

ANÁLISE EXPLORATÓRIA DAS CONCENTRAÇÕES DOS METAIS Na, Ca, Mg, Sr E Fe EM EXTRATO AQUOSO DE PETRÓLEO, DETERMINADOS POR ICP OES, APÓS OTIMIZAÇÃO EMPREGANDO PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Murilo de O. Souza*, Karla P. Rainha, Eustáquio Vinícius R. Castro, Maria Tereza W. D. Carneiro e Rafael de Q. Ferreira
Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, 29075-910 Vitória – ES, Brasil

Recebido em 16/01/2015; aceito em 01/04/2015; publicado na web em 29/05/2015

EXPLORATORY ANALYSIS OF THE CONCENTRATIONS OF METALS Na, Ca, Mg, Sr AND Fe IN AQUEOUS EXTRACT OF CRUDE OIL, DETERMINED BY ICP OES, AFTER OPTIMIZATION BY EXPERIMENTAL DESIGN. The purpose of this study was to evaluate the best operating conditions of ICP OES for the determination of Na, Ca, Mg, Sr and Fe in aqueous extract of crude oil obtained after hot extraction with organic solvents (ASTM D 6470-99 modified). Thus, the full factorial design and central composite design were used to optimize the best conditions for the flow of nebulization gas, the flow of auxiliary gas, and radio frequency power. After optimization of variables, a study to obtain correct classification of the 18 samples of aqueous extract of crude oils (E1 to E18) from three production and refining fields was carried out. Exploratory analysis of these extracts was performed by principal component analysis (PCA), hierarchical cluster analysis (HCA) and linear discriminant analysis (LDA), using the original variables as the concentration of the metals Na, Ca, Mg, Sr and Fe determined by ICP OES.

Keywords: crude oil; ICP OES; experimental design; central composite design; exploratory analysis.

INTRODUÇÃO

O petróleo é uma mistura com alta complexidade, constituída por hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos policíclicos (resinas e asfaltenos), além de elementos traço de origem inorgânica.¹⁻³ Devido à alta complexidade das diferentes amostras de petróleo a determinação de alguns parâmetros de caracterização físico-química é necessária para propor estratégias de transporte e refino dos mesmos, além de indicar alterações na composição desse óleo de um reservatório para o outro.^{2,4} Além disso, ao sair do campo produtor, o petróleo passa por uma avaliação completa, visando sua destinação correta de acordo com cada tipo de refinaria. Desta forma, diversos parâmetros de caracterização físico-química são analisados destacando-se: água e sedimentos (BSW), número de acidez total (NAT), °API, acidez naftênica, salinidade, ponto de fluidez, viscosidade, entre outros.^{4,5} O elevado número de amostras somado à grande quantidade de parâmetros a serem analisados, tem despertado a busca de ferramentas de estatística multivariada para gerar modelos matemáticos, predizendo a origem dessas amostras com um número reduzido de análises. Neste sentido, a análise exploratória é empregada para agrupar os dados que são similares entre si, organizando-os de forma a obter o efeito de cada variável e suas interações sobre o conjunto de dados.⁶⁻⁸ Os métodos de análise exploratória (reconhecimento de padrões) empregados para estes fins são: Análise de componentes principais (PCA), análise de agrupamento hierárquico (HCA) e Análise de discriminante linear (LDA).

Neste contexto, a análise exploratória das concentrações dos constituintes inorgânicos do petróleo pode ser uma proposta vantajosa para prever, classificar e facilitar a interpretação dos resultados obtidos, visto que a composição e os teores de metais variam de um campo produtor para outro.⁹ Os principais metais e não metais encontrados no petróleo bruto são, respectivamente K, Mg, Na, Ca, Cu, Cr, Fe, Ni, Ti, V, Sr e Cl, S, O, N, entre outros; e eles podem ser de ocorrência natural ou acrescentados durante os processos de produção, transporte e armazenamento.^{2,10-12} Sendo assim, a determinação

de metais no petróleo aliada a análise exploratória pode agilizar o processo de avaliação das amostras de petróleo, reduzindo o número de parâmetros a serem determinados e classificando as amostras de acordo com os grupos aos quais elas pertencem.

De uma forma geral, os elementos Na, Ca, Mg, Sr e Fe estão presentes no petróleo como sais inorgânicos associados à fase aquosa das emulsões óleo/água do petróleo¹⁻³ (sendo considerados os sais mais comuns e abundantes),¹³⁻¹⁵ podendo ser extraídos para a fase aquosa do petróleo usando a norma ASTM D 6470-99 modificada.³ Nessa metodologia empregam-se os solventes xileno, álcool isopropílico, acetona e água, seguidos de aquecimento dos frascos extratores para extração dos sais inorgânicos para a fase aquosa.^{3,16} Após serem extraídos os metais Na, Ca, Mg, Sr e Fe podem ser determinados por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), por ser uma técnica sensível, com baixos limites de detecção e, principalmente, possibilitar a análise multielementar.¹⁷⁻¹⁹

Entretanto, a carga orgânica migrada para fase aquosa, devido ao próprio petróleo e aos solventes orgânicos usados para extração, interfere na estabilidade do plasma e na sensibilidade do equipamento. Desta forma, devem-se empregar ferramentas estatísticas para alcançar as melhores condições operacionais, obtendo o máximo de informação do sistema em estudo com um número mínimo de experimentos realizados.²⁰⁻²⁴

Neste sentido, o planejamento fatorial completo e o planejamento composto central (CCD) são empregados, respectivamente, para triagem e otimização multivariada das variáveis que são estatisticamente independentes, mas que podem apresentar alguma interação entre si.²⁵ O planejamento fatorial completo é utilizado na fase inicial (chamada de triagem) tendo como objetivo selecionar as variáveis experimentais e as suas interações que mais influenciam na resposta de interesse. Já o CCD tem por função otimizar as variáveis que foram selecionadas como as mais significativas na etapa de triagem. Além disso, como o CCD é um planejamento mais completo, pode-se determinar uma função estabelecida entre a resposta analítica e as variáveis significativas do processo, possibilitando obter os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada.^{20,21}

*e-mail: m.quimic@gmail.com

Atualmente, diversos trabalhos são encontrados na literatura empregando planejamento de experimentos^{10,19,22-30} e análise exploratória^{4,8,31-34} para otimizar e classificar diversos tipos de amostras, indicando o avanço da estatística multivariada. Apesar disso, poucos estudos aplicam essas técnicas às amostras de petróleo.

