

A INFLUÊNCIA DE ADITIVOS DE LAMA DE PERFURAÇÃO SOBRE AS
PROPRIEDADES GEOQUÍMICAS DE ÓLEOS

Ana Cristina da Silva Serra

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Aprovada por:

Prof. Luiz Landau, D.Sc.

Dr. Eugenio Vaz dos Santos Neto, Ph.D.

Dr. Luiz Antônio Freitas Trindade, Ph.D.

Prof. Nelson Francisco Favilla Ebecken, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2003

SERRA, ANA CRISTINA DA SILVA

A influência de aditivos de lamas de perfuração sobre as propriedades geoquímicas de óleos [Rio de Janeiro] 2003.

XVII, 146p. 29,7 cm

(COPPE/UFRJ/CENPES/PETROBRAS, M.Sc., Engenharia Civil, Sistemas Petrolíferos, 2003)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

1. Aditivos de lamas de perfuração
2. Contaminação
3. Geoquímica orgânica
4. Petróleo

I. COPPE/UFRJ II. Título (série).

**“Se você quiser alguém em quem confiar, confie em si mesmo
Quem acredita sempre alcança.”**

Renato Russo

Dedico esta tese a minha família e a todos os meus verdadeiros amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a:

- Deus, pelo conforto nos momentos de dúvida e tristeza.
- Minha família pelo apoio incondicional, pela motivação e por acreditar na minha capacidade.
- Eugenio V. S. Neto, pela orientação e incentivo durante a elaboração deste trabalho.
- Luiz Landau, coordenador do curso de Sistemas Petrolíferos, pela oportunidade de realizar o Mestrado, e pelo empenho em oferecer sempre o melhor a todos os seus alunos.
- Luiz Antônio F. Trindade, gerente da geoquímica, por permitir a realização dos experimentos da tese nos laboratórios Centro de Excelência em Geoquímica (CEGEQ), e com isso, me oferecendo a oportunidade de conviver durante este período com a sua equipe de profissionais altamente qualificados.
- Todos os geólogos, técnicos e consultores do CEGEQ, pelos conhecimentos transmitidos e pelas dúvidas respondidas, sejam através de aulas, cursos, nos laboratórios, ou mesmo em conversas informais.
- Maria Isabel Colecchio Lopes, química da DIQUIM, por seu auxílio na interpretação dos espectros infravermelho, e Carlos Siqueira Bandeira de Mello, geólogo do CEGEQ, por sua colaboração na parte estatística deste trabalho.
- Todos os amigos do Mestrado, Graduação, Licenciatura em Química e do CEGEQ, pela amizade e convivência.
- Todos os funcionários do LAMCE e do CEGEQ.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

A INFLUÊNCIA DE ADITIVOS DE LAMA DE PERFURAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES GEOQUÍMICAS DE ÓLEOS

Ana Cristina da Silva Serra

Agosto/2003

Orientadores: Eugenio Vaz dos Santos Neto
Luiz Landau

Programa: Engenharia Civil. Sistemas Petrolíferos

A contaminação de amostras de óleo por aditivos de lama usados na perfuração de poços de petróleo é um problema que tem se tornado freqüente nos últimos anos. Este trabalho pretende avaliar a influência de dois aditivos, “*n*-parafinas” e UNIVIS, com “assinaturas geoquímicas” distintas, sobre um óleo utilizado como referência, utilizando técnicas analíticas geoquímicas de rotina (cromatografia gasosa, cromatografia gasosa aplicada à espectrometria de massas, isótopos estáveis de carbono em “*whole oil*” e de *n*-alcanos). Os resultados das análises geoquímicas de misturas sintéticas do óleo de referência com quantidades conhecidas destes aditivos, mostraram que a afinidade química entre “*n*-parafinas” e o óleo de referência, permitiu quantificar este aditivo nas misturas, utilizando razões com *n*-alcanos obtidas de cromatogramas gasosos. Razões de biomarcadores, não mostraram correlação com as frações dos aditivos nas misturas. Porém, a análise de isótopos estáveis de carbono em “*whole oil*”, foi o método mais acurado para estimar o conteúdo de “*n*-parafinas” e “UNIVIS” nas misturas. A variação da composição isotópica de *n*-C₁₆ nas misturas com “*n*-parafinas”, mostrou claramente a influência deste aditivo sobre o óleo possibilitando a sua quantificação.

Portanto, os resultados deste estudo utilizando as variações das composições isotópicas das misturas, indicam que a metodologia aplicada pode ser usada como uma ferramenta para estimar a influência de aditivos em amostras de óleo.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

THE INFLUENCE OF MUD DRILLING ADDITIVES ON THE GEOCHEMICAL PROPERTIES OF OILS

Ana Cristina da Silva Serra

August/2003

Advisers: Eugenio Vaz dos Santos Neto

Luiz Landau

Department: Civil Engineering. Petroleum Systems.

The contamination of oil samples by drilling mud additives used for drilling of petroleum wells is a problem that has become common in the recent years. This study intend to evaluate the influence of two additives, “*n*-paraffins” and UNIVIS, with distinct “geochemical fingerprints”, on an oil used like standard, using conventional geochemical analytical techniques (gas chromatography, gas chromatography coupled to mass spectrometry, stable carbon isotopes of “*whole oil*” and *n*-alkanes).

The results of the geochemical analyses of the synthetic mixtures of the standard oil with known quantities of these additives have shown that the chemical affinities between “*n*-paraffins” and the standard oil allow to quantify this additive in the mixtures, by using *n*-alkane ratios obtained from gas chromatograms. Biomarker ratios have not shown correlation with the fractions of additives in these mixtures. However, stable carbon isotopes analyses in “*whole oil*” was the most accurate method to estimate the content of “*n*-paraffins” and UNIVIS in the mixtures. The variation of the isotopic composition in *n*-C₁₆ in the mixtures oil with “*n*-paraffins”, has shown the influence of this additive on the oil being possible its quantification.

Therefore, the results of this study by using the variation of isotopic composition of the mixtures indicate that the methodology applied may be used as a tool for estimating the influence of additives in oil samples.

ÍNDICE

PÁGINA DE ASSINATURAS.....	i
FICHA CATALOGRÁFICA.....	ii
DEDICATÓRIA.....	iii
AGRADECIMENTOS.....	iv
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vi
ÍNDICE.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	x
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvi
I) INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - Apresentação do trabalho.....	1
1.2 - Motivação.....	2
1.3 - Fluidos de perfuração.....	3
1.4 - Histórico.....	4
1.5 - Classificação dos fluidos de perfuração.....	7
1.6 - Aditivos de lamas de perfuração.....	10
1.7 - Sistema de circulação do fluido de perfuração em um poço.....	12
1.8 - Contaminação das amostras geoquímicas pela lama de perfuração.....	13
1.9 - Propriedades afetadas pela contaminação por lamas de perfuração.....	15
1.10 - Exemplos de contaminação detectados em casos reais.....	16
II) OBJETIVOS.....	23
III) AMOSTRAS E MÉTODOS ANALÍTICOS.....	24
3.1 - Introdução.....	24
3.2 - Preparação das amostras.....	25
3.3 - Métodos analíticos.....	27
3.3.1 - Cromatografia líquida (CL).....	27
3.3.2 - Cromatografia gasosa (CG).....	28
3.3.3 - Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM).....	29
3.3.4 - Composição isotópica de carbono <i>whole oil</i>	30
3.3.5 - Peneira molecular.....	31

3.3.6 - Composição isotópica de carbono de <i>n</i> -alcanos.....	32
3.3.7 - Espectrometria Infravermelho e Ultravioleta-visível.....	33
IV) RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1 - Caracterização geoquímica dos aditivos e do óleo de referência (CG, CG/EM, $\delta^{13}\text{C}$).....	38
4.1.2 - Óleo de referência.....	38
4.1.2 - “ <i>n</i> -parafinas”.....	40
4.1.3 - UNIVIS.....	42
4.2 - Quantificação da influência dos aditivos nas misturas sintéticas	45
4.2.1 - Razões de picos na cromatografia gasosa.....	45
- Misturas sintéticas com “ <i>n</i> -parafinas”.....	46
- Misturas sintéticas com UNIVIS.....	61
4.2.2 - Análise Estatística multivariada das razões de <i>n</i>-alcanos com <i>n</i>-C₁₄ e <i>n</i>-C₁₅ e fração de <i>n</i>-parafinas nas misturas.....	66
4.2.2.1 - Sequência de análises realizadas.....	66
4.2.2.2 - Estatística descritiva das variáveis analisadas.....	68
4.2.2.3 - Análise de Componentes Principais (PCA).....	78
- Definição dos componentes principais.....	79
- Pré-processamento das variáveis.....	81
4.2.2.4 - Resultados das análises de componentes principais das razões de <i>n</i> -alcanos com <i>n</i> -C ₁₄ e <i>n</i> -C ₁₅	82
4.2.2.5 - <i>Clusters</i> (Aglomerados) para as razões com <i>n</i> -C ₁₄ , <i>n</i> -C ₁₅ e fração de <i>n</i> -parafinas nas misturas.....	88
4.2.2.6 - Análise dos pesos (<i>loadings</i>) das variáveis sobre os fatores.....	90
4.2.2.7 - Regressão Múltipla das razões de <i>n</i> -alcanos com <i>n</i> -C ₁₄ e <i>n</i> -C ₁₅ e fração de <i>n</i> -parafinas nas misturas.....	92
4.2.3 - Razões de biomarcadores em fragmentogramas de massas.....	94
- Misturas sintéticas com o aditivo “ <i>n</i> -parafinas”.....	95
- Misturas sintéticas com o aditivo UNIVIS.....	102
4.2.4 - Composição isotópica de carbono “<i>whole oil</i>”.....	109
4.2.5 - Composição isotópica de carbono de <i>n</i>-alcanos.....	116
4.2.6 - Espectrometria Ultravioleta-visível.....	124

V) CONCLUSÕES.....	132
VI) SUGESTÕES.....	134
VII) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	136
VIII) ANEXOS.....	143

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.4.1 – Perfuração rotatória de Sweeney em 1866. (Reproduzido de GRAY, DARLEY e ROGERS, 1980, capítulo 2).....	5
Figura 1.7.1 – Esquema geral do sistema de circulação de um fluido de perfuração. (Reproduzido de http://www.osha.gov/SLTC/etools/oilandgas/drilling/mud_system.htm).....	12
Figura 1.8.1 - Diagrama mostrando as zonas permeáveis de uma formação invadidas pela lama de perfuração. (Modificado GRAY, DARLEY e ROGERS, 1980, capítulo 6).....	14
Figura 1.8.2 – Testemunho fraturado e recoberto de lama de perfuração a base de óleo. (Reproduzido de www.geotechnical-services.com.au/Contamination.htm).....	14
Figura 1.10.1 - Perfil cromatográfico de um óleo onde pode ser observada uma abundância anormalmente elevada de $n\text{-C}_{14}$ e $n\text{-C}_{15}$	18
Figura 1.10.2 - Perfil cromatográfico do aditivo “parafinas” usado no poço onde foi amostrado o indício de óleo da figura anterior. Nessa figura observa-se a presença de somente 3 compostos: $n\text{-C}_{14}$, e $n\text{-C}_{15}$ e $n\text{-C}_{16}$	18
Figura 1.10.3 - Perfil cromatográfico de um óleo muito leve, onde predominam os n -alcanos de baixo peso molecular ($< n\text{C}_{12}$), e onde encontram-se apenas traços de biomarcadores (esteranos e hopanóides).....	19
Figura 1.10.4 - Perfil cromatográfico de um óleo encontrado em uma área próxima daquele da Fig. 1.8.3, porém com uma maior proporção relativa de n -alcanos de maior peso molecular ($> n\text{C}_{15}$).....	19
Figura 1.10.5.- Fragmentograma (m/z 191) onde observa-se a ocorrência de biomarcadores em proporções anormalmente elevadas para óleos com elevada maturidade térmica, e com a assinatura típica de fração destilada (predominância de compostos tricíclicos (TR) sobre os tetracíclicos).....	20
Figura 1.10.6 - Cromatograma mostrando uma nítida contaminação, caracterizada pela presença de aglomerados de picos (entre os tempos de retenção 35 a 55 min.) característicos do aditivo de lama DRILL-XT, evidenciando a contaminação deste indício de óleo.....	21

Figura 1.10.7 - Pirograma característico de uma amostra de rocha com óleo. Neste tipo de amostra, observa-se S_2 (potencial gerador) definido e $T_{m\acute{a}x} = 429^{\circ}C$	21
Figura 1.10.8 - Pirograma de uma amostra de rocha com óleo, suspeita de contaminação por lama de perfuração. Neste gráfico, observa-se um nítido alargamento lateral do pico correspondente a S_2 e a presença de valor anormalmente elevado de S_1 (3,7 mg HC/g rocha) e $T_{m\acute{a}x} = 295^{\circ}C$ (muito baixo).....	21
Figura 1.10.9 – Pirograma de uma amostra de rocha com óleo, suspeita de contaminação por lama de perfuração. Neste gráfico, observa-se um nítido alargamento lateral do pico correspondente a S_2 , $T_{m\acute{a}x} = 297^{\circ}C$ e S_1 relativamente elevado.....	22
Figura 3.2.1 – Sequência de análises geoquímicas das amostras selecionadas.....	26
Figura 3.3.7.1 – Modos vibracionais de uma molécula triatômica. Os sinais + e – indicam respectivamente movimentos para fora e para dentro do plano da página. (Reproduzido de SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002, capítulo 16).....	35
Figura 3.3.7.2 - Níveis de energia eletrônica molecular, representados pelos orbitais moleculares ligantes (de energia mais baixa), antiligantes (de energia mais alta) e não–ligantes (contendo pares de elétrons isolados). (Reproduzido de SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002, capítulo 14).....	37
Figura 4.1.1.1 – Perfil cromatográfico do óleo de referência.....	39
Figura 4.1.1.2 – Fragmentograma de terpanos do óleo de referência.....	39
Figura 4.1.1.3 – Fragmentograma de esteranos do óleo de referência.....	39
Figura 4.1.2.1 – Perfil cromatográfico do aditivo <i>n</i> -parafinas.....	41
Figura 4.1.2.2– Fragmentograma de terpanos do aditivo “ <i>n</i> -parafinas”.....	41
Figura 4.1.2.3 – Fragmentograma de esteranos do aditivo “ <i>n</i> -parafinas”.....	41
Figura 4.1.3.1 – Perfil cromatográfico do aditivo UNIVIS.....	43
Figura 4.1.3.2 – Fragmentograma de terpanos do aditivo UNIVIS.....	43
Figura 4.1.3.3 – Fragmentograma de esteranos do aditivo UNIVIS.....	43
Figuras 4.2.1.1 – Cromatogramas das misturas sintéticas, variando-se a fração do aditivo “ <i>n</i> -parafinas” : a) 0,0190, b) 0,0228, c) 0,0489, d) 0,1066.....	48

Figuras 4.2.1.2 - Razões $n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_x$ versus a fração de aditivo “ n -parafinas” nas misturas sintéticas óleo + “ n -parafinas” e as correlações de Pearson (r), onde: a) razões com $n\text{-C}_{11}$ até $n\text{-C}_{19}$, b) razões com $n\text{-C}_{20}$ até $n\text{-C}_{26}$, c) razões com $n\text{-C}_{27}$ até $n\text{-C}_{32}$	53
Figuras 4.2.1.3 – Razões $n\text{-C}_{15}/n\text{-C}_x$ versus a fração de aditivo “ n -parafinas” nas misturas sintéticas óleo + n -parafinas e as correlações de Pearson (r), onde: a) razões com $n\text{-C}_{11}$ até $n\text{-C}_{19}$, b) razões com $n\text{-C}_{20}$ até $n\text{-C}_{26}$, c) razões com $n\text{-C}_{27}$ até $n\text{-C}_{32}$,.....	54
Figuras 4.2.1.4 - Frações de n -parafinas calculadas versus fração de n -parafinas medidas das misturas, para as razões com $n\text{-C}_{14}$	58
Figuras 4.2.1.5 - Frações de n -parafinas calculadas versus fração de n -parafinas medidas das misturas, para as razões com $n\text{-C}_{15}$	59
Figuras 4.2.1.6 – Cromatogramas das misturas sintéticas, variando-se a fração do aditivo UNIVIS : a) 0,0131, b) 0,0247, c) 0,0501, d) 0,1103.....	62
Figuras 4.2.1.7 – Razões entre os picos selecionados nos cromatogramas das misturas versus a fração de UNIVIS nas misturas óleo de referência + UNIVIS e as respectivas correlações de Pearson (r).....	64
Figura 4.2.2.1 - Gráfico “box-plot” mostrando a distribuição original das razões de n -alcanos com $n\text{-C}_{14}$	70
Figura 4.2.2.2 - Gráfico “box-plot” mostrando a distribuição original das razões de n -alcanos com $n\text{-C}_{15}$	70
Figura 4.2.2.3 - Histogramas de algumas razões com $n\text{-C}_{14}$	72
Figura 4.2.2.4 - Histogramas de algumas razões com $n\text{-C}_{15}$	73
Figura 4.2.2.5 – Representação geométrica do significado dos <i>scores</i> e <i>loadings</i> sobre os componentes principais. (Reproduzido de Application of Multivariate Analyses, 1993).....	80
Figura 4.2.2.6 - Gráfico “box-plot” mostrando a distribuição normalizada das razões de n -alcanos com $n\text{-C}_{14}$	82
Figura 4.2.2.7 - Gráfico “box-plot” mostrando a distribuição normalizada das razões de n -alcanos com $n\text{-C}_{15}$	83

Figura 4.2.2.8 – Visão bidimensional da distribuição das variáveis normalizadas (razões $n\text{-C}_{14}$ e fração de $n\text{-parafinas}$ nas misturas) e das amostras (misturas sintéticas e óleo de referência).....	84
Figura 4.2.2.9 – Visão bidimensional da distribuição das variáveis normalizadas (razões $n\text{-C}_{15}$ e fração de $n\text{-parafinas}$ nas misturas) e das amostras (misturas sintéticas e óleo de referência).....	85
Figura 4.2.2.10 – Aglomerados (<i>clusters</i>) das variáveis normalizadas (razões $n\text{-C}_{14}$ e fração de $n\text{-parafinas}$ nas misturas).....	89
Figura 4.2.2.11 – Aglomerados (<i>clusters</i>) das variáveis normalizadas (razões $n\text{-C}_{15}$ e fração de $n\text{-parafinas}$ nas misturas).....	89
Figura 4.2.2.12 – Gráfico mostrando o peso (<i>loadings</i>) das variáveis (razões $n\text{-C}_{14}$ e fração de $n\text{-parafinas}$ nas misturas) sobre o fator 1.....	91
Figura 4.2.2.13 - Gráfico mostrando o peso (<i>loadings</i>) das variáveis (razões $n\text{-C}_{15}$ e fração de $n\text{-parafinas}$ nas misturas) sobre o fator 1.....	91
Figuras 4.2.3.1 – Fragmentogramas de massas de terpanos (m/z 191) das misturas sintéticas, variando-se a fração do aditivo “ $n\text{-parafinas}$ ” nas misturas: a) $f=0,0190$, b) $f=0,0228$, c) $f=0,0489$, d) $f=0,1066$).....	97
Figuras 4.2.3.2 – Fragmentogramas de massas de esteranos (m/z 217) das misturas sintéticas, variando-se a fração do aditivo “ $n\text{-parafinas}$ ” nas misturas: a) $f=0,0190$, b) $f=0,0228$, c) $f=0,0489$, d) $f=0,1066$	98
Figura 4.2.3.3 – Razões entre terpanos obtidas dos fragmentogramas de massas das misturas sintéticas de $n\text{-parafinas}$ + óleo de referência.....	100
Figura 4.2.3.4 – Razões entre esteranos obtidas dos fragmentogramas de massas das misturas sintéticas de $n\text{-parafinas}$ + óleo de referência.....	100
Figuras 4.2.3.5 – Fragmentogramas de massas de terpanos (m/z 191) das misturas sintéticas, variando-se a fração do aditivo UNIVIS nas misturas: a) $f=0,0131$, b) $f=0,0247$, c) $f=0,0501$, d) $f=0,1103$	103
Figuras 4.2.3.6 - Fragmentogramas de massas de esteranos (m/z 217) das misturas sintéticas, variando-se a fração do aditivo UNIVIS nas misturas: a) $f=0,0131$, b) $f=0,0247$, c) $f=0,0501$, d) $f=0,1103$	104
Figura 4.2.3.7 – Razões entre terpanos obtidas dos fragmentogramas de massas das misturas sintéticas de UNIVIS + óleo de referência.....	106

Figura 4.2.3.8 – Razões entre esteranos obtidas dos fragmentogramas de massas das misturas sintéticas de UNIVIS + óleo de referência.....	106
Figura 4.2.4.1 - $\delta^{13}\text{C}$ medido das misturas sintéticas, em função da fração de óleo nas misturas.....	111
Figura 4.2.4.2 - $\delta^{13}\text{C}$ calculado das misturas sintéticas, em função da fração de óleo nas misturas.....	111
Figura 4.2.4.3 – Diferença entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ da misturas calculados e medidos ($\delta^{13}\text{C}$ calculado-medido), em função da fração de óleo nas misturas, indicadas pelas setas. Observe a linearidade de $\delta^{13}\text{C}$ versus quantidade de óleo na mistura para o caso das misturas com “ <i>n</i> -parafinas”.....	113
Figura 4.2.4.4 – Coeficientes de determinação (R^2) entre $\delta^{13}\text{C}$ calculados e medidos da misturas, em função da fração de óleo nas misturas óleo + <i>n</i> -parafinas.....	113
Figura 4.2.4.5 – Coeficientes de entre $\delta^{13}\text{C}$ calculados e medidos da misturas, em função da fração de óleo nas misturas óleo + UNIVIS.....	114
Figura 4.2.5.1 – Variações isotópicas de carbono da fração de <i>n</i> -alcanos do óleo de referência e das misturas sintéticas (óleo de referência + aditivo “ <i>n</i> -parafinas”)...	120
Figura 4.2.5.2 – Variações isotópicas de carbono da fração de <i>n</i> -alcanos do óleo de referência e das misturas sintéticas (óleo de referência + aditivo UNIVIS).....	120
Figura 4.2.5.3 - Composição isotópica de carbono em <i>n</i> -alcanos, versus fração de <i>n</i> -parafinas, nas misturas sintéticas óleo de referência + <i>n</i> -parafinas.....	121
Figura 4.2.5.4 - Composição isotópica de carbono em <i>n</i> -alcanos, versus fração de UNIVIS, nas misturas sintéticas óleo de referência + UNIVIS.....	122
Figura 4.2.6.1 - Espectro infravermelho do óleo de referência.....	125
Figura 4.2.6.2 - Espectro infravermelho do UNIVIS.....	125
Figura 4.2.6.3 - Espectro infravermelho do solvente destilado do UNIVIS.....	127
Figura 4.2.6.4 - Espectro infravermelho do resíduo de destilação do UNIVIS.....	127
Figura 4.2.6.5 - Cromatograma total de íons do solvente destilado do UNIVIS.....	129
Figura 4.2.6.6 - Espectro de massas do composto 1 (metil éster do ácido metacrílico).....	129
Figura 4.2.6.7 - Espectro de massas do composto 2 (dodecil éster do ácido metacrílico).....	129
Figura 4.2.6.8 - Espectro de massas do composto 3 (tetradecil éster do ácido metacrílico).....	129

