. P.; CASTRO, E. V. R.; DIAS, J.C.M.; POPPI, R.J. Determination of API gravity, kinematic viscosity and water content in petroleum by ATR-FTIR spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel*, **116**, 123–130, 2014b.
34. FILGUEIRAS, P. R.; ALVES, J. C.L.; SAD, C.M.S.; CASTRO, E.V.R.; POPPI, R.J. Evaluation of trends in residuals of multivariate calibration models by permutation test. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **133**, 33–41, 2014a.
35. ISO 12185. Crude petroleum and petroleum products--Determination of density-- Oscillating U-tube method. Geneva: International Organization for Standardization, 1996.
36. JINGYAN, L.; XIAOLI, C.; SONGBAI, T. Research on determination of total acid number of petroleum using mid-infrared attenuated total reflection spectroscopy. *Energy Fuels*, **26**, 5633–7, 2012.
37. LAXALDE, J.; RUCKEBUSCH, C.; DEVOS, O.; CAILLOL, N.; WAKL, F.; DUPONCHEL, L. Characterisation of heavy oils using near-infrared

spectroscopy: optimisation of pre-processing methods and variable selection. *Anal ChimActa*, **705**, 227–34, 2011.

38. LIANG, C.; YUAN, H-Fu.; ZHAO, Z.; SONG, C-Feng.; WANG, J-Jun. A new multivariate calibration model transfer method of near-infrared spectral analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **153**, 51–57, 2016.

39. MALACARNE, M. M. ; MOTA, M. F. B. ; DE CASTRO, E. V. R. . **Destilação a Vácuo de Petróleos**. 1. ed. NEA - Editora, 2014. v. 1. 148p .

40. MELÉNDEZ, L.V; LACHE, A.; ORREGO-RUIZ, J.A.; PACHÓN, Z.; MEJÍA-OSPINO, E. Prediction of the SARA analysis of columbian crude oils using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods. *Jornal of petroleum Science and Engineering*, **90-91**, 56-60, 2012.

41. MÜLLER, A. L. H.; PICOLOTO, R. S.; MELLO, P. A.; FERRÃO, M. F.; SANTOS, M.F.P.; GUIMARÃES, R. C.L.; MÜLLER, E. I.; FLORES, E.M.M. Total sulfur determination in residues of crude oil distillation using FT-IR/ATR and variable selection methods. *Spectrochim Acta A Mol BiomolSpectrosc*, **89**, 82–7, 2012.

42. MELÉNDEZ, L.V.; LACHE, A.; ORREGO-RUIZ, J. A.; PACHÓN, Z.; MEJÍA-OSPINO, E. Prediction of the SARA analysis of columbian crude oils using ATR-FTIR spectroscopy and chemometric methods. *Jornal of petroleum Science and Engineering*, **90-91**, 56-60, 2012.

43. MOLINA, V. D.; URIBE, U.N.; MURGICH, J. Correlations between SARA fractions and physicochemical properties with ¹H NMR spectra of vacuum residues from Colombian crude oils. *Fuel*, **89**, 85–92, 2010.

44. MASILI, A.; PULIGHEDDU, S.; SASSU, L.; SCANO, P.; LAI, A. Prediction of physical–chemical properties of crude oils by ¹H NMR analysis of neat samples and chemometrics. *MagnResonChem*, **50**, 729–38, 2012.

45. MORALES- MEDINA, G.; GUZMÁN, A. Prediction Of Density And Viscosity Of Colombian Crude Oils From Chromatographic Data. *CT&F – Ciencia, Tecnología y Futuro*, **5**, 57-74, 2012.

46. NEER, L. A.; DEO, M. D. Simulated distillation of oils with a wide carbon number distribution. *Journal of chromatographic science*, **33**, 133-138, 1995.

47. PEADEN, P. A. Simulated distillation of petroleum and its products by gas and supercritical fluid chromatography: a review. *Journal of High Resolution Chromatography*, **17**, 203-211, 1994.

48. RAMALHO, J. B. V. S., LECHUGA, F. C., LUCAS, E. F., Effect of the structure of commercial poly (ethylene oxide-b-propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: elucidation of the demulsification mechanism. *Química Nova*, **33**, p.1664-1670, 2010.

49. RIAZI, M. R. **Characterization and properties of petroleum fractions**. 1 ed. Baltimore: American Society for Testing and Materials (ASTM), 2005.

STILIANOS, G. R.; FITZGERALD, W. P. Gas Chromatographic Simulated Distillation-Mass Spectrometry for the Determination of the Boiling Point Distributions of Crude Oils. *Analytical Chemistry*, **72**, 2000.

50. SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum product analysis**. John Wiley & Sons, Inc., New York, 2001.

51. SAD, C. M. S.; LACERDA, V. Jr.; FILGUEIRAS, P.R.; RIGONE, V.S.; 52. BASSANE, J.F.P.; CASTRO, E.V.R.; PERREIRA, K.S.; SANTOS, M.F.P. Limitations of the Pour Point Measurement and the Influence of the Oil Composition on Its Detection Using Principal Component Analysis. *Energy Fuels*, **28**, 1686–1691, 2014.

2. SZKLO, A.; ULLER, V.C. **Fundamentos do refino de petróleo –Tecnologia e Economia**. 2ª edição. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2008.

53. SAVITZKY, A.; GOLAY, M.J.E. Smoothing and differentiation of data by simplified least square procedures. *Anal Chem.*, **36**, 1627-1639, 1964.

54. TOZZI, C. F.; SAD, C. M. S.; BASSANE, J. P.F.; SANTOS, F.D.; SILVA, M.; FILGUEIRAS, P.R.; DIAS, H.P.; ROMÃO, W.; CASTRO, E.V.R.; LACERDA, V. Improving the physicochemical properties of Brazilian onshore and offshore crude production oils using the oil blends. *Fuel*, **159**, 607–613, 2015.

55. TOMASI, G.; SAVORANI, F.; ENGELSEN, S.B. icoshift: An effective tool for the alignment of chromatographic data. *Journal of Chromatography A*, **1218**, 7832–7840, 2012.

56. VALDERRAMA, J. W.B.; POPPI, R.J. Estado da arte de figuras de mérito em calibração multivariada. *Quim. Nova*, **32**, 1278-1287, 2009.
57. VILLALANTI, D. C.; RAIA, J. C. High temperature Simulated Distillation Applications in Petroleum Characterization. *Analytical Chemistry*, 2000.
58. WOLD, S.; SJÖSTRÖM, M.; ERIKSSON, L. PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **58**, 109–130, 2001.
59. Zhi-Min Z, Shan C, Yi-Zeng L. Baseline correction using adaptive iteratively reweighted penalized least squares. *Analyst* 2010; 135: 1138-46.