Portanto, neste trabalho, três variáveis do ICP OES foram selecionadas e estudadas: vazão do gás de nebulização (N), vazão de gás auxiliar (A) e potência de radiofrequência (P). Após otimização das variáveis, foi desenvolvido um estudo para classificação correta das amostras de extratos aquosos de petróleo dos campos produtores (A, B e C) e do refino (R). A análise exploratória desses extratos foi feita por meio de PCA, HCA e LDA, usando como variáveis originais a concentração dos metais Na, Ca, Mg, Sr e Fe, determinados por ICP OES.

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentação

O equipamento ICP OES (Perkin Elmer, Modelo Optima 7000 DV, EUA) foi usado para a quantificação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe. As seguintes linhas espectrais foram empregadas: Na I (589,592 nm), Ca II (317,933 nm), Mg I (285,213 nm), Sr II (407,771 nm) e Fe II (238,204 nm). A configuração radial foi usada para o sódio e a axial para os demais elementos. Para a realização das análises, um nebulizador *Mira Mist* foi usado para a introdução das amostras em uma câmara de nebulização ciclônica *Twiter*, ligados a uma bomba peristáltica. Em seguida, as amostras foram introduzidas no plasma formado na tocha de quartzo por um injetor de alumina 1,2 mm I.D.

Todas as medidas foram feitas em triplicatas e as áreas dos picos de intensidade foram integradas nos respectivos comprimentos de onda de cada elemento. Os parâmetros utilizados para execução das análises estão listados na Tabela 1.

Tabela 1. Condições operacionais do ICP OES (configuração axial e radial)

Condições operacionais do ICP OES	
Câmara de Nebulização	Ciclônica <i>Twiter</i>
Nebulizador	<i>Mira Mist</i>
Injetor	Alumina 1,2 mm I.D
Tocha	Quartzo <i>One Slot</i>
Posição da Tocha	+1
Gerador de Rádio Frequência (MHz)	40
Potência de radiofrequência (W)	1272
Vazão do gás de plasma (L min ⁻¹)	15
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,53
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	0,5
Taxa de aspiração da amostra (L min ⁻¹)	1,2
<i>Instrument stabilization delay</i> (s)	55

Materiais e reagentes

Os materiais de vidro e de plástico, empregados nas análises de ICP OES foram lavados com água, deixados em banho com Extran MA 02 Neutro 5% v/v (Merck, Darmstadt, Alemanha) por 48 h, rinsados com água deionizada e colocados em banho de HNO₃ 15% v/v por no mínimo, 24 h.

Ácido nítrico, HNO₃, suprapuro (65%, Merck, Alemanha) purificado em um destilador de ácido modelo *distillacid*TM BSB-939-IR (Berghof, Alemanha), água ultrapura (tipo 1+, com resistividade =

18,2 MΩ cm) preparada por um sistema de osmose reversa (Purelab Ultra Mk2, Reino Unido), álcool isopropílico P.A. (Vetec, Brasil), acetona P.A. (Vetec, Brasil) e xileno P.A. (Vetec, Brasil) foram usados para preparo e extração das amostras. Uma solução padrão monoelementar de Na 1000 mg L⁻¹ (SpecSol, Brasil) e uma solução padrão multielementar contendo Ca, Mg, Sr e Fe 100 mg L⁻¹ (PlasmaCal, SCP SCIENCE, Canadá) foram utilizadas para o preparo das curvas de calibração. Uma solução padrão de ítrio (Y) 1000 mg L⁻¹ (Plasma Cal, SCP SCIENCE, Canadá) foi usada como padrão interno. Todas as soluções padrões foram preparadas com diluição adequada utilizando HNO₃ 0,2% v/v.

Preparo das amostras: Extração usando a norma ASTM D 6470-99 modificada

Para o desenvolvimento deste trabalho foram usadas 18 amostras distintas de petróleo, com diferentes salinidades (≅ 5,00 a 902,24 mg kg⁻¹ de NaCl) e °API (17,3 a 30,2), gerando os extratos E1 a E18. Onde os extratos E1 a E5 pertencem ao campo produtor de petróleo A, E6 a E13 ao campo B, E14 ao campo C e E15 a E18 pertencem ao refino R, conforme será apresentado na Tabela 5.

A obtenção do extrato aquoso do petróleo foi realizada utilizando a metodologia de extração ASTM D 6470-99 modificada.³ Sendo assim, homogeneizou-se e pesou-se uma massa de 40,0000 ± 0,1000 g de petróleo em um béquer. Ao mesmo recipiente acrescentou-se 70,0 ± 1,0 mL de xileno vertendo-se lentamente sobre a amostra, seguido de agitação manual e transferência da solução para um frasco extrator de 2 L. Em seguida, adicionou-se ao frasco extrator 25,0 ± 1,0 mL de álcool isopropílico e 15,0 ± 1,0 mL de acetona. A mistura foi aquecida até o início da ebulição; após 5 minutos de fervura interrompeu-se o aquecimento e acrescentou-se 125,0 ± 1,0 mL de água deionizada pré-aquecida em torno de 80 °C. Na etapa seguinte, retomou-se a ebulição do frasco extrator por mais 15 minutos. Após o resfriamento da solução e separação das duas fases, durante cerca de 20 minutos, drenou-se a fase inferior (extrato aquoso), utilizando-se dois papéis de filtro (diâmetro 12,5 cm e porosidade 25 μm) para reter o óleo. Antes de cada extração foi realizado o branco de preparo usando o mesmo procedimento citado anteriormente, sem a adição do petróleo, a fim de controlar as contaminações.