Figura 4.2.6.9 - Fragmentograma de massas em m/z 43 corespontente às <i>iso</i> - e <i>n</i> - parafinas.....	130
Figura 4.2.6.10 - Fragmentograma de massas em m/z 93 correspondente aos hidrocarbonetos trinaftênicos.....	130

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.5.1 – Classificação dos fluidos de perfuração de acordo com o componente principal constituindo a fase contínua. (Adaptado de GRAY, DARLEY e ROGERS, 1980, capítulo1).....	7
Tabela 1.6.1 - Funções desempenhadas pelos aditivos nas lamas de perfuração (De acordo com as descrições adotadas pelo <i>American Petroleum Institute -API</i> e o <i>International Association of Drilling Contractors -IADC</i>) (Modificado de http://www.worldoil.com/TechTablesFluids_Desc.asp).....	10
Tabela 3.3.7.1 - Espectro eletromagnético (Modificado de ALLINGER <i>et al</i> , 1978).....	34
Tabela 4.1.1– Resumo de algumas informações geoquímicas obtidas através de análises de (CL, CG, CG/EM e $\delta^{13}C$) do óleo de referência e dos aditivos “ <i>n</i> -parafinas” e UNIVIS.....	44
Tabela 4.2.1.1 – Valores das razões com <i>n</i> -C ₁₄ variando-se a fração de aditivo <i>n</i> -parafinas nas misturas.....	49
Tabela 4.2.1.2 – Valores das razões com <i>n</i> -C ₁₅ variando-se a fração de aditivo <i>n</i> -parafinas nas misturas.....	50
Tabela 4.2.1.3 – Coeficientes das retas (<i>a</i> e <i>b</i>) e correlações de Pearson (<i>r</i>), obtidos das regressões lineares para as razões de <i>n</i> -alcanos com <i>n</i> -C ₁₄	55
Tabela 4.2.1.4 – Coeficientes das retas (<i>a</i> e <i>b</i>) e correlações de Pearson (<i>r</i>), obtidos das regressões lineares para as razões de <i>n</i> -alcanos com <i>n</i> -C ₁₅	55
Tabela 4.2.1.5 - Coeficientes de determinação (r^2) entre as frações de <i>n</i> -parafinas medidas e calculadas usando as razões com <i>n</i> -C ₁₄ e <i>n</i> -C ₁₅	60
Tabela 4.2.1.6 – Valores das razões entre picos variando-se a fração de UNIVIS nas misturas sintéticas.....	63
Tabela 4.2.2.1 – Resultados de estatística descritiva das variáveis selecionadas (razões com <i>n</i> -C ₁₄ e fração de <i>n</i> -parafinas nas misturas).....	68
Tabela 4.2.2.2 – Resultados de estatística descritiva das variáveis selecionadas (razões com <i>n</i> -C ₁₅ e fração de <i>n</i> -parafinas nas misturas).....	69
Tabela 4.2.2.3 – Coeficientes de correlação de Pearson (<i>r</i>) entre as variáveis analisadas (fração de <i>n</i> -parafinas nas misturas e razões com <i>n</i> -C ₁₄).....	75

Tabela 4.2.2.4 – Coeficientes de correlação de Pearson (r) entre as variáveis analisadas (fração de n -parafinas nas misturas e razões com n -C ₁₅).....	76
Tabela 4.2.3.1- Valores das razões terpanos de acordo com a fração de aditivo “ n -parafinas” (f) nas misturas sintéticas.....	99
Tabela 4.2.3.2- Valores das razões esteranos de acordo com a fração de aditivo “ n -parafinas” (f) nas misturas sintéticas.....	99
Tabela 4.2.3.3- Valores das razões terpanos de acordo com a fração (f) de aditivo UNIVIS nas misturas sintéticas.....	105
Tabela 4.2.3.4- Valores das razões esteranos de acordo com a fração (f) de aditivo UNIVIS nas misturas sintéticas.....	105
Tabela 4.2.4.1 – Razões isotópicas de carbono das misturas sintéticas medidos ($\delta^{13}\text{C}$ medido) e calculados ($\delta^{13}\text{C}$ calculado), variando-se a fração de n -parafinas nas misturas.....	110
Tabela 4.2.4.2 – Razões isotópicas de carbono das misturas sintéticas medidos ($\delta^{13}\text{C}$ medido) e calculados ($\delta^{13}\text{C}$ calculado), variando-se a fração de UNIVIS nas misturas.....	110
Tabela 4.2.5.1 – Valores das razões isotópicas dos n -alcanos das misturas sintéticas com “ n -parafinas” e do óleo de referência.....	117
Tabela 4.2.5.2 - Valores das razões isotópicas dos n -alcanos das misturas sintéticas com UNIVIS e do óleo de referência.....	118

I) INTRODUÇÃO

1.1 – Apresentação do trabalho

Este trabalho será apresentado em seis capítulos. O primeiro capítulo introduz o trabalho, situando o leitor na motivação e apresenta a definição de fluidos de perfuração e ainda, contém um breve histórico de sua utilização, a classificação destes fluidos, e os principais tipos de aditivos utilizados em fluidos de perfuração. Neste capítulo também é apresentado o caminho percorrido pelo fluido de perfuração dentro do poço, assim como os mecanismos de contaminação das amostras geoquímicas pela lama de perfuração e as principais propriedades afetadas por essa contaminação. Ao final deste capítulo são apresentados alguns exemplos de contaminação detectados em casos reais durante a perfuração de poços. No capítulo 2 são apresentados os principais objetivos deste trabalho.

O capítulo três descreve as amostras utilizadas neste estudo e descreve as técnicas analíticas empregadas. No capítulo 4 são apresentados os resultados e discussões das caracterizações geoquímicas dos aditivos e do óleo de referência, assim como os métodos propostos para a quantificação da influência dos aditivos nos óleos. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões deste trabalho e por fim no capítulo 6 são apresentadas as sugestões para trabalhos posteriores.

1.2 – Motivação

Nos últimos anos houve um grande desenvolvimento na pesquisa e produção de diferentes tipos de aditivos de lama de perfuração. Tais aditivos são desenvolvidos para desempenharem diferentes funções durante a perfuração de poços de petróleo, como por exemplo manter as condições de estabilidade e segurança (*World Oil*, 2002). Entretanto, alguns aditivos contém compostos com afinidades químicas similares àqueles encontrados nos óleos, incluindo olefinas e parafinas, que comumente interagem entre si e co-eluem, como já foi observado por BARNARD *et al.* (2001).

Em poços perfurados utilizando tais aditivos, as propriedades geoquímicas dos indícios de óleos podem ser significativamente alteradas tornando-se difícil reconhecer a assinatura original do óleo. Se a razão óleo/contaminante é muito baixa, as propriedades PVT, análises petrofísicas e especialmente as assinaturas geoquímicas em amostras de rocha e de fluido, obtidas através de COT (carbono orgânico total), pirólise Rock–Eval e cromatografia gasosa, podem ser seriamente alteradas, conforme descrito por VAN GRAAS *et al.* (1997).

Portanto, a motivação deste trabalho, consiste em identificar a ocorrência da contaminação em óleos causada pelos aditivos de lama de perfuração, e a partir daí, tentar separar a “assinatura” do contaminante da ocorrência do óleo, para obter informações geoquímicas precisas das amostras estudadas.

Assim, torna-se imprescindível reconhecer a ocorrência da contaminação e determinar se a extensão da mesma é significativa o bastante para alterar a interpretação dos dados geoquímicos. Deste modo, os resultados dessa pesquisa poderão contribuir de modo significativo para um reconhecimento mais efetivo da influência dos aditivos de lama de perfuração na assinatura geoquímica de óleos. Com isso, pretende-se obter uma avaliação mais precisa dos indícios de óleo, e portanto, subsidiar um diagnóstico mais conclusivo dos blocos em exploração.

1.3- Fluidos de perfuração

Os fluidos de perfuração são de uma maneira geral, sistemas multifásicos, que podem conter água, material orgânico, sais dissolvidos e sólidos em suspensão nas mais diversas proporções. Esses fluidos são indispensáveis durante as atividades de perfuração de um poço, pois desempenham uma série de funções essenciais (DRILLING, 1997), destacando-se:

- resfriar e lubrificar a broca e o tubo de perfuração para evitar a corrosão;
- auxiliar a suspensão do cascalho (*drill cuttings*¹) gerado durante a perfuração;
- controlar as pressões das formações perfuradas;
- exercer pressão sobre as paredes do poço para estabilizá-lo, evitando o desmoronamento;
- formar uma torta de filtração² que sele poros e outras aberturas nas formações penetradas pela lama;

Para satisfazer essas exigências, o fluido de perfuração deve possuir propriedades físico-químicas que possam ser cuidadosamente controladas, para se ajustarem a uma grande variedade de condições em subsuperfície.

¹ Fragmentos de rocha deslocados pela broca e carreados para a superfície na lama de perfuração. São também denominados de *amostras de calha*. Essas amostras de calha quando estão lavadas e secas, são analisadas pelos geólogos para obter informações sobre as formações perfuradas.

² Também denominada *mud cake*, é o resíduo pastoso proveniente do material em suspensão presente no fluido de perfuração, que é depositado sobre as paredes permeáveis das formações. A torta de filtração, além de auxiliar na sustentação das paredes do poço, deve minimizar a invasão do filtrado da lama dentro das formações, para evitar dano aos fluidos que possam estar aí presentes.

1.4- Histórico

Inicialmente, um fluido de perfuração foi definido como um material empregado para ajudar a ação de ferramentas de corte, portanto, o seu uso é anterior ao surgimento da indústria do petróleo.

Segundo BRANTLY (1971), a água foi o primeiro fluido de perfuração a ser utilizado, pois no início do terceiro milênio a.C. no Egito, poços de 20 pés de profundidade foram perfurados em minas por brocas rotatórias controladas manualmente, e a água foi utilizada para remoção de *cuttings* nestes poços. De acordo com Confúcio (600 a.C.), poços foram perfurados na China com salmoura durante o início da dinastia Chou (1122-250 a.C.). Muitos poços de algumas centenas de pés de profundidade, foram perfurados perto da borda do Tibet por salmoura, gás e água. A água foi adicionada a estes poços para ajudar amolecer as rochas e a ajudar na remoção dos *cuttings* (BRANTLY, 1971, PENNINGTON 1949).

A partir da metade do século XIX, começou-se a pensar na lama de perfuração como um auxiliar para remover os *cuttings* gerados, através de sua circulação dentro do poço. BEART na Inglaterra em 1844 e FAUVELLE na França em 1846, independentemente apresentaram um método de perfuração por meio de barras para perfurar girando dentro da cavidade (*rotating hollow drill rods*), ao mesmo tempo que bombeava água através dessas barras para carrear as partículas perfuradas para a superfície. Este método foi consolidado em 1866 por SWEENEY, com um equipamento de perfuração rotatória, denominado “*stone drill*” mostrado na figura 1.4.1, que se mostrou semelhante em muitos aspectos aos equipamentos utilizados atualmente.

Neste mesmo período, iniciou-se a adição de material com propriedades de plasticidade e maleabilidade (como argila, farelo de milho e cimento) para atribuir ao fluido uma nova função: revestir as paredes do poço para estabilizá-lo e reduzir a tendência ao desmoronamento. O desenvolvimento desta nova função, implicou diretamente no controle da pressão, principalmente em poços contendo gás, desenvolvendo-se a utilização de um tipo de lama “carregada” (*laden mud*), (LEWIS e McMURRAY, 1916, POLLARD e HEGGEM, 1913, HARTH, 1935), que selava mais efetivamente as formações perfuradas em decorrência do aumento de sua densidade, inicialmente com o acréscimo de óxidos metálicos de ferro (Fe_2O_3), e a partir de 1922 com a popularização do uso de barita (BaCO_3) (STROUD, 1925).



Figura 1.4.1 – Perfuração rotatória de Sweeney em 1866. (Reproduzido de GRAY, DARLEY e ROGERS, 1980, capítulo 2).

A partir daí, acentuou-se a pesquisa para o aprimoramento da performance dos materiais já conhecidos a serem adicionados ao fluido, com o desenvolvimento de outros sistemas para aumentar a densidade (POLLARD e HEGGEM, 1913), agentes para tornar a lama mais “fina” (*thinners*) (PARSONS, 1931), para modificar a sua viscosidade e sistemas contendo sal e argilas para modificar as características da torta de filtração formada (GRAY, FOSTER e CHAPMAN, 1942).

As características dos materiais contidos nos fluidos de perfuração foram sendo aperfeiçoadas para se adequar a situações cada vez mais específicas. Foram desenvolvidos fluidos apropriados para a prevenir o inchamento e desintegração durante a perfuração de folhelhos (DOHERTY, GILL e PARSONS, 1931), fluidos com alto pH devido à elevada concentração de óxido de cálcio (*lime muds*), lamas contendo polímeros para impedir a dispersão dos *cuttings* gerados durante a perfuração de folhelhos, e auxiliar a limpeza do poço devido à formação de um filme protetor na superfície do poço e dos *cuttings* (LUMMUS e FIELD, 1968)

Grande parte do desenvolvimento das lamas de perfuração a base de água, foi impulsionada principalmente para satisfazer condições de estabilidade e pressão do poço e remoção de *cuttings*, entretanto a complexidade das condições de perfuração possibilitaram que os fluidos a base de óleo, tivessem um grande impulso devido a suas vantagem em vários aspectos em relação aos fluidos a base de água.

Os fluidos a base de óleo se desenvolveram paralelamente aos fluidos a base de água, e buscavam principalmente superar algumas deficiências decorrentes da utilização dos últimos como: interferência no fluxo de óleo e gás através dos poros da rocha, aumento da desintegração e dispersão das argilas na lama e contribuição para o aumento da corrosão da broca devido à presença de ferro na maior parte das formulações

A partir de 1920 iniciou-se o uso de fluidos a base de óleo para as operações de completação³ de poços (SWAN, 1923), sendo esta a sua principal aplicação até 1950. A sua utilização se mostrou adequada sob condições de temperatura extrema, altas pressões e com a presença de gases corrosivos (GRAY e TSCHIRLEY, 1975) e na perfuração de folhelhos sensíveis à água através do controle da salinidade da lama. Problemas relacionados ao emperramento do tubo de perfuração, seu torque excessivo e arraste durante a perfuração de poços inclinados foram minimizados. Desde o início do seu emprego até os dias atuais, a tecnologia dos fluidos de perfuração à base de óleo, avançou desde o uso de exclusivamente óleo cru, até o uso de composições multifuncionais em função da diversidade de situações durante a perfuração de um poço.

Em oposição a estes aspectos favoráveis, o alto custo inicial e as extremas precauções muitas vezes requeridas no descarte para evitar a poluição das áreas vizinhas durante o seu uso, foram questões consideradas no uso de lamas à base de óleo para aplicações específicas (*Registry of toxic Effects of Chemical Substances*, 1978).

O primeiro registro do uso de gás comprimido para remover *cuttings*, de um poço, consta de 1866 em uma patente citada por P. Sweeney, embora provavelmente ar tenha sido usado anteriormente em outras perfurações.

O propósito original para o uso de fluidos a base de gás, foi evitar a perda de água que resultava em dano para as zonas produtivas (SUFALL, 1960), sendo um benefício secundário, a sua velocidade de perfuração mais rápida em áreas contendo rochas mais duras. Esse aumento na velocidade, ocorreu pelo fato da redução da pressão no poço com o uso de espumas e espumas compactas, contribuindo amplamente para evitar a perda de circulação da broca no poço e problemas relacionados à remoção de *cuttings* (HOOK, COOPER e PAYNE, 1977).

³ Operação que consiste em revestir as paredes do poço para auxiliar na sua sustentação, e permitir o fluxo controlado dos fluidos presentes dentro das formações, para o tubo de perfuração.

1.5 - Classificação dos fluidos de perfuração

Os fluidos de perfuração são comumente classificados de acordo com o componente principal que constitui a fase contínua. Esses componentes podem ser: gás, água ou óleo. A classificação geral pode ser vista na Tabela 1.5.1.

Os fluidos a base de gás incluem aqueles nos quais o gás é a fase contínua (gás seco), e aqueles onde o gás é a fase descontínua como em espumas e espumas compactas.

Quando o componente principal da fase contínua é um líquido, o termo lama é aplicado à mistura formada pelos sólidos suspensos no líquido. Nesse caso as lamas ficam subdivididas em lamas à base de água (*water based mud - WBM*) e lamas à base de óleo (*oil based mud-OBM*). A presença de ambos os líquidos (óleo e água) juntos resulta em uma emulsão, formada através de agitação e da presença de um emulsificante adequado. A natureza química do agente emulsificante determina se o óleo está emulsificado na água (lama de emulsão de óleo - *oil emulsion mud*) ou se a água está emulsificada no óleo (emulsão invertida - *invert emulsion*).

Tabela 1.5.1 – Classificação dos fluidos de perfuração de acordo com o componente principal constituindo a fase contínua. (Adaptado de GRAY, DARLEY e ROGERS, 1980, capítulo 1)

Gás	Água	Óleo
<i>Gás Seco</i> : ar, gás natural, gás de exaustão, gás de combustão.	<i>Água doce</i> <i>Solução</i> : verdadeira ⁶ e coloidal ⁷	<i>Óleo</i> : diesel ou cru <i>Lama de óleo</i> : uma lama de perfuração estável a base de óleo contem:
<i>Mistura</i> ⁴ : gotículas de água ou lama carregadas na corrente de ar.	Sólidos em solução com água incluem: 1.Sais como cloreto de sódio, cloreto de cálcio 2.Surfactantes como detergentes, floculantes, colóides orgânicos 3.Colóides orgânicos como, polímeros acrílicos e de celulose	1-Agentes emulsificantes 2-Agentes em suspensão 3-Agentes para controlar a filtração
<i>Espuma</i> : bolhas de ar circundadas por um filme de água contendo um surfactante ⁵ estabilizante da espuma.	<i>Emulsão</i> ⁸ : um líquido mantido em pequenas gotículas na água por um agente emulsificante, como óleo diesel e um filme estabilizante de surfactante.	Contém <i>cuttings</i> das formações perfuradas Pode conter barita para aumentar a densidade

⁴ Mistura – é formada pela agitação de sólidos ou líquidos juntos.

Nas **lamas a base de água** o componente dominante é a água, que pode ser utilizada isoladamente (água fresca) ou estar parcialmente ou inteiramente saturada com uma série de aditivos que consistem em substâncias dissolvidas como sais, ácidos, álcalis, álcoois ou polímeros e também substâncias em suspensão como argila, barita (sal insolúvel de BaCO_3) e *cuttings*.

Alguns exemplos de lamas a base de água são: água doce, água do mar, lamas de argila bentonítica, várias salmouras de sulfato de cálcio hidratado (*gypsum mud*), de óxido de cálcio (*lime mud*), de silicato, de lignosulfonato, de poliácrlato, de carboximetilcelulose, da goma do sal do ácido xantânico (*xanthum gum mud*) (*World Oil*, 2002).

Esse tipo de lama é utilizado principalmente na perfuração das partes mais rasas de reservatórios profundos, em formações submetidas a pressões normais ou menores do que a pressão normal, em formações com baixa permeabilidade à água e também em folhelhos pouco sensíveis à água.

Nas **lamas a base de óleo** a fase contínua é constituída por óleo, que pode ser de diferentes tipos como:

- óleo cru;
- óleo mineral (fração de hidrocarbonetos saturados de C_{12} a C_{18} contendo baixas quantidades de aromáticos);
- diesel (fração de petróleo destilado, contendo uma mistura não específica de parafinas, olefinas e aromáticos);

Os sistemas mais comuns de lamas a base de óleo podem conter como aditivos: agentes para aumentar a viscosidade e a densidade, umidificantes, surfactantes e emulsificadores (*World Oil*, 2002).

Esse tipo de lama é utilizado para perfurações onde a estabilidade e inibição do inchamento de folhelhos são necessários, tais como em seções profundas de poços submetidos a altas pressões, poços submetidos a altas temperaturas e em casos onde o

⁵ Surfactante significa um agente ativante de superfície (tensoativo). Um surfactante é um composto orgânico cuja estrutura molecular é formada por dois grupamentos distintos, que apresentam tendências opostas de solubilidade (hidrofílico e hidrofóbico) e cujo efeito ocorre na interface entre duas fases. São utilizados em fluidos de perfuração normalmente como: emulsificadores, espumantes, agentes umidificantes, detergentes, lubrificantes e inibidores de corrosão.

⁶ Solução verdadeira – é formada quando um material sólido está dissolvido em um líquido. Ao contrário das misturas, os materiais componentes destas soluções não podem ser vistos sob microscópio.

⁷ Solução coloidal – é uma suspensão de partículas sólidas finamente divididas em um líquido. Não podem ser identificadas a olho nu, somente com o uso de um microscópio.