Otimização dos parâmetros operacionais do ICP OES: Planejamento fatorial completo e CCD

Para a otimização dos parâmetros operacionais do ICP OES foi usada uma mistura equitativa de duas amostras de petróleo de um campo produtor diferente das demais amostras estudadas, apresentando salinidades de 3303,40 mg kg⁻¹ e 228,9 mg kg⁻¹ NaCl e °API de 25,7 e 24,1; respectivamente. Após extração da fase aquosa do petróleo, os extratos aquosos obtidos (E19 e E20, respectivamente) foram diluídos a uma concentração (salinidade) de aproximadamente 10 mg kg⁻¹ de NaCl e as variáveis N, A e P do ICP OES foram estudadas. Desta forma, como os extratos aquosos foram diluídos, a salinidade inicial dos mesmos não foi um fator relevante para a escolha das amostras usadas na otimização. Por outro lado, levou-se em consideração somente o °API das amostras para a otimização das condições operacionais do ICP OES. Sendo assim, utilizou-se um °API intermediário ao das demais amostras com a finalidade de obter um procedimento que atendesse por igual às amostras com altos e baixos °API. Após isso, usou-se o planejamento fatorial 2³ para avaliar a significância dessas variáveis na obtenção do máximo sinal de intensidade para a determinação dos metais. Os parâmetros significativos (N e P) foram otimizados aplicando o desenho composto central (CCD) para maximizar a sensibilidade do ICP OES. A intensidade do sinal de emissão de cada analito foi

normalizada (devido à discrepância entre a intensidade do sinal de cada elemento) e o somatório do sinal normalizado foi utilizado como variável resposta para cada condição estudada, obtendo somente uma resposta final (intensidade normalizada).³⁰ Esta intensidade normalizada é utilizada para a otimização dos 5 elementos conjuntamente, visto que a intensidade de cada elemento em separado influencia de modo diferente na resposta final (intensidade normalizada).

Um total de 16 ensaios (2^k , sendo k o número de variáveis estudadas no planejamento fatorial completo, neste caso $2^3 = 8$, em duplicata = 16 ensaios) foi realizado na etapa de triagem. Já para a otimização das variáveis mais significativas um total de 11 ensaios ($2^2 + 2k + 3$, sendo k o número de variáveis estudadas no CCD, neste caso $2^2 + 2 \times 2 + 3 = 11$) foi realizado, dentre os quais três foram repetições do ponto central para cálculo dos erros padrões. Todo o processo de triagem e otimização dos experimentos foi executado utilizando a versão teste do *software Statistica 6.0* e *Microsoft Excel 2007* para o processamento dos dados obtidos.

Análise exploratória: PCA, HCA e LDA

Após a otimização dos parâmetros operacionais da técnica ICP OES, uma alíquota de extrato aquoso de petróleo foi adicionada em um tubo de polipropileno, com capacidade de 15,0 mL, juntamente a um volume de solução de padrão interno ítrio (Y). Os frascos foram aferidos com HNO_3 0,2% v/v para 10,0 mL. Assegurou-se que a salinidade final da solução fosse próxima a $10,0 \text{ mg kg}^{-1}$ de NaCl e a concentração final do ítrio na solução fosse $0,50 \text{ mg L}^{-1}$. A faixa da curva de calibração para o ICP OES foi de 0,05 a $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ e todos os pontos da curva apresentaram uma concentração final de $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ de padrão interno ítrio.

Para classificação dos 18 extratos aquosos de petróleo os resultados das concentrações dos metais obtidos pelo ICP OES foram submetidos aos métodos de análise exploratória PCA, HCA e LDA. Todo o processo foi executado utilizando o *Software Minitab Statistical 14* (Minitab Inc., State College) para o processamento dos dados obtidos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Otimização dos parâmetros operacionais do ICP OES

A partir do planejamento fatorial 2^3 foi realizada uma triagem avaliando três variáveis do ICP OES: N, A e P. Para evitar resultados tendenciosos os experimentos foram realizados de forma aleatória. A Tabela 2 apresenta as três variáveis e os dois níveis estudados. Como os ensaios foram feitos em duplicata foram gerados 16 experimentos.

Tabela 2. Variáveis e níveis estudados no Planejamento Fatorial 2^3 para a triagem das variáveis mais significativas para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo por ICP OES

Variáveis	Níveis (-)	Níveis (+)
Vazão do gás de nebulização (L min^{-1})	0,7	0,9
Vazão do gás auxiliar (L min^{-1})	0,5	0,6
Potência de radiofrequência (W)	1150	1450

A partir das respostas geradas no planejamento fatorial completo foram calculados todos os efeitos e seus erros experimentais. Os efeitos significativos foram analisados com 95% de confiança por meio do erro experimental e o teste t com 7 graus de liberdade. A Figura 1 apresenta os efeitos significativos das variáveis estudadas. A partir desta figura podemos observar que N e P foram as variáveis mais significativas.

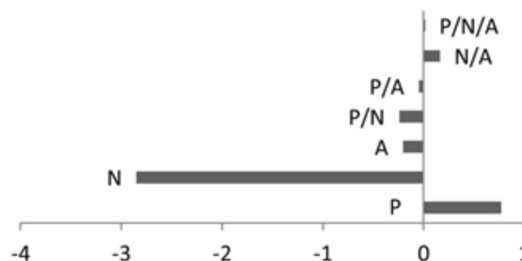


Figura 1. Representação gráfica da significância das variáveis estudadas P, N e A e de suas interações

Deste modo, A foi fixada em $0,5 \text{ L min}^{-1}$ para os estudos posteriores, visto que a mesma não teve alta significância na etapa de triagem.

Para otimizar as duas variáveis significativas foi usado o CCD.^{26,29} Essas variáveis foram estudadas em cinco níveis, sendo que o nível zero estabelecido foi de $0,62 \text{ L min}^{-1}$ para a variável N e 1350 W para a variável P. A Tabela 3 apresenta a otimização de N e P com base na matriz do planejamento composto central.

Tabela 3. Matriz do planejamento composto central para a otimização das variáveis N e P para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe em extrato aquoso de petróleo por ICP OES

Ensaio	N (mol L^{-1})	P (W)	Resposta (intensidade normalizada) ³⁰	
1	-1 (0,54)	-1 (1250)	4,369	Planejamento Fatorial
2	+1 (0,70)	-1 (1250)	3,483	
3	-1 (0,54)	+1 (1450)	4,574	
4	+1 (0,70)	+1 (1450)	3,859	
5	0 (0,62)	0 (1350)	4,235	Ponto Central
6	$-\sqrt{2}$ (0,54)	0 (1350)	4,373	Pontos Axiais
7	$+\sqrt{2}$ (0,73)	0 (1350)	3,340	
8	0 (0,62)	$-\sqrt{2}$ (1209)	4,134	
9	0 (0,62)	$+\sqrt{2}$ (1491)	4,502	Repetições do Ponto Central
10	0 (0,62)	0 (1350)	4,135	
11	0 (0,62)	0 (1350)	4,227	

Os valores reais dos parâmetros N e P estão dentro dos parênteses, acompanhados pelos seus respectivos valores codificados.

A partir da matriz CCD obtém-se um polinômio com duas variáveis $x_1(N)$ e $x_2(P)$ usado para descrever o modelo quadrático em estudo. Os ensaios foram realizados de forma aleatória para não haver erros estatísticos associados. A Equação 1 apresenta o modelo algébrico usado para otimização das variáveis $x_1(N)$ e $x_2(P)$.

$$Y = b_0 + b_1(x_1) + b_2(x_2) + b_3(x_1)^2 + b_4(x_2)^2 + b_5(x_1x_2) \quad (1)$$

Na qual b_0 é o valor da média dos pontos centrais e b_1 até b_5 são os coeficientes do modelo a serem determinados. Os coeficientes da equação do modelo foram obtidos por meio da Equação 2:

$$b = (X'X)^{-1}(X'Y) \quad (2)$$

Na qual X é a matriz de contraste, X' é a transposta de X e a matriz Y é a média das intensidades normalizadas. Sendo assim, a Equação 3 foi obtida para o modelo de otimização de N e P:

$$Y = 4,199 - 0,383(N) + 0,138(P) - 0,175(N)^2 + 0,055(P)^2 + 0,043(NP) \quad (3)$$

A partir do modelo descrito pela Equação 3 foi possível gerar a superfície de resposta das variáveis N e P para a otimização dos cinco

elementos. A Figura 2 apresenta a superfície de resposta usada para otimização das variáveis N e P.

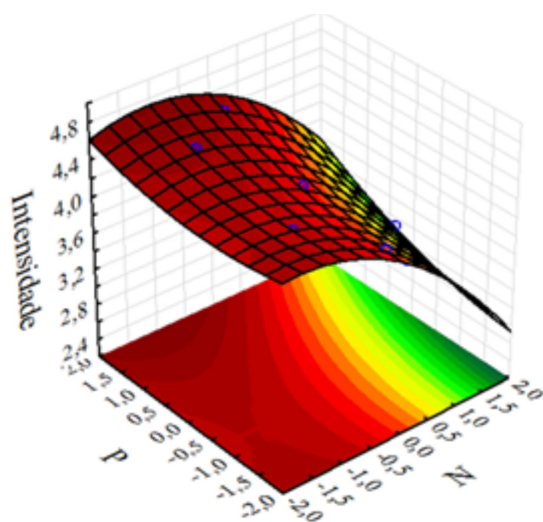


Figura 2. Superfície de resposta gerada pelo modelo matemático quadrático: otimização das variáveis N e P em função da intensidade do sinal de emissão dos elementos Na, Ca, Mg, Sr e Fe

A conversão da amostra em gotículas dispersas de gás (aerossóis) é realizada por um nebulizador, sendo o gás de nebulização (argônio) o responsável pelo transporte da amostra (aerossol) até o plasma. Desta forma, a variável N é um parâmetro importante a ser otimizado, visto que a quantidade do aerossol gerado a partir da amostra e sua introdução no plasma pode afetar a precisão e a exatidão do procedimento analítico. Pode-se observar na Figura 2 que há um acréscimo inicial do sinal analítico (intensidade normalizada) com o aumento de N, isso pode ser explicado pelo maior transporte do aerossol para o plasma, obtendo uma atomização/ionização maior e, consequentemente, maior excitação e emissão dos analitos contidos na amostra. Num momento posterior essa intensidade normalizada é reduzida, devido ao aumento excessivo de N (pois a introdução de grandes quantidades de aerossol da amostra no plasma afeta a energia requerida para desenvolver todos os processos físico-químicos),^{17,35} diminuindo a intensidade ou até mesmo provocando a extinção do plasma. Já a variável P não apresentou tanta influência no sinal de intensidade, se comparada a N, visto que a faixa de P usada para a otimização foi estreita devido aos limites instrumentais (P limite do equipamento é 1500 W, sendo que P > 1500 W provoca desgaste excessivo do equipamento). Neste contexto foram realizados testes experimentais com P ≤ 1150 W, nos quais se observou a extinção do plasma devido à carga salina do extrato aquoso requerer muita energia. Sendo assim, foi escolhida a faixa de otimização de 1209 a 1491 W (conforme apresentado na Tabela 3). Ao final constatou-se que, nas

condições estabelecidas pela otimização, um eficiente processo de atomização/ionização e excitação dos analitos foi obtido, mesmo na presença de amostras salinas.

Para a validação do ajuste do modelo desenvolvido para a otimização das variáveis foi aplicada a análise de variância (ANOVA).^{21,24,26,29} A Tabela 4 apresenta a validação do modelo matemático gerado para otimização das variáveis N e P.

O Teste F foi aplicado para verificar a significância da regressão, visto que um F calculado maior que o F tabelado indica uma boa regressão e, consequentemente, um modelo matemático que representa satisfatoriamente seu experimento.²¹ Desta forma, foi obtido um $F = 246,06 > F_{4,6} = 4,53$ (tabelado), concluindo que o modelo está significativamente correto. A distribuição do resíduo foi efetuada para a comprovação da significância estatística do modelo, para isso, foi verificada a falta de ajuste e o erro puro. Neste caso, um F calculado menor que o F tabelado indica ausência de falta de ajuste do modelo matemático desenvolvido. Sendo assim, foi obtido um $F = 0,258 < F_{4,2} = 19,25$ (tabelado), concluindo que o modelo não possui falta de ajuste. Portanto, o modelo desenvolvido está significativamente correto e bem ajustado para um nível de confiança de 95%.