⁸ Emulsão – é uma solução coloidal de um fluido em outro (pode ser líquida ou sólida).

poço é perfurado em um ângulo (perfuração direcional) onde existe um aumento da probabilidade do tubo de perfuração ficar preso nas formações.

Se comparadas com as lamas a base de água, as baseadas em óleo são mais caras e possuem efeitos ambientais mais negativos, principalmente no caso dos óleos diesel e mineral, que são considerados tóxicos (WILLS, 2000).

As **lamas a base de óleo sintético** podem ser consideradas como uma classe especial das lamas a base de óleo, onde a fase contínua é constituída de substâncias oleosas produzidas através de reações químicas específicas ou purificadas a partir de uma fração de petróleo. Os tipos de fluidos que se incluem na primeira categoria são os ésteres, éteres, poliglicóis e na segunda uma mistura de C₁₄-C₁₆ ? -olefinas lineares.

Do ponto de vista do desempenho, podem ser considerados como similares aos apresentados pelas lamas a base de óleo, além de terem a vantagem de causarem um menor impacto ambiental uma vez que são menos tóxicas e mais biodegradáveis (Exploring for offshore oil and gas, 2001, SYNTHETIC, 2003).

Os **fluidos a base de gás**, incluem três categorias básicas: ar, “névoa”, espuma e gás. Cada categoria básica, desempenha uma função específica durante a perfuração (*World Oil*, 2002).

- Perfuração com ar seco envolve a injeção de ar ou gás no poço, a taxas capazes de alcançar a velocidade anular que removerá os *cuttings*.

- Perfuração com “névoa”, envolve a injeção de um agente espumante na corrente de ar, que se mistura com a água produzida e carrega os *cuttings*, permitindo que os sólidos sejam removidos.

- Espumas usam surfactantes e possivelmente argilas ou polímeros para formar uma espuma com alta capacidade de carreamento.

1.6 - Aditivos de lamas de perfuração

Os aditivos são substâncias químicas que quando adicionadas a lama, conferem à ela propriedades especiais, requeridas durante as atividades de perfuração. Esses aditivos podem desempenhar uma série de funções na lama de perfuração como mostradas na Tabela 1.6.1.

Atualmente, encontram-se disponíveis no mercado uma variedade de aditivos, que possuem diferentes funções, em decorrência da variedade de situações encontradas durante a perfuração de poços (*World oil*, 2002).

Tabela 1.6.1 - Funções desempenhadas pelos aditivos nas lamas de perfuração (De acordo com as descrições adotadas pelo *American Petroleum Institute -API* e o *International Association of Drilling Contractors -IADC*) (Modificado de http://www.worldoil.com/TechTablesFluids_Desc.asp)

Função	Ação	Tipo de aditivo
Surfactantes (agentes ativantes de superfície)	Reduzir a tensão interfacial (força de contração devido a diferenças físico-químicas entre as superfícies em contato (água/óleo, água/sólidos, água/ar. etc.),	Dependendo das superfícies envolvidas os aditivos podem agir como: emulsificantes ou de-emulsificantes, floculantes ou defloculantes e umidificantes.
Emulsificantes (tensoativos)	Criar uma mistura heterogênea (emulsão) de dois fluidos insolúveis. Dependendo do aditivo usado a emulsão pode ser catiônica (carga positiva), aniônica (carga negativa) ou não aniônica (neutra).	Ácidos graxos e aminas em lamas a base de óleo e sabões e ácidos orgânicos em lamas a base de água
Floculantes	Promover o agrupamento das partículas coloidais em suspensão formando flocos e com isso aumentar a viscosidade, para melhorar a limpeza do poço.	Salmouras, cal hidratada, sulfato de cálcio hidratado, polímeros a base de acrilamida e tetrafosfato
Dispersantes ou defloculantes	Reduzir a atração (floculação) entre as partículas de argila, e com isso diminuir a viscosidade e a percentagem de sólidos na lama, diminuindo extensão de formação de gel e melhorando a capacidade de bombeamento da lama.	Vários polifosfatos, lignita, materiais lignosulfonatos.

Função	Ação	Tipo de aditivo
Lubrificantes	Reduzir o coeficiente de fricção dos fluidos de perfuração com o decréscimo do arraste.	Óleos, líquidos sintéticos, grafite, surfactantes, glicóis e glicerina
Inibidores do inchamento de folhelhos	Reduzir a hidratação de folhelhos para prevenir o alargamento excessivo do poço e o levantamento ou desabamento enquanto folhelhos sensíveis à água estão sendo perfurados.	Fontes de cálcio solúvel e potássio, assim como sais orgânicos.
Agentes estabilizadores de temperatura	Aumentar a estabilidade reológica e de filtração de fluidos de perfuração expostos a altas temperaturas.	Polímeros acrílicos, polímeros sulfonados e copolímeros,
Redutores do filtrado	Diminuir a perda do fluido, uma medida da tendência da fase líquida da lama de perfuração da passar através da torta de filtração dentro da formação.	Argilas de bentonita e lignita, CMC (carboximetil celulose), poliacrilato e goma pré-gelatinizada
Controle do pH	Controlar o grau de acidez ou alcalinidade do fluido.	Soda cáustica, cal, bicarbonato de sódio e outros ácidos comuns
Bactericida	Prevenir a degradação bacteriana de aditivos orgânicos como amido e goma xanthan.	-
Redutores de cálcio	Reduzir o cálcio na água do mar, tratar a contaminação por cimento e sobrepor os efeitos de contaminação da anidrita e <i>gypsum</i> , ambas formas do sulfato de cálcio.	Soda cáustica, bicarbonato de sódio
Inibidores de corrosão	Controlar o pH para impedir a corrosão da broca, através da neutralização de gases ácidos de risco.	Produtos químicos a base de amina e fosfato
Viscosificadores	Aumentar a viscosidade para melhorar a limpeza do poço e suspensão de sólidos.	Bentonita, Carboximetilcelulose, argilas de atapulgita
Espessantes (Materiais que adicionam peso)	Controlar as pressões de formação, por possuírem alta gravidade específica (densidade).	Barita, compostos de chumbo, óxidos de ferro, carbonatos de cálcio e compostos similares possuindo alta densidade
Agentes para desobstrução do tubo de perfuração (pipe-freeing agents)	Reduzir a fricção e aumentar a lubrificação em áreas onde o tubo de perfuração está mais sujeito a emperrar	Detergentes, sabões, óleos, surfactantes.

1.7. Sistema de circulação do fluido de perfuração em um poço

Durante a perfuração, um fluxo contínuo de lama de perfuração circula dentro do poço para mover os *drill cuttings* para fora da broca e do poço.

O fluido de perfuração é bombeado para a parte inferior do poço através do tubo de perfuração (*drill pipe*) sendo injetado através de bocais presentes na broca de perfuração com grande velocidade e pressão. Os jatos de fluido erguem os *drill cuttings* do fundo do poço e para longe da broca. A lama de perfuração circula através do espaço entre o tubo de perfuração e o revestimento do poço (*casing*), chamado anular de perfuração (*annulus*). (Figura 1.7.1)

Na superfície, os *drill cuttings*, argila, areia e os gases presentes são removidos do fluido de perfuração, antes de retornar ao poço. Os processos de separação dos sólidos do fluido incluem a passagem por uma grade vibrante chamada *shale shaker* onde os cascalho mais grosseiro é removido da lama, em seguida por um *degasser* onde os gases presentes na lama são removidos e depois por um *desander* e um *desilter* onde as partículas mais finas de areia e argila são removidas, e posteriormente passam também por centrífugas para completar a separação. Após todo este processo de purificação da lama, ela segue para um compartimento denominado *mud mixing* onde são adicionados os aditivos para restaurar as suas propriedades, antes de ser bombeado novamente para dentro do tubo de perfuração e recomeçar o ciclo.

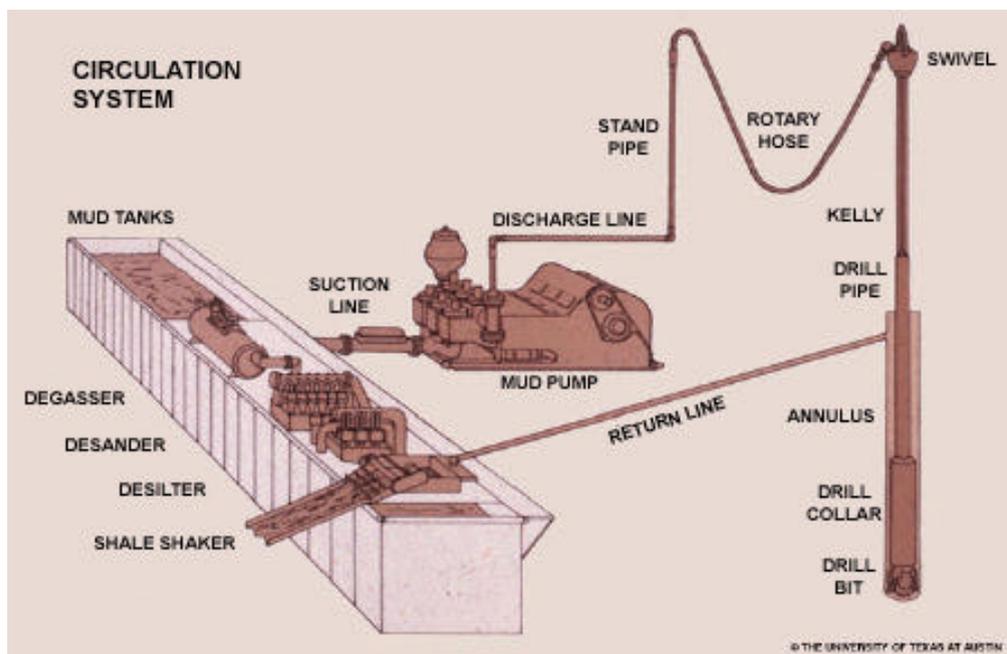


Figura 1.7.1 – Esquema geral do sistema de circulação de um fluido de perfuração. (Reproduzido de http://www.osha.gov/SLTC/etools/oilandgas/drilling/mud_system.htm)

1.8 - Contaminação das amostras geoquímicas pela lama de perfuração

Alguns aditivos presentes em lamas de perfuração, podem atuar como contaminantes afetando a qualidade das amostras geológicas e com isso comprometer a sua interpretação (BARNARD *et. al.*, 2001).

A contaminação pode ocorrer em uma extensão variável, dependendo da natureza da amostra e das condições de perfuração. Os principais mecanismos de contaminação das amostras geológicas pela lama de perfuração, incluem:

- invasão das camadas exteriores dos sedimentos por ação capilar; Isso ocorre porque durante a perfuração de um poço, a pressão hidrostática da coluna de lama deve ser maior do que a pressão dos fluidos nos poros da formação, para impedir que estes fluidos penetrem no poço e conseqüentemente, a lama tende a invadir as formações permeáveis. Durante este processo, os sólidos em suspensão na lama aderem às paredes do poço formando uma torta de filtração com permeabilidade tão baixa quanto possível, através do qual somente o filtrado da lama pode atravessar. Desta maneira, quanto menor for a permeabilidade da torta de filtração, menos filtrado de lama penetra nas formações e portanto menor é o dano (contaminação) causado aos fluidos presentes nas formações, pela percolação do filtrado (GRAY, DARLEY e ROGERS, 1980, capítulo 6). A figura 1.8.1 mostra as zonas nas formações afetadas pela penetração do filtrado da lama .
- introdução dentro de fraturas presentes em testemunhos ou testemunhos laterais (*sidewall* cores); Nesse caso a contaminação também se dar por ação capilar durante a obtenção do testemunho. A figura 1.8.2, mostra uma seção de um testemunho fraturado e recoberto por uma lama de perfuração à base de óleo.

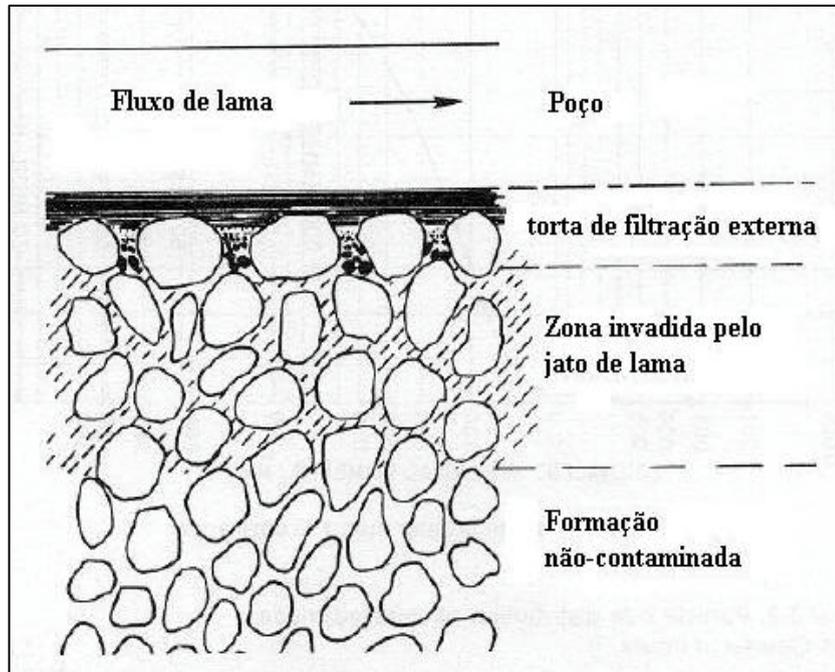


Figura 1.8.1- Diagrama mostrando as zonas permeáveis de uma formação invadidas pela lama de perfuração. (Modificado GRAY, DARLEY e ROGERS, 1980, capítulo 6)



Figura 1.8.2 – Testemunho fraturado e recoberto de lama de perfuração a base de óleo. (Reproduzido de www.geotechnical-services.com.au/Contamination.htm)

1.9 - Propriedades afetadas pela contaminação por lamas de perfuração

Em geral, os problemas relacionados a qualidade dos dados devido a componentes presentes na lama de perfuração, são maiores no campo da geoquímica orgânica e já foram descritos anteriormente (VAN GRAAS *et al.*, 1997).

Dentre os principais tipos de informações geoquímicas que podem ser afetadas destacam-se:

- **Potencial gerador de hidrocarbonetos, tipo de matéria orgânica da fonte e maturidade térmica:** as lamas a base de óleo aparecem como interferentes em análises de determinação de carbono orgânico total (COT), pirólise Rock-Eval e análises cromatográficas.
- **Tipo e maturidade térmica de amostras de óleo e gás:** dependendo do tipo de amostragem utilizada, a lama de perfuração não oferece nenhum risco de contaminação, mas para o caso de amostras obtidas através de testes de formação (*drillstem test*⁸), ou no caso de amostragem *wireline*⁹, normalmente pode ocorrer contaminação com o uso de lamas a base de óleo (FADNES *et al.*, 2001).
- **Tipo e maturidade de extratos de testemunho:** nesse caso a contaminação pode ocorrer *in situ*, com a lama de perfuração se misturando ao indício de óleo contido no testemunho ou até mesmo deslocando completamente esse óleo, sendo a interferência maior no caso de lamas a base de óleo.

Informações relacionadas às propriedades PVT (pressão, volume e temperatura) de fluidos como: pressão no ponto de bolha, razão gás-óleo (RGO), grau API, determinação do contato entre fluidos podem ser até mesmo falseadas se razão fluido de perfuração/óleo for elevada, comprometendo assim toda a avaliação e desenvolvimento do reservatório.

⁸ Também denominado *teste de formação*. Consiste no isolamento por tempo determinado da área de interesse no reservatório, para a produção dos fluidos presentes (óleo, gás, água), com a finalidade de determinar a capacidade produtiva, pressão, permeabilidade e outras propriedades do reservatório.

⁹ Termo geral aplicado a ferramentas formadas por cabos de aço que podem estar conectados a recipientes próprios utilizados para amostragem de fluidos do reservatório, conservando as suas propriedades em subsuperfície.

1.10 - Exemplos de contaminação detectados em casos reais

A seguir, serão apresentados alguns exemplos da influência de aditivos de lama de perfuração sobre as propriedades geoquímicas de óleos.

No primeiro caso, um indício de óleo apresentou um aumento anormal dos *n*-alcanos *n*-C₁₄ e *n*-C₁₅ em relação aos demais homólogos (Figura 1.10.1). Essa característica cromatográfica não é usualmente encontrada em óleos e extratos orgânicos, o que indica uma provável contaminação. Ao observar-se o perfil cromatográfico do aditivo “*n*-parafinas” que foi colocado na lama de perfuração do poço, verificou-se que o mesmo era composto principalmente por *n*-alcanos (*n*-C₁₄ e *n*-C₁₅), com menores proporções relativas de *n*-C₁₆ (Figura 1.10.2). Essa composição cromatográfica específica indicou que a influência (contaminação) do óleo por este aditivo de lama foi muito significativa.

No segundo caso, o óleo amostrado provém de uma província petrolífera que apresenta hidrocarbonetos com elevados níveis de evolução térmica, como pode ser observado no perfil cromatográfico da figura 1.10.3. Este perfil é representado por uma maior abundância relativa de compostos de baixo peso molecular (<*n*-C₁₂). Portanto, nesse óleo encontram-se quantidades ínfimas de biomarcadores (esteranos e hopanóides) pois eles apresentam menor estabilidade química comparando-se com *n*- e *iso*-parafinas. No anexo 1 estão mostrados os nomes, estruturas e abreviaturas de alguns biomarcadores comumente observados nos óleos.

Entretanto, outro óleo coletado em uma área próxima daquele da figura 1.10.3, apresentou um enriquecimento relativo em parafinas de maior peso molecular (>*n*-C₁₅) (Figura 1.10.4). Considerando-se que esse óleo possui uma assinatura de biomarcadores diagnóstica de uma fração de óleo refinado (elevada fração tricíclicos/pentacíclicos) (Figura 1.10.5), foi possível inferir uma contaminação deste óleo cru por diesel (FREITAS e CERQUEIRA, 2001).

A contaminação de óleo alóctone pode ocorrer também durante a perfuração de poços para produção de água. Esses casos podem ser bastante comuns, uma vez que essas perfurações são feitas utilizando-se equipamentos rústicos, pessoas com menor qualificação profissional e maiores descuidos. Um exemplo desse tipo foi reportado por SANTOS NETO e CONCHA (1991) na Bacia do Paraná. Na região de Americana (SP), o equipamento para perfuração de um poço de água apresentou vazamento de óleo no sistema hidráulico e de graxas utilizadas para a limpeza de ferramentas. A

caracterização geoquímica desses contaminantes de origem alóctone, evitou interpretações errôneas sobre a potencialidade petrolífera naquela área.

No terceiro caso de contaminação, apresentado na figura 1.10.6, o óleo amostrado mostra uma nítida contaminação na região dos *n*-alcanos entre *n*-C₁₄ a *n*-C₁₉. Esta contaminação é causada pelo aditivo de lama DRILL-XT, que apresenta uma composição caracterizada por alcenos (hidrocarbonetos contendo ligações duplas) homólogos, que não são usualmente encontrados em óleos.

No quarto caso de contaminação, através dos resultados de pirólise Rock-Eval, pode-se inferir a respeito da contaminação em amostras de rocha com petróleo.

A figura 1.10.7, mostra o perfil de um pirograma de uma amostra de sedimento com óleo, onde observa-se a presença de um pico denominado S₂, que corresponde ao potencial gerador de hidrocarbonetos. Esses hidrocarbonetos foram volatilizados após aquecimento, à temperatura de 429 °C, denominada temperatura máxima de geração (T_{máx}). Esse comportamento corresponde ao usualmente observado para este tipo de amostra (TISSOT e WELTE, 1984).

Ao observarem-se os perfis de duas amostras mostradas nas figuras 1.10.8 e 1.10.9, percebe-se que ambas são caracterizadas pela presença dos picos correspondentes ao S₁ (hidrocarbonetos livres no sedimento) e S₂ (potencial gerador de hidrocarbonetos). Entretanto, nestes perfis observaram-se algumas características que permitiram inferir a respeito de uma possível contaminação por lama de perfuração, como: a falta de individualização entre os picos S₁ e S₂; ocorrência de T_{máx} em torno de 300°C, correspondendo a valores menores do que os usualmente esperados (440°C < T_{máx} < 470°C); valores elevados de S₁ (>1,5 mg de HC/g rocha) e alargamento da curva que representa S₂ (especialmente na amostra da figura 1.10.8), indicando que algum outro composto foi eluído junto com o óleo.

Esses exemplos, mostram que através da utilização de análises geoquímicas de rotina (cromatografia gasosa, biomarcadores, pirólise Rock-Eval) é possível identificar a ocorrência de contaminação originada durante a perfuração ou coleta.

Primeiro Caso

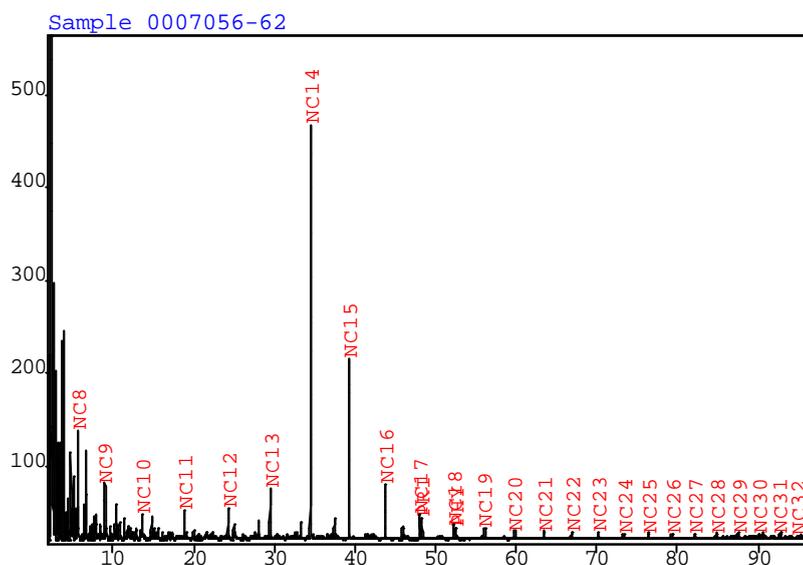


Figura 1.10.1 - Perfil cromatográfico de um óleo onde pode ser observada uma abundância anormalmente elevada de $n\text{-C}_{14}$ e $n\text{-C}_{15}$.