Os desvios absolutos (V) dos coeficientes da equação do modelo foram obtidos por meio da Equação 4, apresentada abaixo.²¹

$$V = \sqrt{(X^T X)^{-1} M Q e p} \quad (4)$$

Na qual X é a matriz de contraste, X^t é a transposta de X e MQep é média quadrática do erro puro. A Equação 5 apresenta o modelo matemático desenvolvido para otimização das variáveis N e P, acompanhado pelos seus desvios absolutos.

$$Y = 4,199_{\pm 0,138} - 0,383_{\pm 0,084} (N) + 0,138_{\pm 0,084} (P) - 0,175_{\pm 0,100} (N)^2 + 0,055_{\pm 0,100} (P)^2 + 0,043_{\pm 0,119} (NP) \quad (5)$$

Assim, visando estabelecer uma condição ótima (pontos críticos) para determinação dos cinco elementos foi aplicada à Equação 5 uma derivada parcial em relação às variáveis N e P, apresentando valores codificados de -1,19 e -0,78, respectivamente. Os pontos críticos codificados foram obtidos igualando a derivada da Equação 5 à zero.

Os valores críticos reais (Zr) de N e P foram obtidos por meio da Equação 6, apresentada abaixo:²⁴

$$X_n = (Z_r - Z_m) \left(\frac{Z}{2} \right) \quad (6)$$

Na qual X_n é o valor codificado, Z_r é o valor crítico real, Z_m é a média dos valores dos níveis +1 e -1 e ΔZ é a variação entre os valores dos níveis +1 e -1. Portanto, o modelo matemático sugere que a condição ótima para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe no extrato aquoso de petróleo por ICP OES é: N = 0,53 L min⁻¹; A = 0,5 L min⁻¹ e P = 1272 W. As técnicas multivariadas vêm

Tabela 4. ANOVA e Validação do modelo

Fonte de Variação	Soma Quadrática	Número de graus de liberdade	Média Quadrática	F Calculado	F (5%) Tabelado
Regressão	1,5748	4	0,3937	MQR/MQr = 246,06	F _{4,6} = 4,53
Resíduo	0,0095	6	0,0016		
Falta de Ajuste	0,0034	4	0,0008	MQFaj/MQep = 0,258	F _{4,2} = 19,25
Erro Puro	0,0061	2	0,0031		
Total	1,5843	10			

Varição Explicada = 99,01%. Máxima de Varição Explicável = 99,40%. MQR (Média Quadrática da Regressão), MQr (Média Quadrática do Resíduo), MQFaj (Média Quadrática da Falta de Ajuste) e MQep (Média Quadrática do Erro Puro).

Tabela 5. Características de desempenho alcançadas para o procedimento desenvolvido

Metais	Extratos	Linearidade	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)	Conc (mg L ⁻¹) ^b	Rec%
Na ^a	E19	0,9999	0,005	0,017	0,485 ± 0,001	97
	E20				0,470 ± 0,001	94
Ca	E19	0,9998	0,006	0,020	0,575 ± 0,001	115
	E20				0,510 ± 0,001	102
Mg	E19	0,9999	0,002	0,007	0,525 ± 0,001	105
	E20				0,595 ± 0,001	119
Sr	E19	0,9996	0,004	0,013	0,485 ± 0,001	97
	E20				0,460 ± 0,001	92
Fe	E19	0,9993	0,001	0,003	0,520 ± 0,001	104
	E20				0,600 ± 0,001	120

^a Os resultados para sódio foram obtidos com a configuração radial da tocha. ^b Concentração recuperada a partir de uma adição de 0,50 mg L⁻¹ das soluções-padrão de cada metal nos extratos aquosos.

sendo largamente empregadas por envolverem um menor número de experimentos, rapidez e alta eficiência, além de substituírem o método tradicional univariado, no qual o comportamento de cada variável que afeta o processo é estudado individualmente, não sendo consideradas as possíveis interações entre as mesmas.^{10,19,22-30} Desta forma, a condição ótima para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe no extrato aquoso de petróleo por ICP OES garante resultados mais confiáveis que aqueles obtidos por métodos univariados. A Tabela 5 apresenta as características de desempenho do procedimento desenvolvido, nas condições operacionais otimizadas, empregando estatística multivariada.

Análise exploratória: discriminação dos campos produtores de petróleo e das amostras de refino

Embora a composição do petróleo seja majoritariamente de hidrocarbonetos, a determinação dos metais no petróleo pode ser uma proposta interessante para prever a origem das amostras, visto que a composição e os teores dos metais variam de um campo produtor para outro.

Sendo assim, após a definição das condições ótimas de operação do ICP OES para a determinação dos metais, foi obtida uma matriz de dados 54 × 5 com o resultado das concentrações dos metais. A Tabela 6 apresenta a matriz de dados construída a partir da concentração dos metais nos extratos aquosos de petróleo, analisadas em triplicatas.

Foi obtido um número relativamente alto de experimentos (54) e em cada qual foram analisados os teores de 5 metais (Na, Ca, Mg, Sr e Fe), gerando uma matriz grande o suficiente para dificultar a extração de informações relevantes. Desta forma, o emprego de técnicas exploratórias reduz a dimensão do conjunto de dados das variáveis originais (metais), resultando numa melhor visualização das respostas obtidas pelo ICP OES. Além disso, a PCA aplicada às triplicatas confirmou a similaridade das leituras, pois os pontos amostrais se sobrepueram, comprovando a eficiência da técnica ICP OES na precisão da determinação desses metais, obtendo desvios relativos para todas as medidas menores que 3%. Como as triplicatas demonstraram muita semelhança, decidiu-se efetuar todas as análises quimiométricas com as médias das três análises. A Figura 3 apresenta os gráficos de *loadings* e *scores*, discriminando as amostras em quatro grupos.

Pode-se observar que o modelo para a PCA foi obtido com 2 PCs explicando 90,9% da variabilidade dos dados para classificação dos 18 extratos aquosos de petróleo. A discriminação das amostras pela PCA foi possível, exceto para o extrato E5 (campo A) que por possuir uma concentração elevada de Na foi classificado no campo B. Além disso, como os extratos do campo B apresentam características bem

diferentes entre si houve uma dispersão dessas amostras no 1° e 4° quadrante do gráfico de *scores*.

Outro aspecto importante foi a alta correlação entre Na, Ca e Mg, demonstrando a abundância e correlação desses metais no petróleo, conforme discutido na literatura.^{13,14} Por fim, as amostras do refino R apresentam menor salinidade de acordo com o gráfico de *loadings*, confirmando o fato de os petróleos do refino apresentarem menores salinidades, evitando os problemas de corrosão e deposição devido a alta concentração desses metais durante o processo industrial.¹⁻³

A HCA foi empregada para assegurar os resultados obtidos pela PCA, verificando a similaridade entre as amostras e agrupando-as de acordo com a proximidade entre as suas semelhanças e a distância entre as suas diferenças. Foram utilizados como critérios de agrupamento para determinar as distâncias o método de *linkage Ward*, que é a soma dos erros quadráticos, e a distância Euclidiana. A Figura 4 apresenta um dendograma calculado pela distância euclidiana com base na similaridade dos extratos aquosos de petróleo.

A partir do dendograma os extratos aquosos de petróleo foram separados em três grupos. Além disso, os extratos do refino E15 a E18 foram totalmente separados dos demais extratos. Já os extratos E5, E11 e E14 não foram classificados corretamente, o que era esperado somente para o extrato E5, conforme foi observado na classificação usando a PCA. Esta classificação errônea indica que as amostras E5, E11 e E14 têm características diferentes dos óleos do seu campo de origem.

Para finalizar a classificação das amostras foi aplicada a LDA, obtendo funções matemáticas por meio de combinações lineares que minimizam as variações dentro um mesmo grupo de amostras e maximizam as diferenças entre os grupos diferentes, identificando o grupo que cada amostra pertence.³⁴ Dentre as técnicas de análise exploratória aplicadas, a LDA é a única metodologia supervisionada, viabilizando a utilização industrial, pois o modelo não precisa ser recalculado quando são inseridas amostras desconhecidas a serem classificadas. As equações 7, 8, 9 e 10 são funções discriminantes geradas para os campos A, B, C e para o refino R, respectivamente.

$$Y_{\text{campo A}} = -3,291 + 0,200 [\text{Na}] + 2,118 [\text{Ca}] - 19,214 [\text{Mg}] + 14,828 [\text{Sr}] + 8,724 [\text{Fe}] \quad (7)$$

$$Y_{\text{campo B}} = -17,238 + 0,205 [\text{Na}] + 5,318 [\text{Ca}] - 38,856 [\text{Mg}] + 35,548 [\text{Sr}] + 10,311 [\text{Fe}] \quad (8)$$

$$Y_{\text{campo C}} = -10,100 - 0,299 [\text{Na}] + 0,468 [\text{Ca}] + 19,342 [\text{Mg}] - 10,260 [\text{Sr}] + 28,356 [\text{Fe}] \quad (9)$$

$$Y_{\text{Refino}} = -0,923 + 0,373 [\text{Na}] + 0,820 [\text{Ca}] - 20,173 [\text{Mg}] + 8,408 [\text{Sr}] + 11,945 [\text{Fe}] \quad (10)$$

Tabela 6. Matriz de dados 54 x 5

Extratos	Concentração em mg L ⁻¹					Campo
	Na	Ca	Mg	Sr	Fe	
E1	9,41	2,16	0,32	0,14	0,175	A
	9,86	2,27	0,32	0,13	0,180	A
	9,06	2,29	0,31	0,14	0,175	A
E2	20,56	5,72	0,61	0,24	0,050	A
	18,79	5,82	0,58	0,24	0,050	A
	19,40	5,91	0,60	0,24	0,050	A
E3	11,15	4,67	0,40	0,17	0,050	A
	11,46	4,90	0,39	0,18	0,050	A
	11,20	4,97	0,40	0,18	0,050	A
E4	15,70	3,29	0,51	0,23	0,130	A
	14,02	3,33	0,52	0,22	0,130	A
	14,69	3,45	0,52	0,22	0,130	A
E5	38,32	5,89	1,10	0,52	0,125	A
	36,64	5,83	1,10	0,51	0,130	A
	38,60	5,96	1,12	0,51	0,130	A
E6	31,71	9,00	0,93	0,30	0,035	B
	31,39	9,12	0,92	0,30	0,035	B
	33,11	8,73	0,94	0,30	0,035	B
E7	27,77	7,64	0,89	0,26	0,060	B
	25,50	7,96	0,88	0,27	0,060	B
	26,81	8,10	0,88	0,26	0,055	B
E8	44,43	10,20	1,25	0,34	0,035	B
	42,66	10,39	1,26	0,35	0,035	B
	44,39	10,72	1,22	0,35	0,035	B
E9	29,17	8,85	0,84	0,27	0,350	B
	27,55	9,11	0,82	0,26	0,350	B
	26,70	9,02	0,85	0,26	0,400	B
E10	92,15	17,23	2,35	0,73	0,045	B
	83,15	17,74	2,42	0,72	0,045	B
	82,85	17,75	2,37	0,73	0,045	B
E11	22,80	3,00	1,36	1,72	0,464	B
	22,85	3,05	1,34	1,75	0,465	B
	22,90	3,15	1,35	1,74	0,467	B
E12	27,66	9,79	1,15	0,57	0,421	B
	27,60	9,81	1,18	0,57	0,426	B
	27,72	9,75	1,15	0,56	0,429	B
E13	32,12	12,30	1,45	0,63	0,400	B
	32,14	12,10	1,40	0,64	0,390	B
	32,50	12,40	1,41	0,64	0,410	B
E14	14,38	5,64	0,72	0,27	0,374	C
	14,12	5,67	0,73	0,27	0,375	C
	14,39	5,60	0,71	0,27	0,380	C
E15	4,36	1,99	0,10	0,02	0,155	R
	4,22	2,05	0,10	0,02	0,155	R
	4,01	2,06	0,10	0,02	0,155	R
E16	3,30	0,42	0,05	0,01	0,035	R
	3,22	0,43	0,05	0,01	0,035	R
	3,13	0,43	0,05	0,01	0,035	R
E17	4,87	0,45	0,04	0,01	0,035	R
	4,55	0,47	0,04	0,01	0,035	R
	4,41	0,48	0,04	0,01	0,035	R
E18	3,21	0,48	0,06	0,01	0,045	R
	3,23	0,51	0,06	0,01	0,045	R
	3,27	0,51	0,06	0,01	0,045	R

A = Campo de petróleo A; B = Campo de petróleo B; C = Campo de petróleo C e R = Petróleo de Refino.