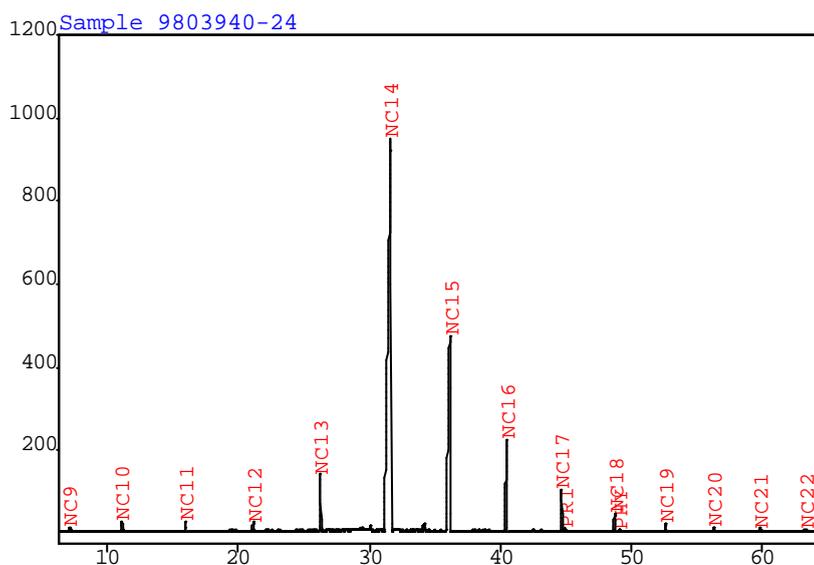


Figura 1.10.2 - Perfil cromatográfico do aditivo “ n -parafinas” usado no poço onde foi amostrado o indício de óleo da figura anterior. Nessa figura observa-se a presença de somente 3 compostos: $n\text{-C}_{14}$, e $n\text{-C}_{15}$ e $n\text{-C}_{16}$.

Segundo Caso

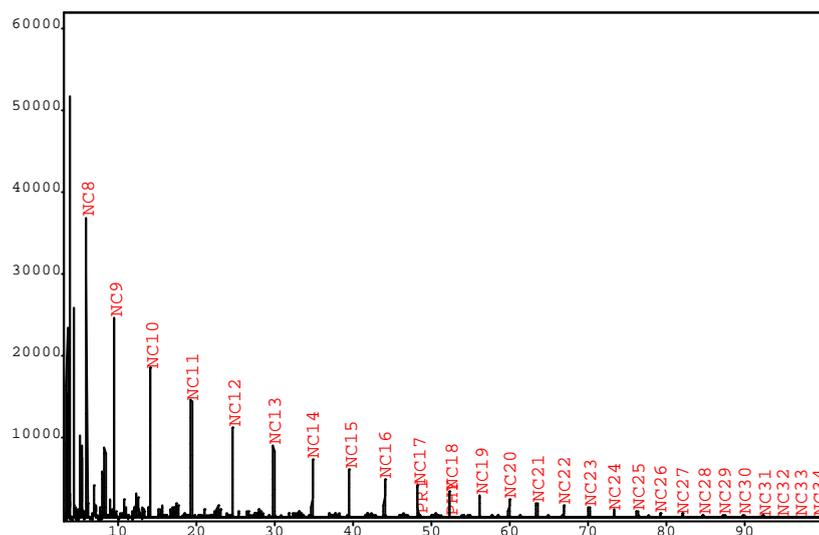


Figura 1.10.3 - Perfil cromatográfico de um óleo muito leve, onde predominam os *n*-alcanos de baixo peso molecular ($< nC_{12}$), e onde encontram-se apenas traços de biomarcadores (esteranos e hopanóides).

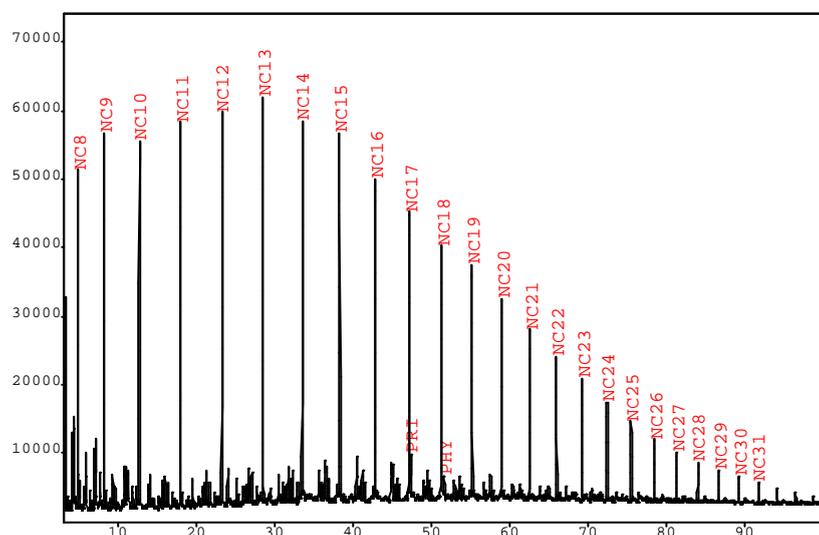


Figura 1.10.4 - Perfil cromatográfico de um óleo encontrado em uma área próxima daquele da Fig. 1.10.3, porém com uma maior proporção relativa de *n*-alcanos de maior peso molecular ($> nC_{15}$).

Quarto Caso

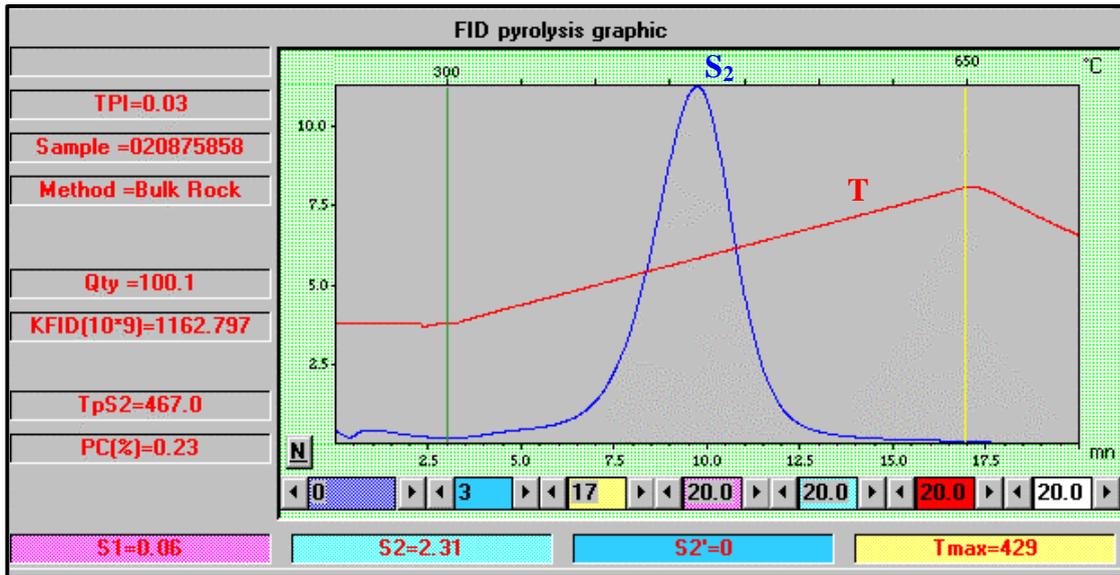


Figura 1.10.7 - Pirograma característico de uma amostra de rocha com óleo. Neste tipo de amostra, observa-se S_2 (potencial gerador de hidrocarbonetos) definido e $T_{m\acute{a}x} = 429^{\circ}C$.

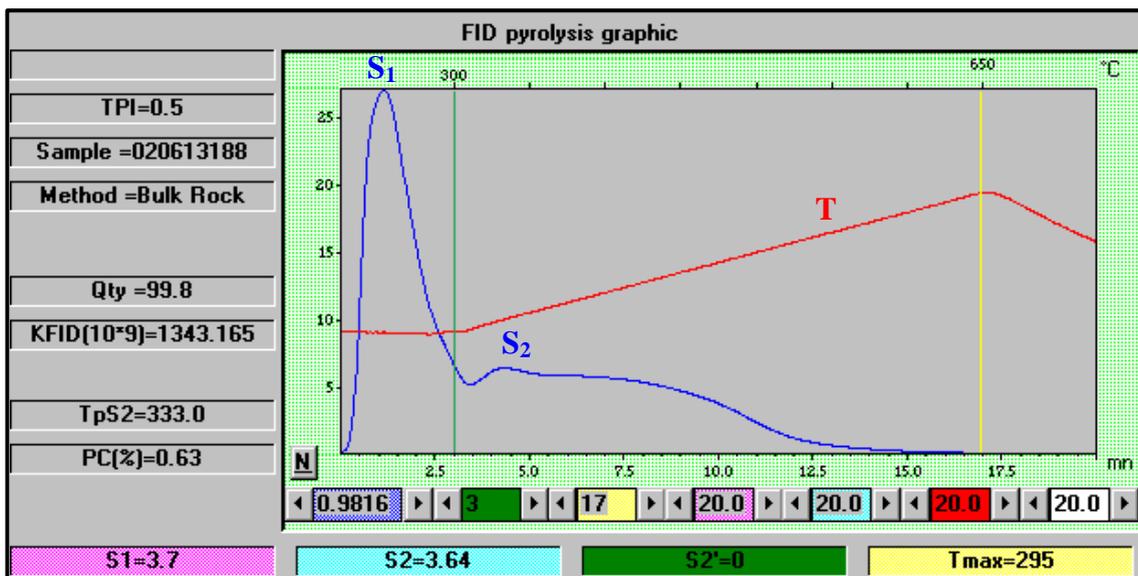


Figura 1.10.8 - Pirograma de uma amostra de rocha com óleo, suspeita de contaminação por lama de perfuração. Neste gráfico, observa-se um nítido alargamento lateral do pico correspondente a S_2 e a presença de valor anormalmente elevado de S_1 (3,7 mg HC/g rocha) e $T_{m\acute{a}x} = 295^{\circ}C$ (muito baixo).

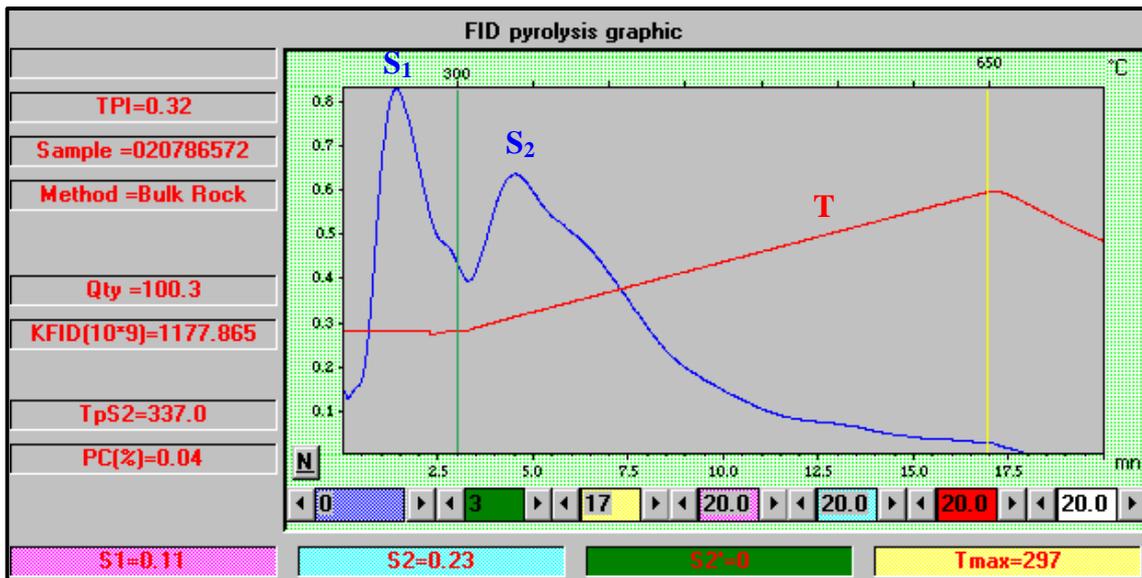


Figura 1.10.9 – Pirograma de uma amostra de rocha com óleo, suspeita de contaminação por lama de perfuração. Neste gráfico, observa-se um nítido alargamento lateral do pico correspondente a S₂, T_{máx} = 297°C e S₁ relativamente elevado.

II) OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

- a) comparar as assinaturas geoquímicas (CG, biomarcadores, CG/EM, e isótopos estáveis de carbono, $\delta^{13}\text{C}$) de misturas (em várias proporções) de um óleo com 2 aditivos (“*n*-parafinas” e UNIVIS) comumente utilizados em lamas de perfuração;
- b) verificar de maneira qualitativa a influência dos aditivos (contaminantes) sobre a assinatura original do óleo utilizado como padrão de estudo, para que possa servir como parâmetro para estudo de casos semelhantes;
- c) propor métodos para estimar quantitativamente os aditivos presentes em óleos, utilizando técnicas analíticas avançadas e com isso efetuar a separação das assinaturas referentes aos aditivos e aos óleos;
- d) determinar quais métodos são mais apropriados para cada tipo de aditivo em termos de precisão, quando existir mais de um método para esse tipo de avaliação;

III) AMOSTRAS E MÉTODOS ANALÍTICOS

3.1- Introdução

Buscando atingir os objetivos propostos, inicialmente foram utilizadas informações disponíveis no banco de dados do Centro de Excelência em geoquímica (CEGEQ) do Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Melo – (CENPES) da PETROBRAS, para a determinação das assinaturas geoquímicas de alguns aditivos de lama comumente utilizados durante a perfuração de poços petrolíferos. Essas assinaturas consistem nos resultados obtidos através das análises de cromatografia gasosa (CG), biomarcadores (CG/EM) e isótopos estáveis de carbono ($\delta^{13}\text{C}$).

As amostras utilizadas neste estudo consistem de um óleo de referência, dois aditivos comumente usados em fluidos de perfuração (*n*-parafinas e UNIVIS), além de amostras sintéticas que representam misturas do óleo de referência com cada contaminante em diferentes percentagens. Através dos resultados das análises geoquímicas, procurou-se obter relações qualitativas e quantitativas entre o grau de contaminação e a modificação dos parâmetros geoquímicos observados, para serem aplicados no estudo de casos reais de contaminação.

Em seguida, os resultados foram comparados com amostras representativas de casos reais encontrados durante as atividades exploratórias em bacias sedimentares brasileiras e que consistem de indícios de óleo obtidos de testes de formação - DST (*drillstem test*), amostras “lavadas” de *cuttings* e de testemunhos.

Todas as análises foram realizadas por técnicos dos laboratórios do CEGEQ, no CENPES.

3.2- Preparação das amostras

Inicialmente as amostras de aditivos de lama foram submetidas à análises de rotina para determinação dos parâmetros geoquímicos usuais, como cromatografia gasosa (CG), biomarcadores (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas - CG/EM) e isótopos estáveis de carbono (^{13}C).

A amostra do óleo de referência, foi misturada com cada aditivo em separado, para que ao final fossem obtidas misturas sintéticas contendo os aditivos nas proporções aproximadas de 1, 2, 5 e 10%. Uma parte da amostra foi encaminhada diretamente para a análise por cromatografia gasosa. A outra parte, foi submetida inicialmente a cromatografia líquida para a separação das frações de saturados (parafinas), aromáticos e compostos NSO (resinas e asfaltenos), em seguida uma parte da fração de saturados seguiu para a análise de biomarcadores (CG/EM) e a outra parte para a separação em peneira molecular nas frações de parafinas normais e parafinas cíclicas e ramificadas. A figura 3.2.1 descreve a seqüência de análises das amostras selecionadas.

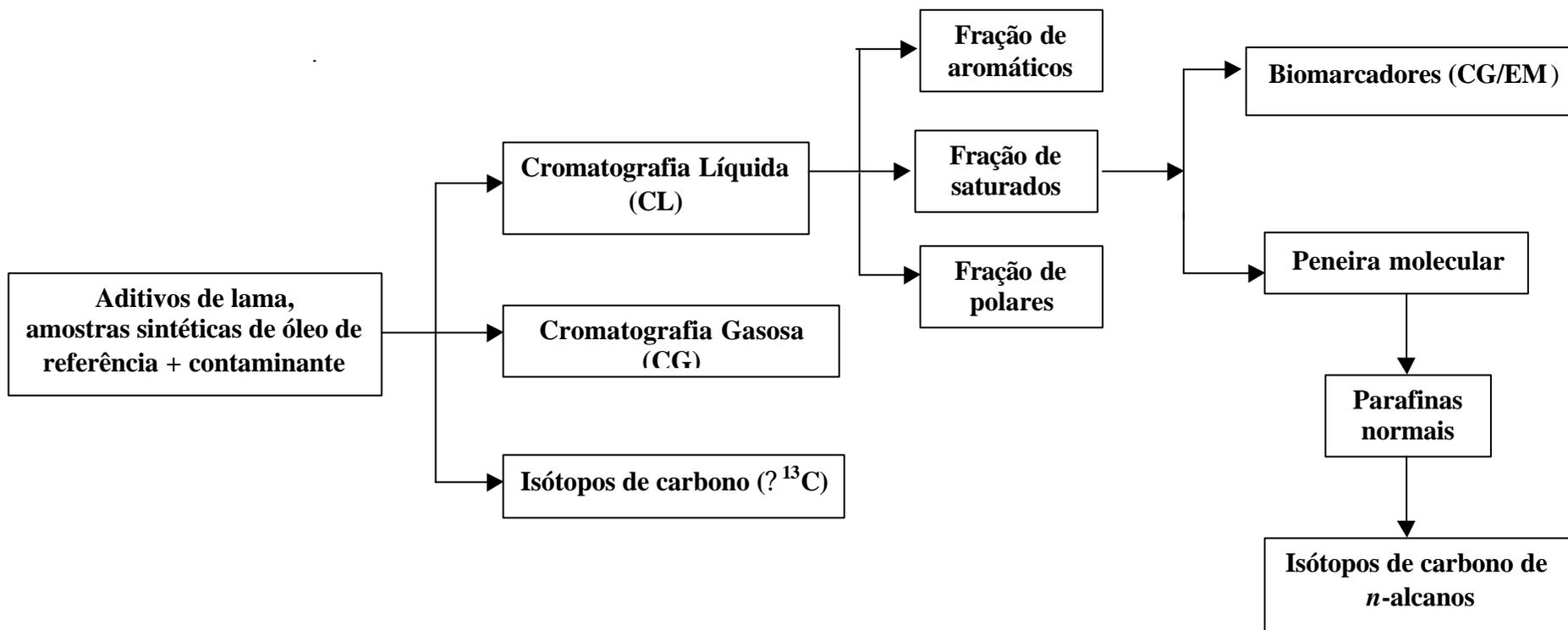


Figura 3.2.1 – Sequência de análises geoquímicas das amostras selecionadas.

3.3 - Métodos Analíticos

A geoquímica orgânica dispõe de diferentes tipos de técnicas analíticas para caracterização da qualidade (origem, nível de evolução térmica e biodegradação) de amostras de óleo. A seguir, serão descritos e brevemente discutidos os diferentes métodos analíticos utilizados no presente estudo, conforme a rotina de trabalho desenvolvida nos laboratórios do Centro de Excelência em Geoquímica (CEGEQ).

3.3.1 - Cromatografia Líquida

A cromatografia líquida permite separar óleos em suas frações constituintes básicas: hidrocarbonetos saturados (parafinas lineares, ramificadas e cíclicas), aromáticos e compostos polares ou heteroatômicos (resinas e asfaltenos). O princípio desta técnica é o de que compostos com polaridades específicas, são eluídos de acordo com a sua interação com uma fase mineral (fase estacionária) e com uma fase móvel constituída por solventes de diferentes polaridades.

A separação das frações foi realizada em uma coluna cromatográfica de vidro, preparando-se a fase estacionária através do empacotamento de partículas de sílica (0,040 – 0,063 mm), previamente ativadas em mufla a 150⁰C para a retirada da água, com auxílio de *n*-hexano (grau geoquímico). Posteriormente cerca de 60 mg da amostra dissolvida em *n*-hexano foi injetada juntamente com 50 µl de padrão de (*d*)4 – colestano. A fração de saturados (1^a fração) foi eluída em 30 ml de *n*-hexano, em seguida, a fração de aromáticos foi coletada em uma mistura de 22,5 mL de *n*-hexano e 7,5 mL de diclorometano e finalmente fração correspondente às resinas e asfaltenos foi eluída em 30 mL de clorofórmio.

Após a coleta das frações, as mesmas foram submetidas a evaporação do solvente em um evaporador automático (TURBOVAP), e em seguida adicionou-se diclorometano aos frascos evaporados para transferi-los para frascos de vidro pequenos, que ficaram evaporando ao ar, para posterior pesagem. No caso das fração das resinas e asfaltenos, as mesmas foram evaporadas sob atmosfera de nitrogênio.

3.3.2 – Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa, permite uma separação mais refinada dos compostos orgânicos presentes em óleos do que a cromatografia líquida. Nos cromatogramas, as parafinas normais (cadeias lineares), são geralmente representadas por picos predominantes, as parafinas ramificadas e as cicloparafinas aparecem como numerosos picos entre as parafinas normais.