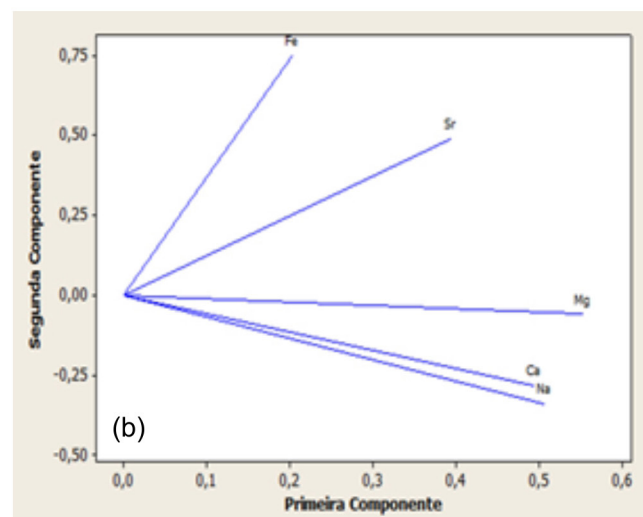
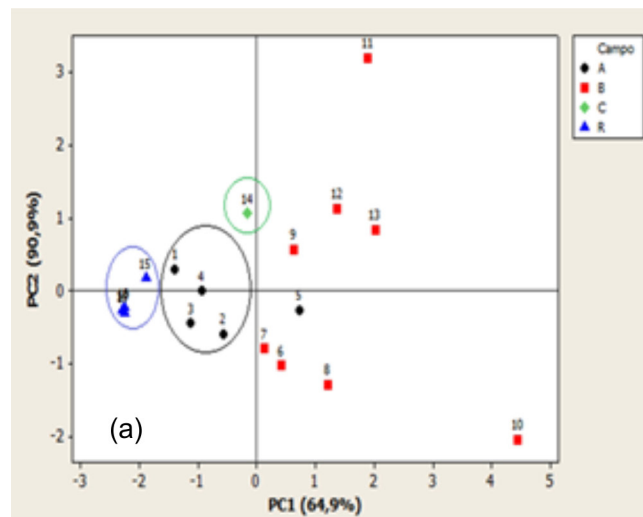


Figura 3. PCA: (a) Gráfico dos escores (b) gráfico de loadings correspondentes à classificação de 18 extratos aquosos de petróleo em seus campos de petróleo A, B e C e do Refino R

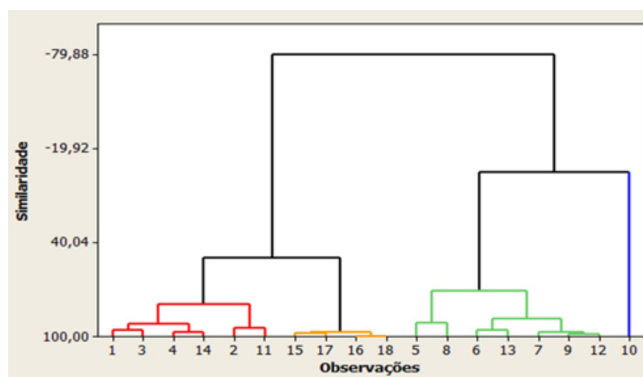


Figura 4. HCA: Dendrograma correspondentes à classificação dos 18 extratos aquosos de petróleo

A partir dos modelos gerados pela técnica LDA percebe-se que Mg, Sr e Fe são as variáveis que desempenham o papel mais importante na discriminação das amostras de extrato aquoso de petróleo. Além disso, a LDA indicou que 4 amostras não foram classificadas corretamente, totalizando uma porcentagem de 92,6% de predição correta. Foi observado que a amostra E5 foi classificada novamente

como pertencente ao campo B, comprovando as classificações obtidas pela PCA e HCA, pois este extrato apresenta alto teor de Na comparado às amostras do campo A.

Os modelos de reconhecimento de padrões apresentados são propostas interessantes para realizar a classificação de um petróleo com características desconhecidas, antecipando as informações para a indústria petrolífera e facilitando a tomada de decisões imediatas, como por exemplo, a destinação à determinada refinaria. Sendo assim, a análise exploratória aliada aos resultados obtidos por ICP OES traz agilidade na identificação dos campos de produção e do refino.

CONCLUSÃO

A otimização multivariada das variáveis vazão do gás nebulizador, vazão do gás auxiliar e potência de radiofrequência ($0,53 \text{ L min}^{-1}$, $0,5 \text{ L min}^{-1}$ e 1272 W , respectivamente) permitiu trabalhar em condições operacionais do ICP OES que favorecem o alcance de uma boa intensidade do sinal para Na, Ca, Mg, Sr e Fe, sem interferências. A técnica ICP OES apresentou-se eficaz na determinação dos metais após a otimização dos parâmetros instrumentais, apresentando desvios relativos para todas as medidas menores que 3%. O modelo quadrático obtido para a otimização da vazão do gás nebulizador e potência de radiofrequência apresentou 99,40% de máxima variação explicável. Além disso, o modelo desenvolvido apresentou-se significativamente correto, $F = 246,06 > F_{4,6} = 4,53$ (tabelado), e bem ajustado, $F = 0,258 < F_{4,2} = 19,25$ (tabelado), para um nível de confiança de 95%. As técnicas de análise exploratória (PCA, HCA e LDA) mostraram-se promissoras para classificação de amostras de petróleo usando como variáveis originais a concentração dos metais Na, Ca, Mg, Sr e Fe determinados por ICP OES no extrato aquoso do petróleo. A alta correlação de Na, Ca e Mg confirmou a presença desses metais como os mais abundantes no petróleo. A utilização de duas componentes principais explicaram 90,9% da variabilidade dos dados para classificação dos 18 extratos aquosos de petróleo. Além disso, a LDA indicou que dos 54 experimentos realizados somente 4 deles não foram classificados corretamente, totalizando uma porcentagem de 92,6% de predição correta. Por fim, o trabalho desenvolvido mostrou-se eficiente e promissor para indústria petrolífera, visto o interesse de métodos que antecipem os resultados experimentais e reduzam o elevado número de análises.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP/UFES), à PETROBRAS/CENPES e à CAPES.