Injetou-se no cromatógrafo, 1 μ l de amostra (*whole oil* ou aditivo) preparada previamente dissolvendo-se 60 mg da mesma em 1 ml de diclorometano. Após a injeção no equipamento, cada família de moléculas é vaporizada e misturada com um gás de arraste inerte (fase móvel), como hélio (em um fluxo de 50 cm/s a 40°C). Essa mistura gasosa, passa por um tubo capilar com a superfície interna recoberta por um película de um líquido não volátil (fase estacionária). A medida que as moléculas orgânicas se movem pelo tubo capilar, são repetidamente retidas e liberadas pela fase estacionária com diferentes eficiências. As moléculas com maior peso molecular são retidas por mais tempo, por serem menos voláteis. Assim, a temperatura do tubo capilar precisa ser gradualmente aumentada para permitir a retirada das moléculas maiores, que são retidas por um tempo mais prolongado. Na saída da coluna capilar, as moléculas são detectadas por um detector por ionização por chama de hidrogênio. A magnitude da corrente iônica gerada é registrada em um cromatograma, no qual cada pico, indica a proporção de moléculas com um dado número de átomos de carbono.

O equipamento utilizado foi um cromatógrafo à gás da Hewlett-Packard, (HP 5890A), equipado com um injetor *split-splitless* com coluna capilar de fenil-metilsilicone J&W DB5 de 30 m de comprimento 0,25 mm de diâmetro interno (com 0,25 μ m de espessura de filme de fase estacionária). A programação da temperatura abrangeu o intervalo de 40°C a 320°C, a uma taxa de aquecimento de 2,5°C por minuto. O injetor foi mantido a uma temperatura de 300°C e o detector a 340°C. A corrida cromatográfica durou 130 minutos. O sinal gerado pelo cromatógrafo, foi processado pelo sistema de automatização laboratorial HP 3350A.

3.3.3. Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM)

Um detalhamento maior das frações separadas pela cromatografia líquida, em especial a fração de hidrocarbonetos saturados (biomarcadores) é feito através da análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas. A cromatografia gasosa (CG) isoladamente, também não revela detalhes sobre a estrutura ou massa de uma molécula, sendo portanto necessário recorrer a um acoplamento com espectrometria de massas (EM), para se obter a identificação de compostos específicos de interesse, como por exemplo os biomarcadores.

O sistema CG-EM consiste em um cromatógrafo à gás acoplado a um espectrômetro de massas. Os compostos separados no cromatógrafo a gás são introduzidos no espectrômetro de massas onde inicialmente são ionizados através do impacto com elétrons de alta energia (70 eV), fragmentando-se em íons de diferentes massas. A seguir estes íons entram no analisador de massas (quadrupolo), onde são separados de acordo com a sua razão massa/carga (m/z) e finalmente detectados através de um multiplicador de elétrons.

Cada composto separado no cromatógrafo mostra uma distribuição específica de fragmentos de massa, ou seja, um espectro de massas característico. Os espectros de massas são utilizados para a identificação dos compostos orgânicos porque estes possuem fragmentações típicas, rompendo-se em ligações químicas mais fracas. Assim, pode-se monitorar seletivamente os compostos, obtendo-se os perfis de distribuição para o íon de uma determinada razão massa/carga (m/z), os chamados fragmentogramas ou cromatogramas de massas. Na análise de biomarcadores, as classes de compostos mais estudadas são os terpanos (m/z 191) e os esteranos (m/z 217).

As análises de CG-EM foram realizadas inicialmente, injetando-se 1 μ l de amostra previamente preparada dissolvendo-se 1mg de amostra em 100 μ l de *n*-hexano, em um cromatógrafo equipado com um injetor *split-splitless* acoplada a um espectrômetro de massas (HP6890 GC System Plus). A coluna capilar de sílica fundida utilizada foi de fenil-metilsilicone J&W DB5, com 30m de comprimento, 25mm de diâmetro interno e 0.25 μ m de filme de fase estacionária. O hélio foi empregado como gás de arraste, com um fluxo de 1,5mL por minuto. A programação da temperatura aplicada foi de 55 a 150°C a 1,5°C/minuto e de 150 a 320°C a 1,5°C/minuto . A temperatura da interface cromatógrafo/espectrômetro foi mantida à 320°C. O

monitoramento seletivo de íons ocorreu a uma velocidade de varredura de 0,5 scans por segundo.

A análise por CG/EM do solvente de destilação do UNIVIS, foi realizada injetando-se 0,2 µl de amostra previamente dissolvida em *n*-hexano, em um cromatógrafo equipado com um injetor *split-splitless* (100mL/min) acoplada a um espectrômetro de massas (HP 5973N GC System Plus). A coluna capilar utilizada foi de metil silicone (PONA), de dimensões (50m x 0,20mm x 0,53 µm) sendo empregado o hélio como gás de arraste. O injetor foi mantido a uma temperatura de 40°C e a programação da temperatura aplicada foi de 40°C a 280°C, a 4°C/minuto e de 150 a 320°C a 1,5°C/minuto . A temperatura da interface cromatógrafo/espectrômetro foi mantida à 280°C. O monitoramento dos íons abrangeu a faixa de massa de (15-350) u.m.a.

3.3.4 – Composição isotópica de carbono ($\delta^{13}\text{C}$) *whole oil*

A razão isotópica de carbono é expressa na notação delta $\delta^{13}\text{C}$ em partes por mil (‰), usando-se como referência um padrão secundário ajustado ao padrão internacional PDB (do esqueleto dos belemnites da Formação Pee Dee da Carolina do Sul, Estados Unidos). A notação delta é definida pela relação:

$$\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = [(R_a - R_p) / R_p] \times 10^3 \quad \text{Equação 3.1}$$

onde: $R_a = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ da amostra e $R_p = {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ do padrão.

Assim os valores medidos representam o desvio da amostra com relação ao padrão secundário ajustado ao padrão internacional PDB (UREY *et. al.*, 1951). O padrão secundário utilizado foi o óleo 1-RJS-359 com $\delta^{13}\text{C} (\text{‰}) = -24,20$ versus PDB.

A medida da composição isotópica das amostras (aditivos, óleo de referência com contaminante) envolveu inicialmente a pesagem em cápsulas de estanho, de aproximadamente 0,2 mg de amostra, em seguida a amostra foi convertida em CO_2 em um sistema de combustão (Analisador Elementar – Flash EA 112Series) e a razão isotópica determinada através do acoplamento com um espectrômetro de massas (FINNIGAN MAT 252). O procedimento consistiu nas seguintes etapas:

- oxidação da amostra em um reator de combustão (com recheio de Cr_2O_3 e Co_3O_4 /Ag) mantido a 900°C , onde através do fluxo de hélio temporariamente enriquecido com oxigênio a amostra sofre uma oxidação denominada “*flash combustion*”.

- os compostos orgânicos são completamente oxidados sob estas condições, formando CO_2 , N_2 , H_2O e óxidos de nitrogênio que são reduzidos a N_2 ao passar pelo forno de redução a 680°C (reator de combustão composto de recheio de CuO e Cu) e a água é absorvida por um *trap* composto de anidrólio ($\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$).

- A seguir o CO_2 e o N_2 , são carreados por hélio através de uma coluna cromatográfica e separados, e a fração de CO_2 segue para um espectrômetro de massas, onde a razão isotópica $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ é determinada através ionização do CO_2 e do monitoramento dos íons moleculares do $^{12}\text{CO}_2$ (m/z 44) e do $^{13}\text{CO}_2$ (m/z 45).

3.3.5 – Peneira Molecular

A peneira molecular é uma técnica empregada para a separação da fração de hidrocarbonetos saturados em seus constituintes principais: parafinas normais e parafinas cíclicas e ramificadas.

As parafinas normais foram separadas usando uma peneira molecular de 5Å de diâmetro ativada a 320°C por 2 horas. Os hidrocarbonetos saturados foram dissolvidos em cicloexano e em seguida submetidos a refluxo com a peneira molecular por 24 horas. Após esta etapa, as parafinas cíclicas e ramificadas permaneceram na solução e as parafinas normais se alojaram dentro da peneira. Em seguida, separou-se através de filtração simples, a solução contendo as parafinas cíclicas e ramificadas da peneira. Imediatamente, a peneira foi colocada sob refluxo com *n*-hexano por 24 horas para que as parafinas normais ficassem em solução. Estes compostos foram então concentrados através de um evaporador rotatório (TURBOVAP) a temperatura ambiente e transferidos para um vidro tarado, para posterior análise de isótopos de carbono em compostos individuais.

3.3.6 -Composição isotópica de carbono de *n*-alcanos

Este procedimento aplica-se a determinação das razões isotópicas ($\delta^{13}\text{C}$) dos componentes individuais da fração de saturados lineares, através da técnica de monitoramento da razão isotópica por cromatografia gasosa/espectrometria de massas (IRM-CG/EM).

A fração de parafinas lineares obtidas através da análise por peneira molecular foi preparada inicialmente segundo os seguintes passos:

Preparação da amostra:

- Diluir a amostra com hexano para obter uma concentração de aproximadamente 9mg/L de parafinas lineares.

Preparação do sistema:

- Fechar a válvula de oxigênio e abrir as válvulas do gás de referência;
- Ligar o filamento da fonte de íons e ajustar a temperatura dos fornos da interface de combustão para 860°C no reator de oxidação e 600°C no reator de redução.
- Entrar com os dados de identificação da amostra a identificação do método a ser utilizado para a análise das amostras.

Corrida cromatográfica:

- Em uma seringa de 10µL, aspirar 0,4µL da solução de parafinas deuteradas, em seguida aspirar uma pequena quantidade de ar (~0,6µL), limpa-se a agulha com papel, e então aspira-se 1,0µL de amostra.

- Injetar a amostra com o padrão no cromatógrafo a gás, que se encontra nas seguintes condições: gás de arraste (Hélio fluxo: 1,8mL/min), coluna (PoraPLOT Q 60m x 0,25mm), Injeção (Split 10:1), programação de temperatura: (Forno início: 40°C, rampa 1- 20°C/minuto até 120°C, rampa 2- 2,5°C/minuto até 320°C e em seguida, mantida constante em uma isoterma a 320°C por 16 minutos), (Injetor :280°C), (Tempo total da corrida 100 minutos).

- Iniciada a corrida cromatográfica, automaticamente são obtidos os dados no computador dos espectros dos íons CO_2^+ 44, 45 e 46 obtidos no espectrômetro, resultantes da ionização da molécula de CO_2 gerada a partir da combustão dos

hidrocarbonetos no reator de combustão (constituído de fios de óxido de cobre e de palatina), que se encontra conectado ao final da coluna cromatográfica, na interface entre o cromatógrafo e o espectrômetro.

- Limpa-se a seringa com diclorometano e em seguida com hexano e ao final da corrida as informações são armazenadas no computador.

Reagentes:

-Gás hélio, gás oxigênio, diclorometano, hexano, padrão de secagem (parafinas deuteradas ($n\text{-D}_{16}$, $n\text{-D}_{20}$, $n\text{-D}_{24}$, $n\text{-D}_{36}$), CO_2 de referência (padrão secundário, calibrado contra padrão internacional PDB).

Equipamentos:

-Cromatógrafo a gás, interface de combustão CG/EM, Espectrômetro de massas para análise isotópica MAT-252, computador.

3.3.7 –Espectrometria nas regiões Infravermelho e Ultravioleta-visível

Quando uma molécula absorve energia, proveniente de radiação eletromagnética, pode sofrer vários tipos de excitação. A excitação pode causar vários tipos de efeitos: excitação eletrônica, excitação rotacional, mudança de spin nuclear, deformação da ligação, etc. Cada tipo de excitação requer uma quantidade específica de energia, e em decorrência disso a absorção ocorrerá em diferentes regiões do espectro eletromagnético (ALLINGER *et. al.*, 1978) (Tabela 3.3.7.1)

Ao absorver radiação eletromagnética a molécula é excitada de um estado de menor energia, a um estado de maior energia, e a frequência da absorção é dada pela equação:

$$E = h\nu \quad \text{Equação 3.2}$$

onde E = energia absorvida, h é a constante de Planck ($6,624 \times 10^{-27}$ ergs/s.) e ν é a frequência da radiação eletromagnética.

Como a frequência (ν) e o comprimento de onda (λ) da radiação absorvida são relacionados, a energia pode ser também expressa em termos de comprimento de onda:

$$\nu = c/\lambda \quad E = h\nu = hc/\lambda \quad \text{Equação 3.3}$$

sendo c a velocidade da luz no vácuo = $2,998 \times 10^{10}$ cm/s.

O número de ondas, (n) é definido como o inverso do comprimento de onda em centímetros e é normalmente usado em substituição ao comprimento de onda (λ), porque os valores numéricos são de magnitude conveniente. $n = 1/\lambda$ onde n é em cm^{-1} .

Tabela 3.3.7.1- Espectro eletromagnético (Modificado de ALLINGER *et. al.*, 1978)

Região	Comprimento de onda (nanômetros ^a)	Energia de Excitação (Kcal/mol)	Tipo de excitação
Radiação gama Raios X, raios cósmicos	<100 nm	>286	
Ultravioleta			
Vácuo	100-200 nm	286-143	Eletrônica
Quartzo	200-350 nm	143-82	Eletrônica
Visível	350-800 nm	82-36	Eletrônica
Infravermelho	2,0 - 300 μm^b	14,3 - 0,1	Deformações de ligação
Microondas	1 cm	10^{-4}	Rotacional

^a 1 nanômetro = 10^{-9} metros.

^b 1 micrometro = 10^{-6} metros

- Espectrometria Infravermelho

A chamada região infravermelha (IV) corresponde a parte do espectro situada entre as regiões do visível e das microondas, sendo a porção de maior interesse para a química orgânica, a região situada entre 4.000 e 400 cm^{-1} . Quando a radiação infravermelha é absorvida por uma molécula converte-se em energia de vibração molecular. A espectrometria no infravermelho é importante para o químico orgânico, pois permite fazer inferências com respeito aos grupos funcionais presentes na molécula.

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumenta e diminui alternadamente. As vibrações de deformação angular, correspondem as variações nos ângulos de ligação, seja internamente em um conjunto de átomos, seja deste grupo de

átomos em relação à molécula como um todo (Figura 3.3.7.1). O espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de níveis de energia rotacional.

As posições das bandas no espectro de infravermelho são normalmente apresentadas em números de onda ($\tilde{\nu}$), cuja unidade é o centímetro inverso (cm^{-1})

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorvância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide $T = I/I_0$. A absorvância é o logaritmo na base 10, do recíproco da transmitância, $A = \log_{10} (1/T)$.

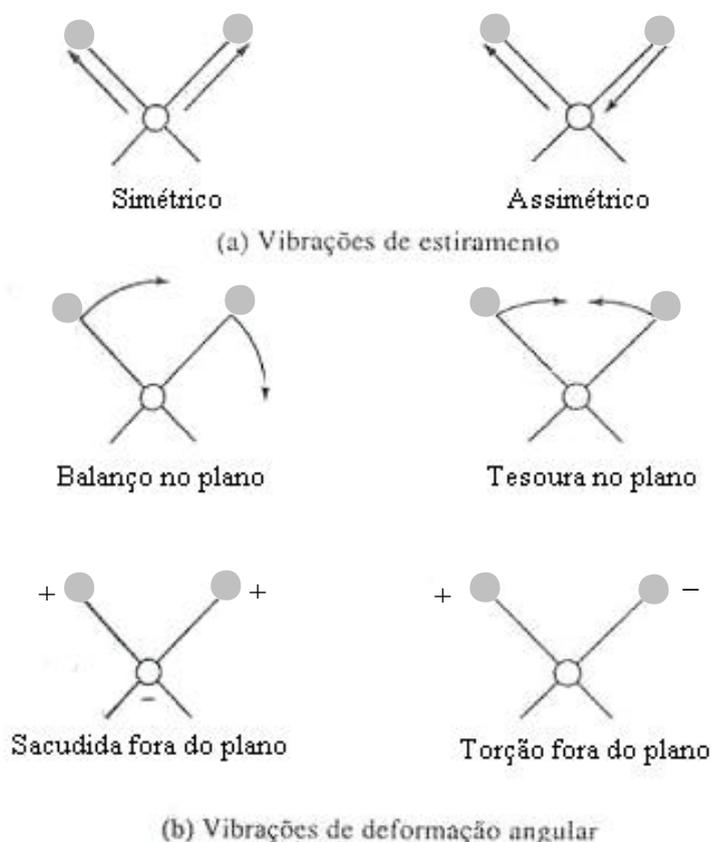


Figura 3.3.7.1 – Modos vibracionais de uma molécula triatômica. Os sinais + e - indicam respectivamente movimentos para fora e para dentro do plano da página. (Reproduzido de SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002, capítulo 16).

- Espectrometria Ultravioleta-visível

A absorção molecular na região do ultravioleta-visível do espectro, depende da natureza eletrônica da molécula. A absorção de energia é quantizada e conduz à passagem dos elétrons de orbitais (região de maior probabilidade de encontrar o elétron) do estado fundamental para orbitais de maior energia e no estado excitado. (Figura 3.3.7.2).

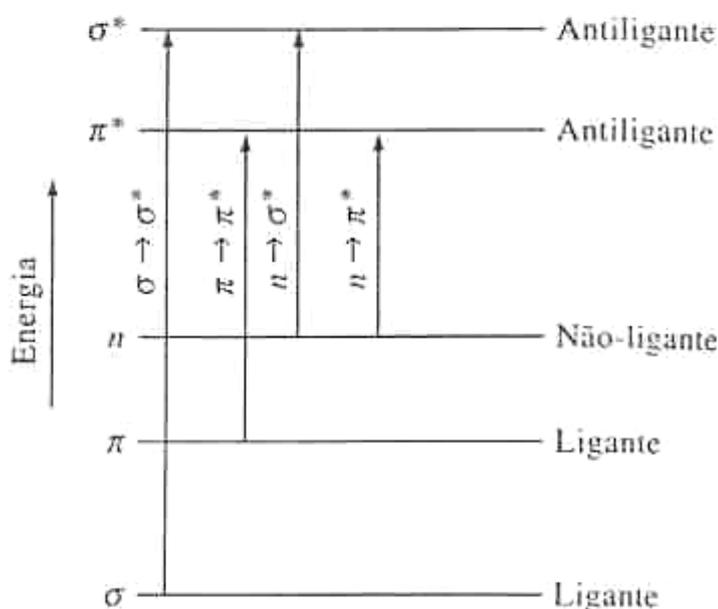


Figura 3.3.7.2- Níveis de energia eletrônica molecular, representados pelos orbitais moleculares ligantes (de energia mais baixa), antiligantes (de energia mais alta) e não-ligantes (contendo pares de elétrons isolados). (Reproduzido de SKOOG, HOLLER e NIEMAN, 2002, capítulo 14).

A maioria das aplicações da espectroscopia de absorção de compostos orgânicos, está baseada em transições de elétrons n ou π para o estado excitado π^* , porque as energias necessárias para estes processos situam-se em uma região espectral experimentalmente conveniente (200 a 800 nm). A quantidade de energia envolvida na excitação é inversamente proporcional ao valor do comprimento de onda (λ) necessário para causar a excitação (ver equação 2). Na espectroscopia no ultravioleta-visível os comprimentos de onda variam entre 200 a 800 nm correspondendo a energias em torno de 1.000 a 35 Kcal/mol. Para muitas das estruturas eletrônicas, a absorção é limitada na maior parte aos sistemas conjugados (contendo ligações duplas ou triplas) e devido à

presença de um grupo funcional insaturado contendo elétrons em orbitais π (cromóforo). Um espectro de ultravioleta obtido diretamente de um instrumento, é um gráfico de comprimento de onda (ou de frequências) *versus* a intensidade da absorção (absorvância ou transmitância).

As características principais de uma banda de absorção são a sua posição e a sua intensidade. Chama-se $\lambda_{\text{máx}}$ o comprimento de onda correspondente à absorção do máximo da banda de absorção (o pico da banda).

Uma expressão conveniente obtida para a intensidade é extraída da Lei de Lambert-Beer que estabelece uma relação entre a transmitância, a espessura da amostra e a concentração das espécies que absorvem. A relação é :

$$A = \text{Log}_{10}(I_0/I) = \epsilon c b \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde:

ϵ = absortividade molar,

c = concentração do soluto (gramas/l),

b = comprimento do caminho ótico através da amostra (cm),

A = absorvância,

O valor de ϵ associado a uma transição particular é proporcional à probabilidade da ocorrência da transição eletrônica. Nem todas as transições têm a mesma probabilidade. As de maior probabilidade terão grandes valores para coeficientes de extinção ($\epsilon = 10^4 - 10^5$) e as de menor probabilidade, valores menores ($\epsilon = 10^0 - 10^3$).

IV) RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Caracterização geoquímica dos aditivos e do óleo de referência (CG, CG/EM e $\delta^{13}\text{C}$)

4.1.1 – Óleo de referência

O perfil cromatográfico do óleo de referência mostra uma composição predominante em *n*-alcanos de baixo peso molecular na faixa entre *n*-C₁₂ a *n*-C₁₆. Esta composição caracteriza este óleo como leve, inclusive porque apresentou um grau API de 33,6 (Figura 4.1.1.1). Esse óleo também apresentou concentrações significativas de biomarcadores, principalmente de hopanos (686 ppm).

Com relação ao perfil mostrado nos fragmentogramas de massas de terpanos (*m/z* 191) (Figura 4.1.1.2), de modo geral observa-se uma maior abundância relativa de terpanos tricíclicos em comparação aos tetracíclicos e aos hopanos. Na série dos hopanos, os picos mais intensos são o H₃₀ e o H₂₉, que correspondem ao C₃₀ hopano e ao *nor*-hopano respectivamente. Os compostos denominados Ts e Tm apresentam relação Ts/(Ts+Tm)=0,36, a razão entre os hopanos de maior peso molecular H₃₅/H₃₄ = 0,68.

Com relação aos esteranos (*m/z* 217) (Figura 4.1.1.3), os picos dos isômeros do diacolestano denominado DIA27S foram os mais abundantes desta série. De maneira geral, os picos dos diacolestanos foram mais intensos do que o dos colestanos regulares (DIACOLESTANOS/COLESTANOS=1,40). As percentagens de esteranos C₂₇, C₂₈ e C₂₉ foram de 43%, 25% e 30% e as razões entre C₂₉ esteranos 20S e 20R e ??? e ??? foram de 20S/(20S+20R)=0,42 e ??? ??? ??? ??? 0,57 respectivamente.

Observou-se também que a concentração de esteranos neste óleo foi menor do que a de hopanos (esteranos= 280ppm e hopanos= 686ppm), sendo a razão HOPANOS/ESTERANOS de 2,28.

O valor da razão isotópica de carbono $\delta^{13}\text{C}$ apresentada pelo óleo de referência foi de -24,63‰.

A tabela 4.1.1 ao fim desta seção, mostra um resumo das informações geoquímicas obtidas através de análises de CG, CG/EM e $\delta^{13}\text{C}$, do óleo de referência e dos aditivos “*n*-parafinas” e UNIVIS.

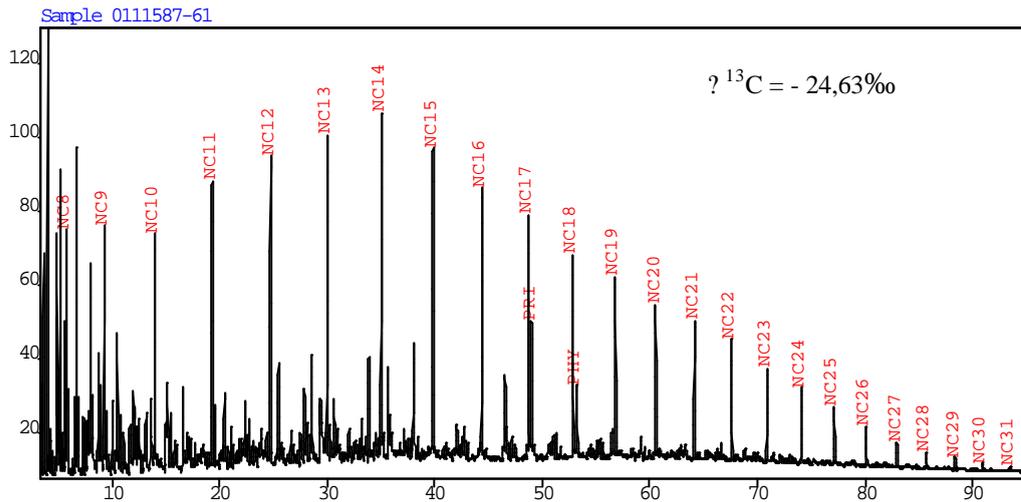


Figura 4.1.1.1 – Perfil cromatográfico do óleo de referência.

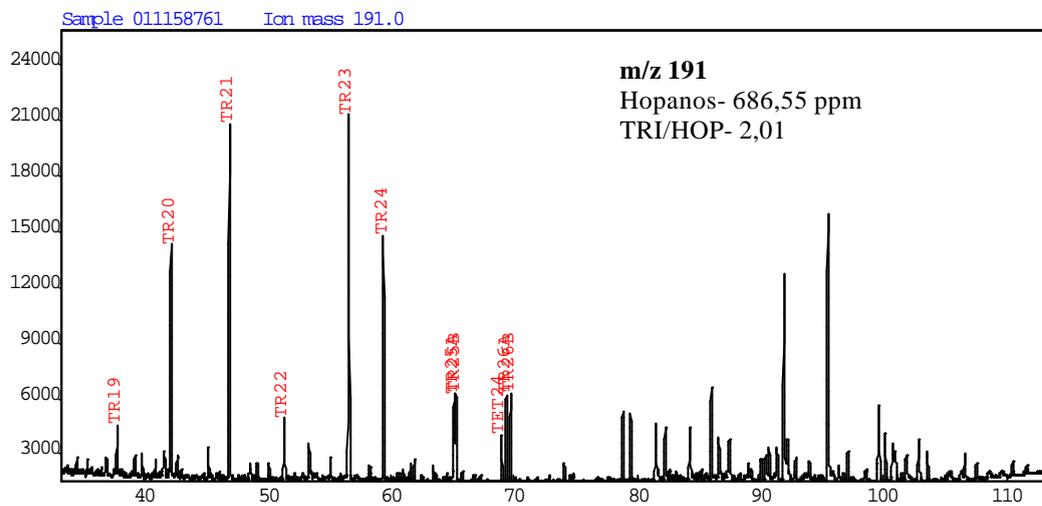


Figura 4.1.1.2 – Fragmentograma de terpanos do óleo de referência.

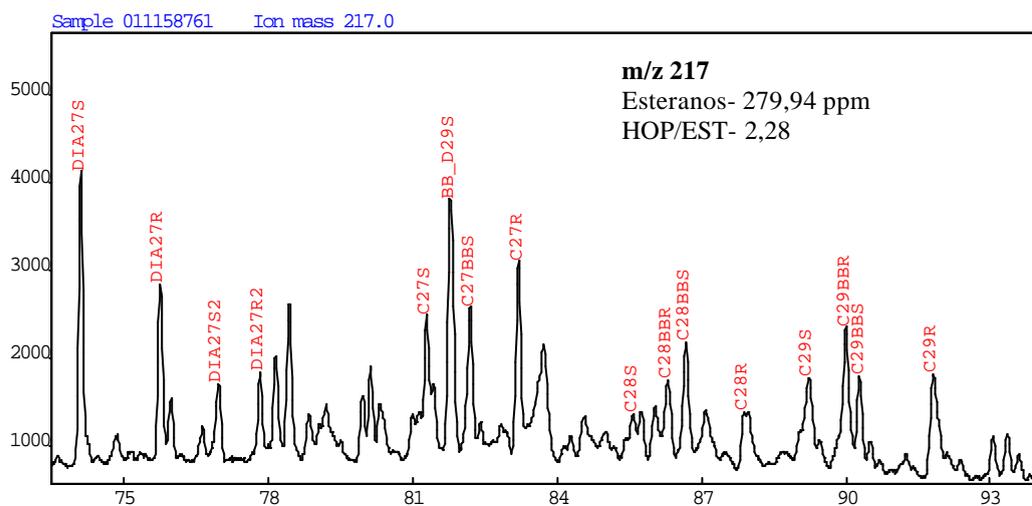


Figura 4.1.1.3 – Fragmentograma de esteranos do óleo de referência.

4.1.2 – “*n*-parafinas”

O termo “*n*-parafinas” é usualmente utilizado para designar a composição de um aditivo usado em lamas de perfuração, com perfil cromatográfico formado pela série de *n*-alcanos homólogos concentrados na faixa entre *n*-C₁₃ e *n*-C₁₆, e caracterizado pela predominância relativa dos *n*-alcanos *n*-C₁₄ e *n*-C₁₅ (Figura 4.1.2.1).

De um modo geral observou-se que tanto o fragmentograma dos terpanos (m/z 191) (Figura 4.1.2.2), quanto o dos esteranos (m/z 217) (Figura 4.1.2.3), apresentaram picos com baixas intensidades relativas, em decorrência das baixas concentrações destes biomarcadores (hopanos= 11,69 ppm e esteranos=2,13 ppm). Esta composição era previsível, uma vez que o perfil cromatográfico mostrou uma abundância relativamente alta somente dos *n*-alcanos *n*-C₁₄ e *n*-C₁₅, enquanto que na região dos biomarcadores (>*n*-C₃₀) estes compostos não foram detectados (Figura 4.1.2.1).

O fragmentograma de massas de terpanos (m/z 191) (Figura 4.1.2.2), mostrou um perfil caracterizado pela maior proporção relativa dos tricíclicos em comparação aos hopanos. No entanto, a baixa concentração desses biomarcadores se reflete no deslocamento da linha base do fragmentograma. De um modo geral, os picos correspondentes aos tricíclicos foram mais intensos do que os hopanos, e o tetracíclico TET24, apresentou uma intensidade ligeiramente menor do que tricíclico TRI26(R/S) (TET24/TRI26(R/S)= 0,38). Na série dos hopanos, o pico Ts foi menor do que o Tm e a razão entre esses picos observada foi Ts/(Ts + Tm)= 0,75 e as intensidades dos hopanos >C₃₂ foram muito baixas.

Com relação aos esteranos (m/z 217) (Figura 4.1.1.3), o pico do colestano C27R foi o mais intenso. Apesar dos picos desta série apresentarem baixas intensidades relativas, os colestanos regulares foram mais intensos do que o dos diacolestanos (DIACOLESTANOS/COLESTANOS= 0,31), ao contrário do observado no óleo de referência. As porcentagens dos esteranos C₂₇, C₂₈ e C₂₉ e as razões entre os isômeros dos C₂₉ esteranos 20R e 20S e os ??? e ??? esteranos foram muito próximas às do óleo de referência (tabela 4.1.1). Este aditivo também mostrou um maior enriquecimento relativo dos hopanos em relação aos esteranos (razão HOP/EST= 4,61).

O valor da razão isotópica de carbono $\delta^{13}\text{C}$ apresentada pelo aditivo *n*-parafinas foi de -28,42‰.

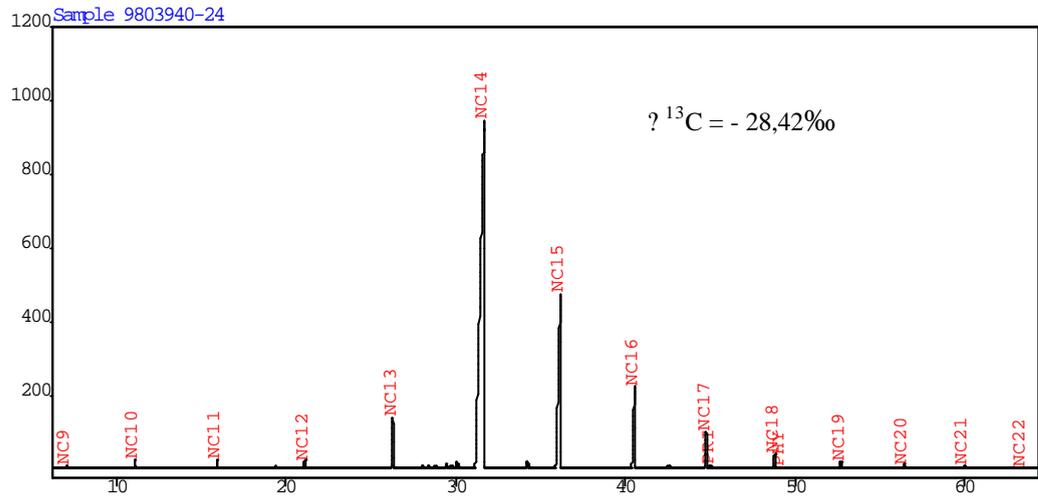


Figura 4.1.2.1 – Perfil cromatográfico do aditivo *n*-parafinas.

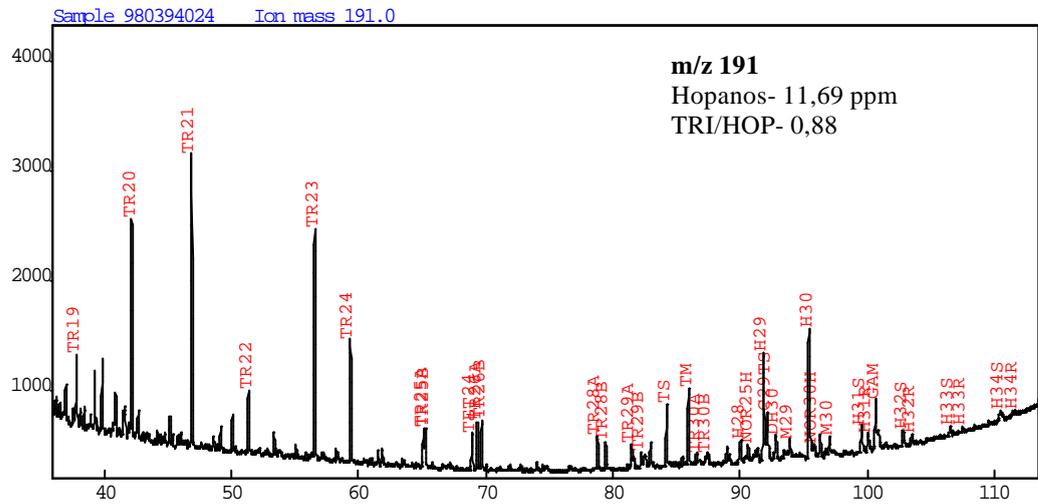


Figura 4.1.2.2– Fragmentograma de terpanos do aditivo “*n*-parafinas”.

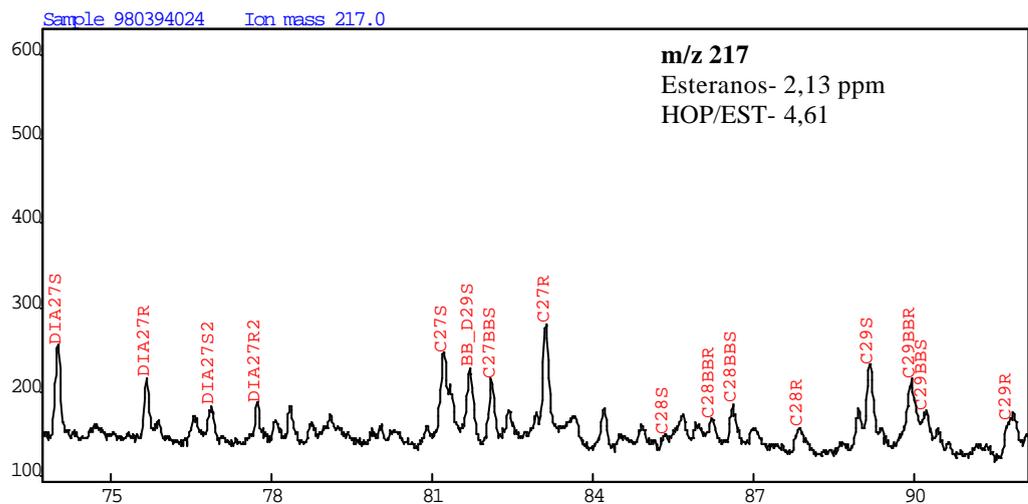


Figura 4.1.2.3 – Fragmentograma de esteranos do aditivo “*n*-parafinas”.

4.1.3 – UNIVIS

O perfil cromatográfico do aditivo UNIVIS foi bastante distinto do apresentado pelo óleo de referência e pelo aditivo *n*-parafinas (Figura 4.1.3.1). Este aditivo apresentou um aspecto bastante complexo, caracterizado pelo deslocamento vertical da linha base na região com tempo de retenção entre aproximadamente 20 e 50 minutos. Este deslocamento de linha base é causado pela presença de uma mistura complexa de não-hidrocarbonetos (*unresolved complex mixture –UCM*), que não são separadas pela cromatografia. Foram ainda observados picos proeminentes correspondentes a compostos não determinados.

Ao contrário do aditivo *n*-parafinas, o UNIVIS apresenta concentrações de biomarcadores relativamente altas (hopanos= 227,25ppm e esteranos= 260,93ppm). A concentração total de esteranos inclusive foi similar a apresentada pelo óleo de referência.

O fragmentograma de massas de terpanos (m/z 191) (Figura 4.1.3.2), mostrou que os tricíclicos são menos intensos do que os hopanos (TRICÍCLICOS/HOPANOS= 0,87), ao contrário do observado para o aditivo *n*-parafinas. Já o composto TET24, se mostrou mais intenso do que o tricíclicos mais próximos TRI25(R/S) (razão TET24/TRI26(R/S)=1,15).

Na série dos hopanos, o pico Ts se apresentou maior do que o Tm (razão Ts/(Ts + Tm)= 0,54). A razão entre os hopanos H₃₅ e H₃₄ foi próxima de 1 (H₃₅/H₃₄= 0,90). Neste fragmentograma também foi detectada a presença de oleanano em pequena proporção relativa ao H₃₀ (razão OL/H₃₀= 0,06), não sendo detectado tal composto no óleo de referência ou no aditivo *n*-parafinas.

Com relação aos esteranos (m/z 217) (Figura 4.1.3.3), os picos dos diacolestanos DIA27S, DIA27R foram os mais abundantes, e de maneira geral os picos dos diacolestanos se mostraram muito mais intensos do que o dos colestanos regulares (razão DIACOLESTANOS/COLESTANOS=3,40), assim como no caso do óleo de referência. As porcentagens dos esteranos C₂₇, C₂₈ e C₂₉ e as razões entre os isômeros dos C₂₉ esteranos 20R e 20S e os ??? e ??? esteranos foram muito próximas às do óleo de referência (tabela 4.1.1). Este aditivo também mostrou um conteúdo de biomarcadores mais enriquecido em esteranos em relação aos hopanos (razão HOPANOS/ESTERANOS= 0,81).

O valor da razão isotópica de carbono $\delta^{13}C$ do aditivo UNIVIS foi de -27,60‰.

Tabela 4.1.1– Resumo de algumas informações geoquímicas obtidas através de análises de (CL, CG, CG/EM e $\delta^{13}\text{C}$) do óleo de referência e dos aditivos “*n*-parafinas” e UNIVIS.

	Óleo de referência	<i>n</i>-parafinas	UNIVIS
% saturados	45,78	79,26	36,70
$\delta^{13}\text{C}$ whole oil (‰)	-24,67	-28,42	-27,60
?API	33,60	-	-
Pristano/fitano	1,96	3,00	-
Hopanos (ppm)	686,55	11,69	227,25
Tricíclicos/Hopanos	2,01	0,88	0,87
Ts/(Ts+Tm)	0,36	0,75	0,54
TET24/26TRI	0,28	0,38	1,15
H₂₈/H₂₉	0,08	-	0,11
H₂₉/H₃₀	0,77	0,49	0,72
OL/H₃₀	-	-	0,06
GAM/H₃₀	0,15	0,36	0,02
Esteranos (ppm)	279,94	2,13	260,93
Hopanos/Esteranos	2,28	4,61	0,81
Diacolestanos/Colestanos regulares	1,40	0,31	3,40
20S/(20S+20R) esteranos	0,42	0,35	0,43
????????????? esteranos	0,57	0,33	0,59
% C₂₇	43,97	41,30	50,22
% C₂₈	25,47	26,09	24,42
% C₂₉	30,55	32,61	25,36

4.2 - Quantificação da influência dos aditivos nas misturas sintéticas

4.2.1 - Razões de picos na cromatografia gasosa

Inicialmente foram feitas observações nos cromatogramas do óleo de referência e dos aditivos, e com base nas diferenças apresentadas entre eles, tentou-se inferir onde e como o aditivo afetaria assinatura do óleo.

Desta maneira, foram observadas as modificações apresentadas nos cromatogramas das misturas sintéticas, em decorrência do aumento da proporção dos aditivos (contaminantes). Uma vez constatadas estas modificações, buscou-se elaborar relações entre picos que mostrassem uma variação intermediária entre as características do óleo e do contaminante para serem plotadas contra a fração de contaminante presente nas misturas sintéticas. Em seguida para a elaboração das razões, foram utilizadas as medidas das alturas relativas destes picos, que representam as proporções relativas de cada composto na mistura. Estes valores foram obtidos através do programa de gerenciamento de amostras INFOVIEW.

Com a finalidade de verificar o grau de relação linear entre as variáveis fração de aditivo (contaminante) nas misturas e as razões entre os *n*-alcanos selecionados na cromatografia gasosa, utilizou-se o método de *Pearson* (MÉTODOS, 2003), para a medição do coeficiente de correlação. Este coeficiente é normalmente representado pela letra *r* e sua fórmula de cálculo é:

$$r = \frac{\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{(\sum (x_i - \bar{x})^2)(\sum (y_i - \bar{y})^2)}} \quad \text{Equação 4.1}$$

onde:

x_i e y_i são os valores das variáveis *x* e *y*.

\bar{x} e \bar{y} são respectivamente as médias dos valores x_i e y_i .

$\sum (x_i - \bar{x})^2$ e $\sum (y_i - \bar{y})^2$ representam respectivamente a soma dos quadrados de *x* e dos quadrados de *y*.

$\sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$ representa a covariância de *x* e *y*.

O coeficiente de correlação de *Pearson* (*r*) indica em que proporção a variação de uma variável (dependente) está associada (ou determinada) pela variação da outra variável (independente). O valor absoluto da correlação *r* mostra a intensidade da relação linear entre duas variáveis, o valor 0 indica uma total ausência de relação linear,

enquanto o valor 1 indica uma relação linear perfeita (MÉTODOS, 2003). Este coeficiente varia de -1 a $+1$, onde uma correlação positiva indica que as duas variáveis tendem a aumentar ou diminuir simultaneamente, e uma correlação negativa indica que enquanto uma variável tende a aumentar de valor a outra tende a diminuir. Considera-se aceitável os coeficientes acima de 0,6; altos entre 0,7 e 0,8; e perfeitos entre 0,9 a 1,0 (GONZÁLES, 1998). O quadrado da correlação (r^2) mostra o percentual da variância de uma das variáveis que pode ser explicado a partir do valor da outra (MÉTODOS, 2003). O valor de (r^2) de 0,68 significa que a variabilidade de y ao redor da linha de regressão é igual a 1 menos 0,68 vezes a variância original, ou seja 68% da variância original foi explicada e o restante 32% foi abandonada.

Estas correlações foram obtidas pelo método de regressão linear, que permite descrever a natureza da relação entre duas variáveis assumindo que elas sejam lineares. A equação da reta ($y = ax + b$) encontrada através do método de mínimos quadrados (*least squares*), onde y representa a variável dependente, x representa a variável independente e a e b são respectivamente os coeficientes angular e linear da reta de regressão. A partir dos coeficientes da reta de regressão (a e b) e sabendo-se os valores das razões entre n -alcanos obtidas através dos cromatogramas de amostras contaminadas (y), pretende-se estimar quantitativamente a fração dos contaminantes (x) em amostras de óleos.

- Misturas sintéticas com “ n -parafinas”

As percentagens de n -parafinas utilizadas nas misturas sintéticas foram de 1,90%, 2,28%, 4,89% e 10,66%.