REFERÊNCIAS

1. Askea, N.; Kallevikb, H.; Sjöblom, J.; *J. Pet. Sci. Eng.* **2002**, *36*, 1.
2. Speight, J. G.; *Handbook of Petroleum Analysis*, John Wiley and Sons Inc: New Jersey, **2001**, p. 519.
3. Morigaki, M. K.; Chimin, R. Q. F.; Sad, C. M. S.; Filgueiras, P. R.; Castro, E. V. R.; Dias, J. C. M.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 607.
4. Barbosa, L. L.; Sad, C. M. S.; Morgan, V. G.; Santos, M. F. P.; Castro, E. V. R.; *Energy Fuels* **2013**, *27*, 6560.
5. Dias, J. C. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil, 2005.
6. Nascimento, J. A.; Dionísio, A. G. G.; do Nascimento, E. C. L.; Freitas, S. K. B.; Araújo, M. C. U.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 2.
7. de Souza, A. M.; Poppi, R. J.; *Quim. Nova* **2012**, *35*, 223.
8. Correia, P. R. M.; Ferreira, M. M. C.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 2.
9. de Lacerda, L. D.; Marins, R. V.; *Geochim. Bras.* **2006**, *20*, 123.
10. Brandão, G. P.; Campos, R. C.; Castro, E. V. R.; Jesus, H. C.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2007**, *62*, 962.
11. Lienemann, C. P.; *Oil Gas Sci. Technol.* **2005**, *60*, 951.
12. Duyck, C.; Miekeley, N.; Silveira, C. L. P.; Szatmarib, P.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2002**, *57*, 1979.
13. Sad, C. M. S.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil, 2013.
14. Chimin, R. Q. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil, 2013.
15. Doyle, A.; Saavedra, A.; Tristão, M. L. B.; Mendes, L. A. N.; Aucélio, R. Q.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2013**, *86*, 102.
16. American Society for Testing Materials; Standard D 6470 *Standard test method for salt in crude oils (potentiometric method)*, **2004**.
17. Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; *Fundamentos de Química Analítica*, Cengage Learning: São Paulo, **2008**, 796-813; 992-993.
18. Bizaio, L. R.; Krug, F. J.; *Analytica* **2004**, *11*, 34.
19. Souza, J. R.; Santos, E. F.; Duyck, C. B.; Saint'Pierre, T. D.; *Spectrochim. Acta, Part B* **2011**, *66*, 356.
20. Teófilo, R. F.; Ferreira, M. M. C.; *Quim. Nova* **2006**, *29*, 338.
21. Barros Neto, B.; Scarminio, I. S.; Bruns, R. E.; *Como fazer experimentos*, 4ª ed., Editora Bookman: São Paulo, **2010**.
22. Nomngongo, P. N.; Ngila, J. C.; *Fuel* **2015**, *139*, 285.
23. Nomngongo, P. N.; Ngila, J. C.; Msagati, T. A. M.; Moodley, B.; *Microchem. J.* **2014**, *114*, 141.
24. Breikreitz, M. C.; de Souza, A. M.; Poppi, R. J.; *Quim. Nova* **2014**, *37*, 564.
25. Silva, J. A.; Damasceno, B. P. G. L.; Silva, F. L. H.; Madruga, M. S.; Santana, D. P.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 1073.
26. Santos, W. P. C.; Castro, J. T.; Bezerra, M. A.; Fernandes, A. P.; Ferreira, S. L. C.; Korn, M. G. A.; *Microchem. J.* **2009**, *91*, 153.
27. Dantas, A.; N.; S.; Costa, R. S.; Gouveia, S. T.; Lopes, G. S.; *Fuel Process. Technol.* **2010**, *91*, 1422.
28. Ferreira, S. L. C.; Bruns, R. E.; da Silva, E. G. P.; dos Santos, W. N. L.; Quintella, C. M.; David, J. M.; de Andrade, J. B.; Breikreitz, M. C.; Jardim, I. C. S. F.; Neto, B. B.; *J. Chromatogr. A.* **2007**, *1158*, 2.
29. Tarley, C. R. T.; Silveira, G.; dos Santos, W. N. L.; Matos, G. D.; da Silva, E. G. P.; Bezerra, M. A.; Miró, M.; Ferreira, S. L. C.; *Microchem. J.* **2009**, *92*, 58.
30. Portugal, L. A.; Ferreira, H. S.; dos Santos, W. N. L.; Ferreira, S. L. C.; *Microchem. J.* **2007**, *87*, 77.
31. Da-Col, J. A.; Sanchez, R. O.; Terra, J.; Bueno, M. I. M. S.; *Quim. Nova* **2013**, *36*, 874.
32. Jin, L.; Haley, R. A.; Brown, N. J.; *Atmos. Environ.* **2011**, *45*, 4707.
33. Ribeiro, F. A. de L.; Mantovani, G. A.; Poppi, R. J.; do Rosário, F. F.; Bezerra, M. C. M.; Bastos, A. L. M.; de Melo, V. L. A.; *Quim. Nova* **2013**, *36*, 1281.
34. González, A.; Llorens, A.; Cervera, M. L.; Armenta, S.; de la Guardia, M.; *Food Chem.* **2009**, *112*, 26.
35. Petry, C. F.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 2005.