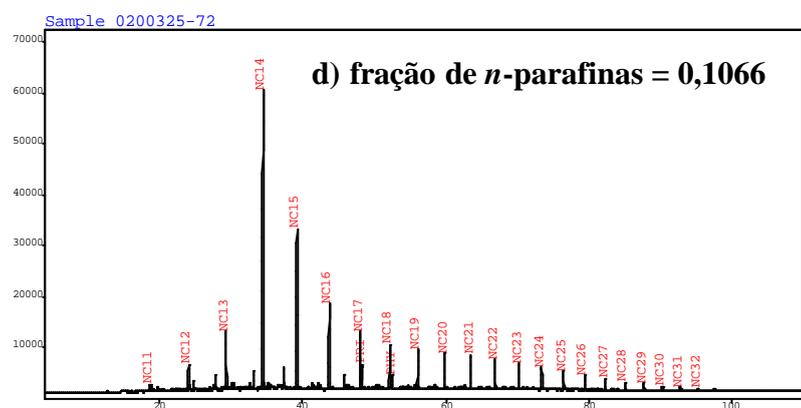
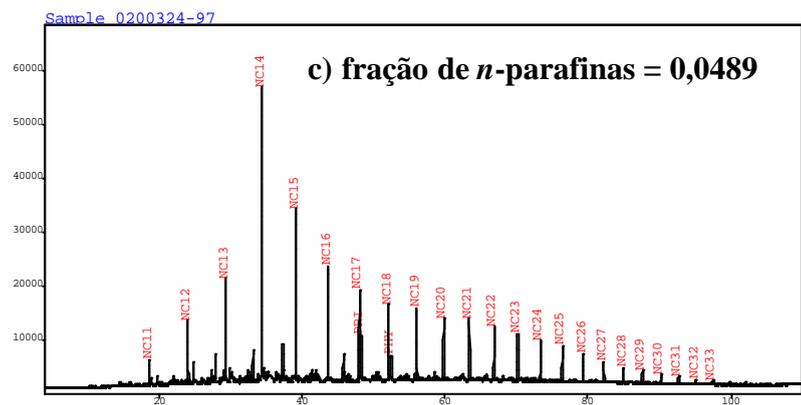
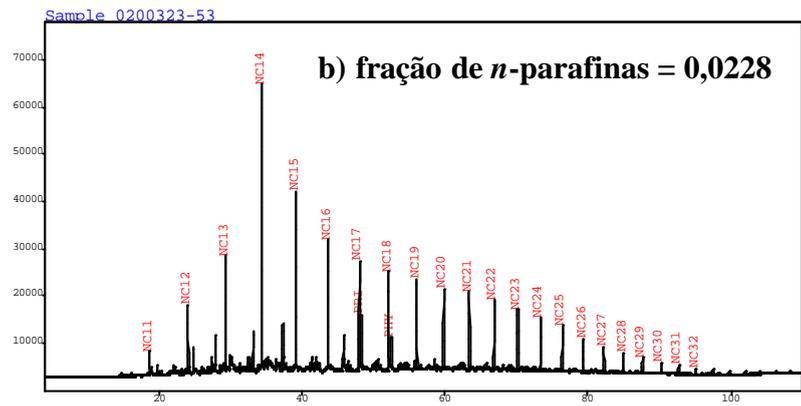
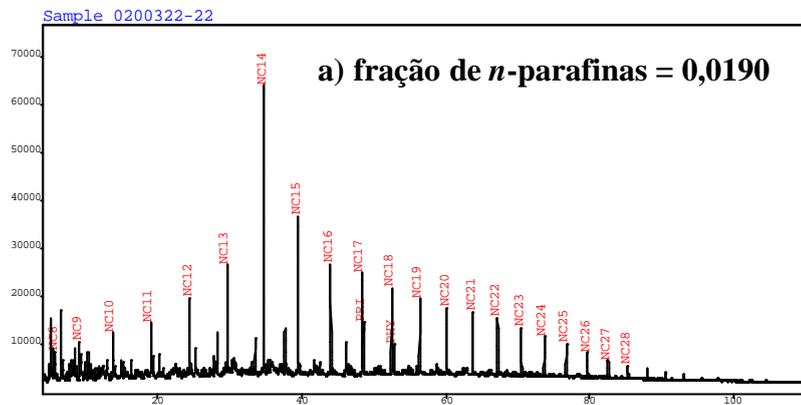
De maneira geral, os cromatogramas das misturas sintéticas mostraram que mesmo em percentagens pequenas, este aditivo alterou nitidamente a assinatura original do óleo de referência (Figuras 4.2.1.1a, b, c, d).

Os n -alcanos n -C₁₄ e n -C₁₅ predominantes no cromatograma do aditivo n -parafinas, foram os que mais se destacaram nos cromatogramas das misturas. A região do cromatograma referente aos n -alcanos abaixo de n -C₁₃ e acima de n -C₁₆, apresentou uma queda na intensidade, à medida que aumentou a fração do contaminante nas misturas (Figuras 4.2.1.1a, b, c, d).

Deste modo, os n -alcanos n -C₁₄, n -C₁₅ foram escolhidos, para serem relacionados àqueles compreendidos na região $<n$ -C₁₃ e $>n$ -C₁₆.

Nas tabelas 4.2.1.1, 4.2.1.2 são mostrados os valores das razões com os picos n -C₁₄ e n -C₁₅ respectivamente, de acordo com a fração de aditivo “ n -parafinas” nas misturas, sendo o ponto referente ao valor de fração igual a zero, relativo ao óleo de referência.

Nas figuras 4.2.1.2 e 4.1.2.3, são mostrados os gráficos para as razões com os n -alcanos n -C₁₄ e n -C₁₅ respectivamente, variando-se a fração do contaminante “ n -parafinas” nas misturas.



Figuras 4.2.1.1 – Cromatogramas das misturas sintéticas, variando-se a fração do aditivo “*n*-parafinas”: a) 0,0190, b) 0,0228, c) 0,0489, d) 0,1066.

Tabela 4.2.1.1 – Valores das razões com $n\text{-C}_{14}$ variando-se a fração de aditivo n -parafinas nas misturas.

Razão	Fração de n -parafinas nas misturas (f)				
	0	0,0190	0,0228	0,0489	0,1066
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_8$	1,40	10,50	-	-	-
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_9$	1,38	8,08	-	-	-
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{10}$	1,46	7,00	-	-	-
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{11}$	1,20	5,60	12,34	11,30	42,32
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{12}$	1,11	3,92	4,25	4,66	11,96
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{13}$	1,05	2,67	2,48	2,83	5,16
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{16}$	1,27	2,64	2,23	2,54	3,55
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{17}$	1,42	2,82	2,64	3,22	5,19
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{18}$	1,73	3,38	2,96	3,90	6,83
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{19}$	1,92	3,83	3,16	4,02	7,57
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{20}$	2,25	4,42	3,63	4,82	8,70
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{21}$	2,48	4,59	3,67	4,69	8,65
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{22}$	2,86	4,99	4,06	5,33	10,11
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{23}$	3,68	6,00	4,70	6,06	11,56
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{24}$	4,59	7,24	5,39	7,18	13,47
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{25}$	5,99	8,68	6,37	8,12	16,29
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{26}$	8,85	11,59	8,58	10,31	20,29
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{27}$	13,93	16,43	11,15	13,63	26,56
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{28}$	21,66	23,54	14,43	18,51	36,62
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{29}$	28,43	-	18,63	22,46	42,11
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{30}$	47,38	-	25,13	30,82	62,79
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{31}$	73,96	-	29,89	38,57	73,95
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{32}$	-	-	47,41	61,34	121,62
$n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{33}$	-	-	-	73,24	-

Tabela 4.2.1.2 – Valores das razões com n -C₁₅ variando-se a fração de aditivo n -parafinas nas misturas.

Razão	Fração de n -parafinas nas misturas (f)				
	0	0,0190	0,0228	0,0489	0,1066
n -C15/ n -C8	1,26	5,63	-	-	-
n -C15/ n -C9	1,24	4,34	-	-	-
n -C15/ n -C10	1,31	3,76	-	-	-
n -C15/ n -C11	1,09	3,00	7,65	6,73	22,61
n -C15/ n -C12	1,00	2,10	2,63	2,77	6,39
n -C15/ n -C13	0,95	1,43	1,54	1,68	2,76
n -C15/ n -C16	1,14	1,42	1,38	1,51	1,89
n -C15/ n -C17	1,28	1,52	1,63	1,92	2,78
n -C15/ n -C18	1,56	1,82	1,84	2,32	3,65
n -C15/ n -C19	1,73	2,05	1,96	2,39	4,04
n -C15/ n -C20	2,03	2,37	2,25	2,87	4,65
n -C15/ n -C21	2,23	2,46	2,27	2,79	4,62
n -C15/ n -C22	2,58	2,68	2,51	3,17	5,40
n -C15/ n -C23	3,31	3,22	2,91	3,61	6,17
n -C15/ n -C24	4,13	3,89	3,34	4,27	7,19
n -C15/ n -C25	5,40	4,66	3,95	4,83	8,70
n -C15/ n -C26	7,97	6,22	5,32	6,14	10,84
n -C15/ n -C27	12,55	8,82	6,91	8,11	14,19
n -C15/ n -C28	19,59	12,63	8,95	11,02	19,56
n -C15/ n -C29	25,62	-	11,55	13,37	22,50
n -C15/ n -C30	37,43	-	11,28	12,11	17,71
n -C15/ n -C31	52,11	-	11,34	11,97	14,24
n -C15/ n -C32	-	-	8,84	9,31	9,59
n -C15/ n -C33	-	-	-	5,94	-

Das tabelas 4.2.1.1 e 4.2.1.2 de maneira geral observou-se que, à medida que a fração de *n*-parafinas nas misturas aumentava, houve um aumento progressivo nos valores da maior parte das razões com *n*-C₁₄ e *n*-C₁₅ em relação aos valores das razões mostrados pelo óleo de referência (fração de “*n*-parafinas” = 0).

Da tabela 4.2.1.1, onde estão mostradas as razões com *n*-C₁₄ observou-se que a diferença entre os valores das razões do óleo e da mistura com a menor fração de *n*-parafinas (*f* = 0,0190) ficou na maior parte dos casos entre 1,3 a 2,8. Para as razões abaixo de *n*-C₁₄/*n*-C₁₁ esta diferença foi de 4 a 9 e acima de *n*-C₁₄/*n*-C₂₉ os valores das razões foram menores do que os do óleo de referência. Para a fração de *n*-parafinas igual à 0,0228, entretanto, houve uma diminuição nos valores das razões em relação a *f* = 0,0190, mas acima de *f* = 0,0489 as razões voltaram a aumentar de maneira bastante acentuada.

Outra observação importante foi que à medida que as razões foram efetuadas com os *n*-alcanos de maior peso molecular (>*n*-C₂₅), os valores aumentaram de maneira muito acentuada, provavelmente devido ao menor tamanho destes picos em comparação ao *n*-C₁₄, em consequência de sua baixa abundância relativa nestas amostras. Portanto, mesmo para pequenas frações de aditivo presentes, as razões selecionadas mostraram uma variação significativa, com o aumento da fração de *n*-parafinas nas misturas.

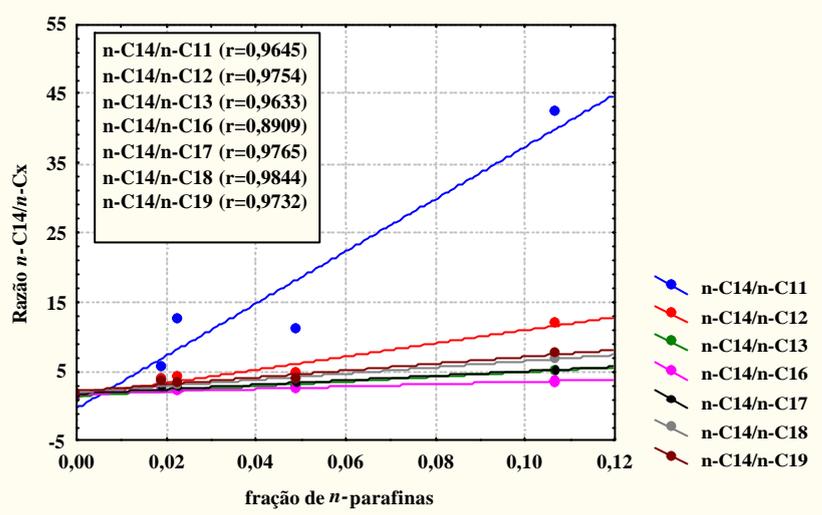
Para as razões com *n*-C₁₅ (tabela 4.2.1.2), observou-se que a diferença entre os valores das razões observadas para o óleo e para as misturas com a menor fração de *n*-parafinas (*f* = 0,0190) foi na maior parte dos casos de 0,2 a 0,5, exceto para razões abaixo de *n*-C₁₅/*n*-C₁₂ (entre 1 a 4) e acima de *n*-C₁₂/*n*-C₂₅ (menores do que o do óleo de referência). Estas razões só apresentaram uma variação maior do que 1 a partir do valor de fração de *n*-parafinas de 0,1066. Observou-se também que os valores das razões acima de *n*-C₁₅/*n*-C₂₉ foram em todos os casos menores do que os do óleo de referência.

Neste caso observa-se que as razões com *n*-C₁₄ mostraram uma variação mais significativa nos valores das razões em relação ao do óleo de referência, mesmo para concentrações muito baixas de *n*-parafinas (? 1%). Para as razões com *n*-C₁₅, essa variação só foi significativa a partir de ? 10% de *n*-parafinas nas misturas.

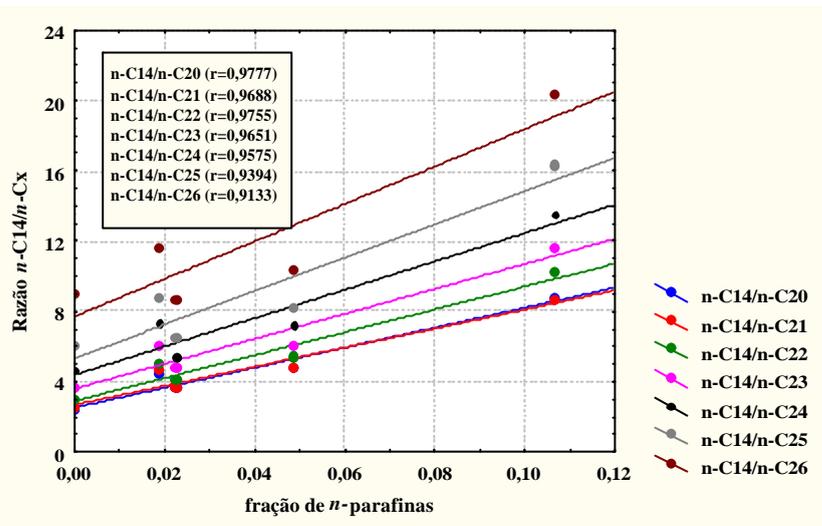
Nas figuras 4.2.1.2 e 4.1.2.3, são mostrados os gráficos onde estão plotadas as razões com os *n*-alcanos *n*-C₁₄ e *n*-C₁₅ respectivamente, em função da fração do contaminante “*n*-parafinas” nas misturas.

Em seguida, nas tabelas 4.2.1.3 e 4.2.1.4 são mostrados os coeficientes da reta ($y = ax + b$) e as correlações de Pearson (*r*) para as razões com *n*-C₁₄ e *n*-C₁₅, onde *y*

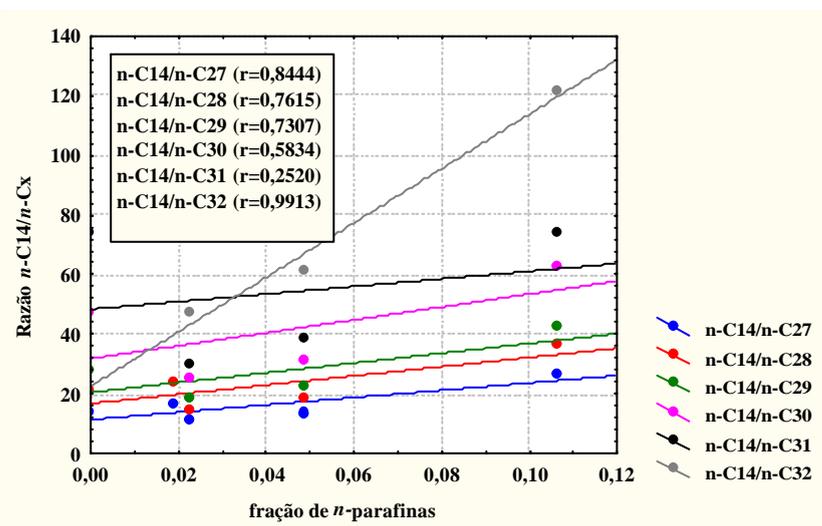
representa a variação da razão selecionada ($y = \text{Razão } n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_x$, ou $n\text{-C}_{15}/n\text{-C}_x$) em função da fração de n -parafinas presente nas misturas (x).



a) Razões entre $n-C_{11}$ a $n-C_{19}$

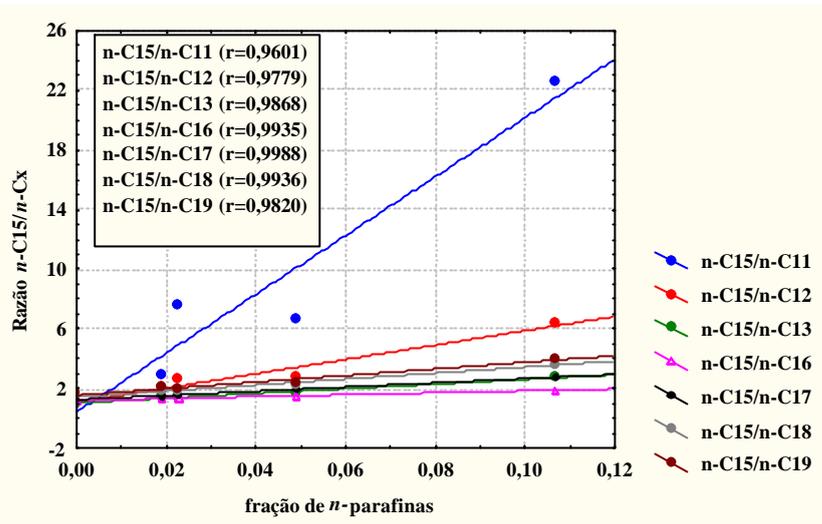


b) Razões entre $n-C_{20}$ a $n-C_{26}$

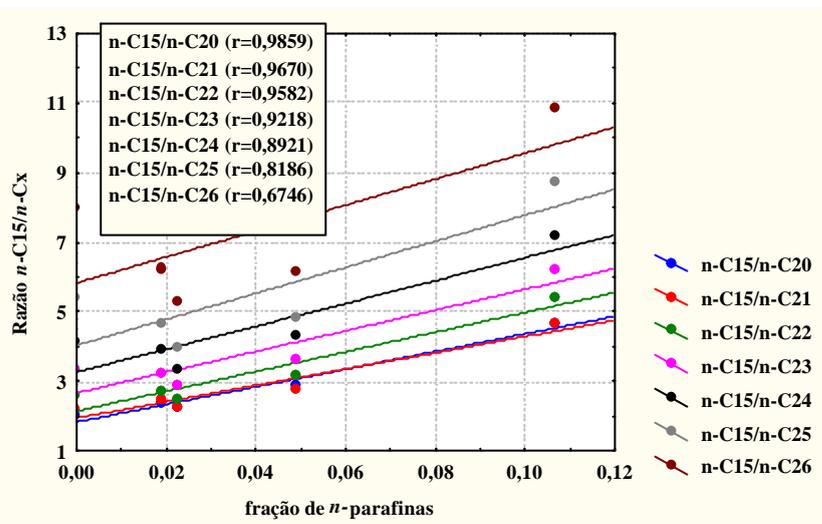


c) Razões entre $n-C_{27}$ a $n-C_{32}$

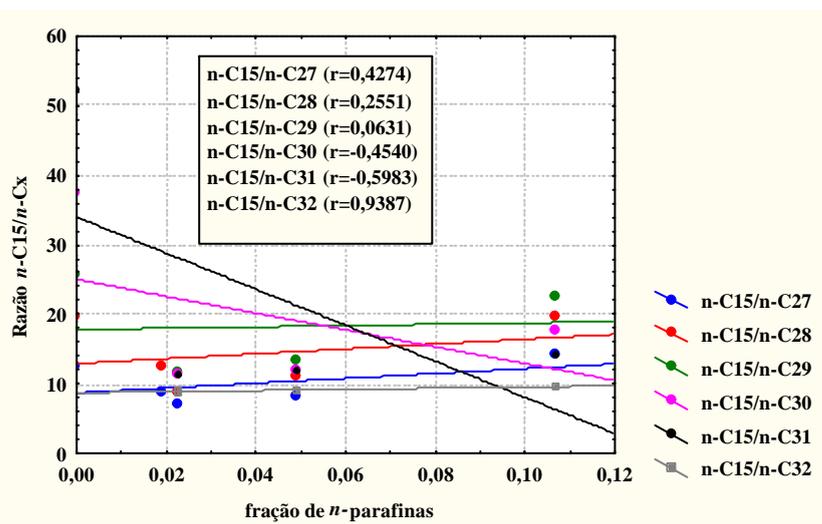
Figuras 4.2.1.2 - Razões $n-C_{14}/n-C_x$ versus a fração de aditivo “ n -parafinas” nas misturas sintéticas óleo + “ n -parafinas” e as correlações de Pearson (r), onde: a) razões com $n-C_{11}$ até $n-C_{19}$, b) razões com $n-C_{20}$ até $n-C_{26}$, c) razões com $n-C_{27}$ até $n-C_{32}$



a) Razões entre $n-C_{11}$ a $n-C_{19}$



b) Razões entre $n-C_{20}$ a $n-C_{26}$



c) Razões entre $n-C_{27}$ a $n-C_{32}$

Figuras 4.2.1.3 – Razões $n-C_{15}/n-C_x$ versus a fração de aditivo “ n -parafinas” nas misturas sintéticas óleo + n -parafinas e as correlações de Pearson (r), onde: a) razões com $n-C_{11}$ até $n-C_{19}$, b) razões com $n-C_{20}$ até $n-C_{26}$, c) razões com $n-C_{27}$ até $n-C_{32}$.

Tabela 4.2.1.3 – Coeficientes das retas (*a* e *b*) e correlações de Pearson (*r*), obtidos das regressões lineares para as razões de *n*-alcanos com *n*-C₁₄.

Razão	Coefficiente Angular (<i>a</i>)	Coefficiente Linear (<i>b</i>)	Correlação de Pearson (<i>r</i>)
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₈	-	-	-
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₉	-	-	-
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₁₀	-	-	-
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₁₁	376,71	-0,313	0,9645
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₁₂	95,206	1,4232	0,9754
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₁₃	34,42	1,4798	0,9633
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₁₆	17,67	1,7487	0,8909
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₁₇	32,283	1,7841	0,9765
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₁₈	45,057	1,982	0,9844
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₁₉	49,55	2,1447	0,9732
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₂₀	56,922	2,5179	0,9777
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₂₁	54,323	2,6724	0,9688
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₂₂	65,123	2,8993	0,9755
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₂₃	71,101	3,5922	0,9651
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₂₄	80,7	4,3884	0,9575
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₂₅	94,937	5,3472	0,9394
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₂₆	106,62	7,7148	0,9133
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₂₇	122,67	11,501	0,8444
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₂₈	154,29	16,864	0,7615
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₂₉	163,77	20,605	0,7307
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₃₀	216,30	31,889	0,5834
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₃₁	127,33	48,417	0,2520
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₃₂	911,86	22,595	0,9913
<i>n</i> -C ₁₄ / <i>n</i> -C ₃₃	-	-	-

Tabela 4.2.1.4 – Coeficientes das retas (*a* e *b*) e correlações de Pearson (*r*), obtidos das regressões lineares para as razões de *n*-alcanos com *n*-C₁₅.

Razão	Coefficiente Angular (<i>a</i>)	Coefficiente Linear (<i>b</i>)	Correlação de Pearson (<i>r</i>)
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₈	-	-	-
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₉	-	-	-
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₁₀	-	-	-
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₁₁	197,04	0,44096	0,9601
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₁₂	48,018	1,0832	0,9779
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₁₃	15,878	1,0455	0,9868
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₁₆	6,4408	1,2138	0,9935
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₁₇	14,016	1,2729	0,9988
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₁₈	20,074	1,4459	0,9936
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₁₉	22,035	1,5645	0,9820
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₂₀	25,286	1,8362	0,9859
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₂₁	23,412	1,9501	0,9670
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₂₂	28,302	2,1519	0,9582
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₂₃	29,698	2,6731	0,9218
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₂₄	32,841	3,2697	0,8921
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₂₅	37,341	4,0366	0,8186
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₂₆	37,25	5,8267	0,6746
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₂₇	34,791	8,7446	0,4274
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₂₈	35,018	12,954	0,2551
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₂₉	9,435	17,836	0,0631
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₃₀	-120,7	25,012	-0,4540
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₃₁	-258,9	33,971	-0,5983
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₃₂	8,368	87474	0,9387
<i>n</i> -C ₁₅ / <i>n</i> -C ₃₃	-	-	-

Dos gráficos das figuras 4.2.1.3 e 4.2.1.4 observou-se que tanto as razões com $n-C_{14}$, quanto as razões com $n-C_{15}$ variaram linearmente com a fração de n -parafinas nas misturas.

Os valores obtidos das correlações de Pearson para as razões com $n-C_{14}$ e $n-C_{15}$, apresentaram na maior parte dos casos valores $\geq 0,9$, ou seja, correlações perfeitas (FMV, 2003). Para as razões com $n-C_{14}$ aquelas que se enquadraram nesta faixa foram entre $n-C_{11}$ até $n-C_{26}$ e para razões com $n-C_{15}$ entre $n-C_{11}$ até $n-C_{24}$ (Tabelas 4.2.1.3 e 4.2.1.4, respectivamente).

Para as razões com $n-C_{14}$, observou-se que apesar das razões situadas na faixa entre $n-C_{11}$ até $n-C_{26}$ apresentarem altos coeficientes de correlação ($\geq 0,9$), a figura 4.2.1.2, mostra que as razões entre $n-C_{20}$ a $n-C_{26}$ mostraram uma variação mais significativa nos valores das razões em relação às razões entre $n-C_{12}$ até $n-C_{19}$. As razões acima de $n-C_{27}$, mostraram baixas correlações entre os pontos (tabela 4.2.1.3), em função da maior dispersão e ausência de alguns dados em determinadas amostras. (Tabela 4.2.1.1). As razões $n-C_{14}/n-C_{11}$ e $n-C_{14}/n-C_{32}$, mostraram as variações mais significativas nos valores das razões em função aumento de n -parafinas.

No caso das razões com $n-C_{15}$, também, apesar das razões situadas na faixa entre $n-C_{11}$ até $n-C_{24}$ apresentarem altos coeficientes de correlação ($\geq 0,9$), a figura 4.2.1.3, mostra que as razões entre $n-C_{20}$ a $n-C_{26}$ mostraram variações mais significativa nos valores das razões em relação às razões entre $n-C_{12}$ até $n-C_{19}$. As razões acima de $n-C_{27}$, assim como no caso das razões com $n-C_{14}$ mostraram baixas correlações entre os pontos (tabela 4.2.1.4), em função da maior dispersão e ausência de alguns dados em determinadas amostras.

Tanto no caso das razões com $n-C_{14}$ e razões com $n-C_{15}$, não foram efetuadas as regressões para as razões abaixo de $n-C_{11}$ e a razão com o n -alcano $n-C_{33}$ pois não apresentaram dados suficientes (ao menos 3) para todas as amostras (tabelas 4.2.1.1 e 4.2.2.2).

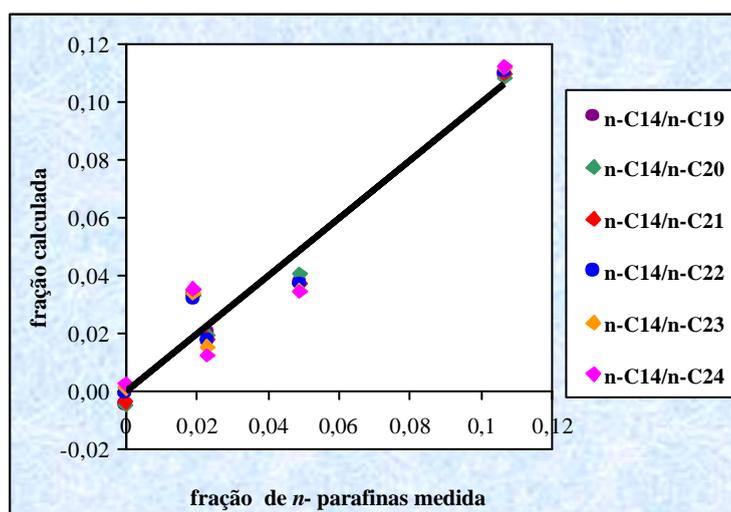
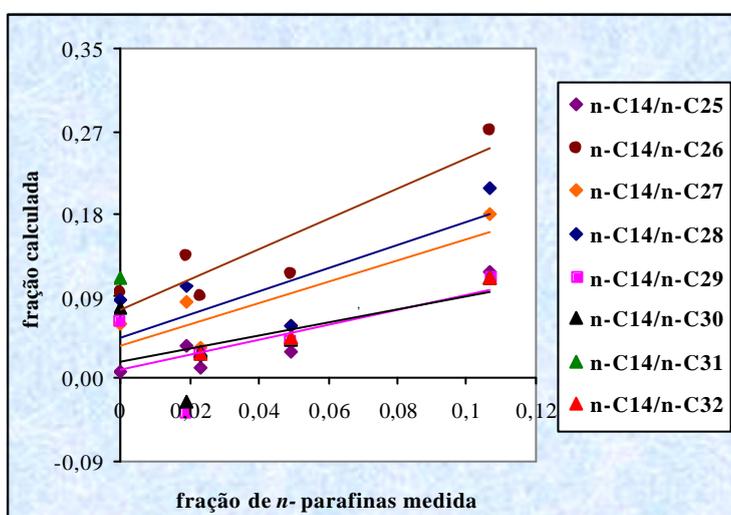
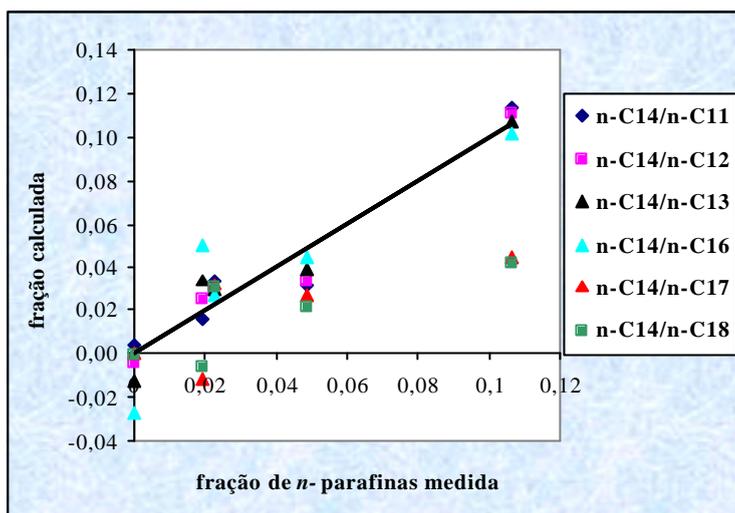
Uma vez que os n -alcanos de menor peso molecular ($< C_{11}$), estão sujeitos a perdas por evaporação durante as etapas de armazenamento, manipulação e análise, e os n -alcanos de maior peso molecular ($>n-C_{30}$) por apresentarem teores muito baixo nestas amostras e não terem sido detectados, não são parâmetros adequados para a obtenção de razões e quantificação do aditivo “ n -parafinas” nas misturas.

Esse comportamento, evidencia que a similaridade nas propriedades químicas do aditivo *n*-parafinas e o óleo de referência permitiu uma interação efetiva entre eles, e com isso foi possível obter relações entre *n*-alcanos, que refletissem as proporções relativas de aditivo nestas misturas.

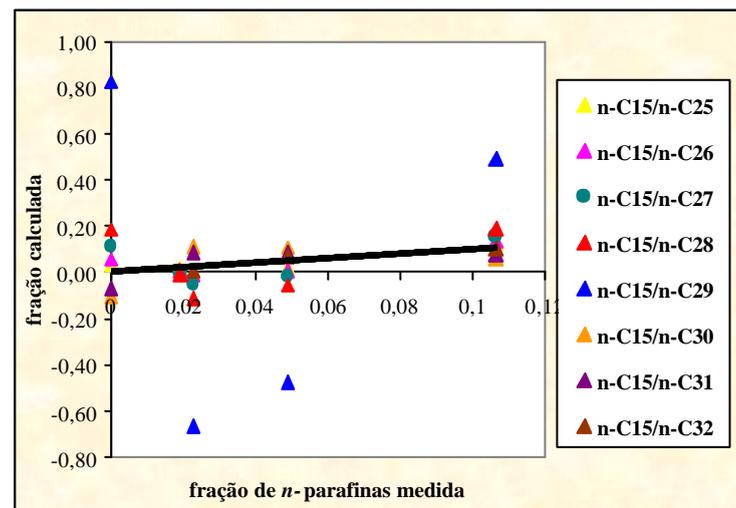
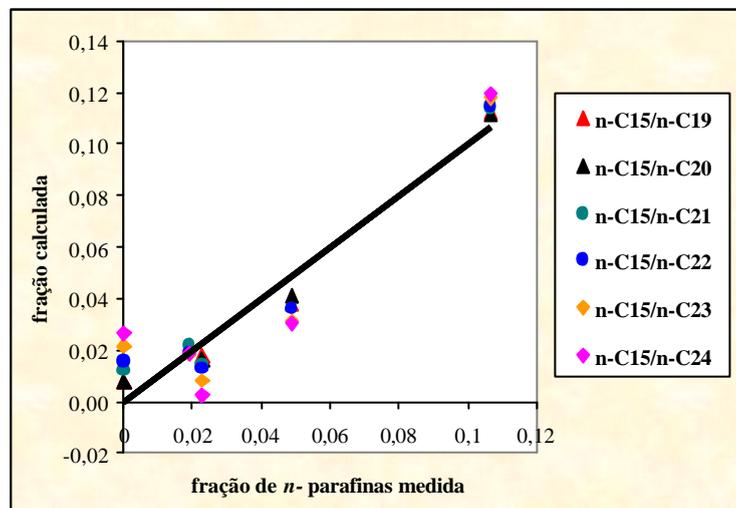
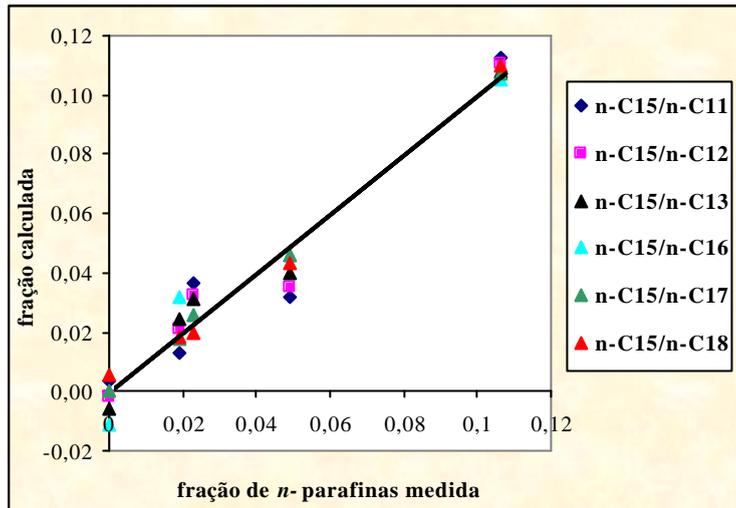
Para avaliar se as razões com os *n*-alcanos *n*-C₁₄ e *n*-C₁₅ são adequadas para a estimativa da fração de contaminante *n*-parafinas nas misturas, foram plotados gráficos correlacionando a fração de *n*-parafinas medida nas misturas *versus* a fração de *n*-parafinas calculada utilizando os parâmetros da reta obtidos através de regressão linear (Tabelas 4.2.1.3 e 4.2.1.4) e as razões com os *n*-alcanos *n*-C₁₄ e *n*-C₁₅ obtidas dos cromatogramas gasosos das misturas.

Nas figuras 4.2.1.4 e 4.2.1.5 são mostrados os gráficos onde estão plotadas as frações de *n*-parafinas calculadas, *versus* a fração de *n*-parafinas medidas das misturas.

Na tabela 4.2.1.5 são mostrados os valores das correlações entre as frações de *n*-parafinas calculadas e medidas para as razões com *n*-C₁₄ e *n*-C₁₅.



Figuras 4.2.1.4 - Frações de *n*-parafinas calculadas *versus* fração de *n*-parafinas medidas das misturas, para as razões com *n*-C₁₄.



Figuras 4.2.1.5 - Frações de *n*-parafinas calculadas *versus* fração de *n*-parafinas medidas das misturas, para as razões com *n*-C₁₅.

Tabela 4.2.1.5- Coeficientes de determinação (r^2) entre as frações de n -parafinas medidas e calculadas usando as razões com n -C₁₄ e n -C₁₅.

Razão	Coeficiente (r^2)	Razão	Coeficiente (r^2)
n -C ₁₄ / n -C ₁₁	0,9303	n -C ₁₅ / n -C ₁₁	0,9244
n -C ₁₄ / n -C ₁₂	0,9514	n -C ₁₅ / n -C ₁₂	0,9579
n -C ₁₄ / n -C ₁₃	0,9284	n -C ₁₅ / n -C ₁₃	0,9696
n -C ₁₄ / n -C ₁₆	0,7916	n -C ₁₅ / n -C ₁₆	0,9553
n -C ₁₄ / n -C ₁₇	0,756	n -C ₁₅ / n -C ₁₇	0,9974
n -C ₁₄ / n -C ₁₈	0,8102	n -C ₁₅ / n -C ₁₈	0,9883
n -C ₁₄ / n -C ₁₉	0,9470	n -C ₁₅ / n -C ₁₉	0,9644
n -C ₁₄ / n -C ₂₀	0,9558	n -C ₁₅ / n -C ₂₀	0,9729
n -C ₁₄ / n -C ₂₁	0,9384	n -C ₁₅ / n -C ₂₁	0,9372
n -C ₁₄ / n -C ₂₂	0,9516	n -C ₁₅ / n -C ₂₂	0,9242
n -C ₁₄ / n -C ₂₃	0,9315	n -C ₁₅ / n -C ₂₃	0,8601
n -C ₁₄ / n -C ₂₄	0,9169	n -C ₁₅ / n -C ₂₄	0,8087
n -C ₁₄ / n -C ₂₅	0,0882	n -C ₁₅ / n -C ₂₅	0,6909
n -C ₁₄ / n -C ₂₆	0,8342	n -C ₁₅ / n -C ₂₆	0,4889
n -C ₁₄ / n -C ₂₇	0,7131	n -C ₁₅ / n -C ₂₇	0,2153
n -C ₁₄ / n -C ₂₈	0,5799	n -C ₁₅ / n -C ₂₈	0,0864
n -C ₁₄ / n -C ₂₉	0,534	n -C ₁₅ / n -C ₂₉	0,0040
n -C ₁₄ / n -C ₃₀	0,3404	n -C ₁₅ / n -C ₃₀	0,2062
n -C ₁₄ / n -C ₃₁	0,0635	n -C ₁₅ / n -C ₃₁	0,3580
n -C ₁₄ / n -C ₃₂	0,9828	n -C ₁₅ / n -C ₃₂	0,8813

Das figuras 4.2.1.4 e 4.2.1.5, observa-se que para tanto para as razões com n -C₁₄ quanto n -C₁₅, os gráficos correlacionando as frações de n -parafinas medidas e as calculadas utilizando os parâmetros das equações das retas obtidas das tabelas 4.2.1.3 e 4.2.1.4 mostraram um comportamento linear.

Da Tabela 4.2.1.5, onde estão mostradas as correlações entre as frações de n -parafinas medidas e calculadas, foram observadas correlações perfeitas (valores em negrito) para as razões situadas na faixa entre n -C₁₁ a n -C₁₃ e n -C₁₉ a n -C₂₄ (para as razões com n -C₁₄) e entre n -C₁₁ a n -C₂₂ (para as razões com n -C₁₅).

Para as razões com n -C₁₄ aquela que apresentou a melhor correspondência entre as frações calculadas e as frações medidas foi n -C₁₄/ n -C₂₀ ($r^2 = 0,9558$) e com n -C₁₅ a melhor indicadora foi n -C₁₅/ n -C₁₇ ($r^2 = 0,9974$).

Portanto o uso de razões de n -alcanos com n -C₁₄ e n -C₁₅ é adequado para a estimar quantitativamente o contaminante n -parafinas em óleos, utilizando os parâmetros das equações das retas obtidas das tabelas 4.2.1.3 e 4.2.1.4 respectivamente, dentro dos limites de 0 a 10% de contaminante em amostras contaminadas de óleos.

- Misturas sintéticas com UNIVIS

As percentagens do aditivo UNIVIS utilizadas nas misturas foram de 1,31%, 2,47%, 5,01% e 11,33%.

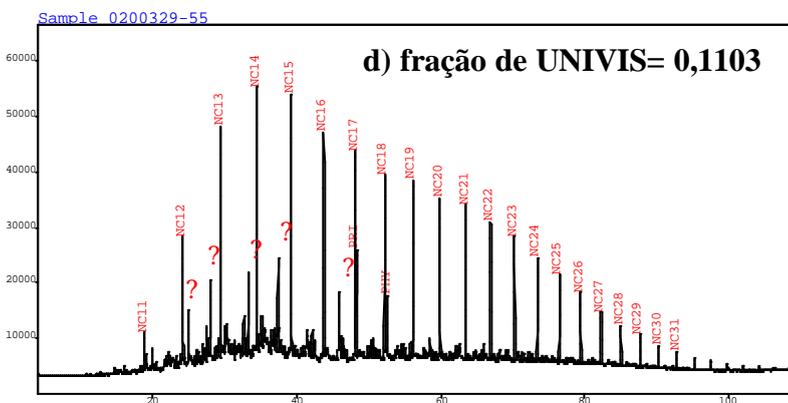
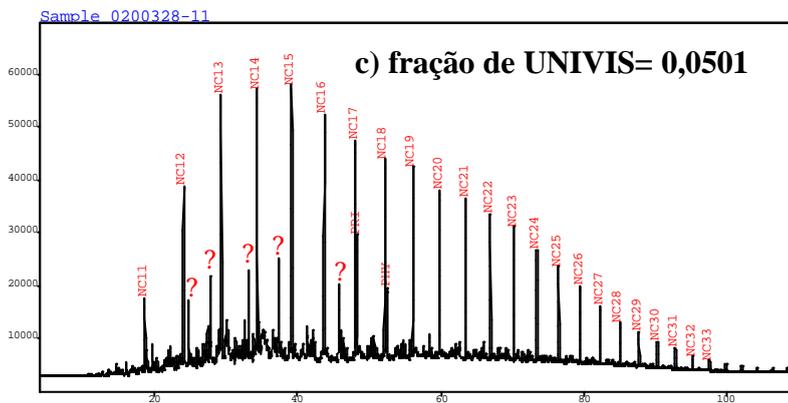
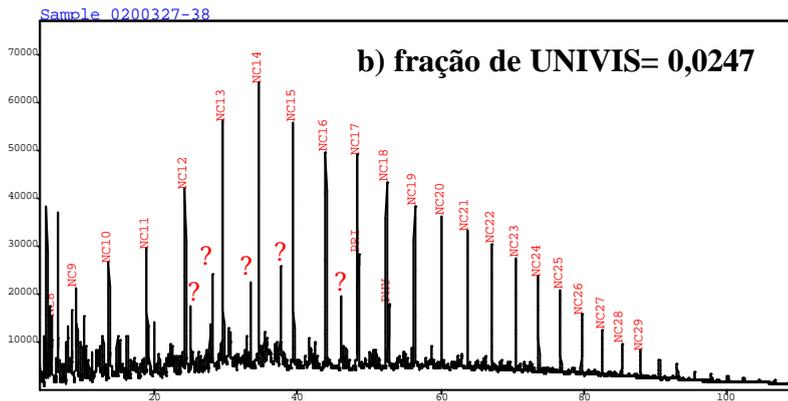
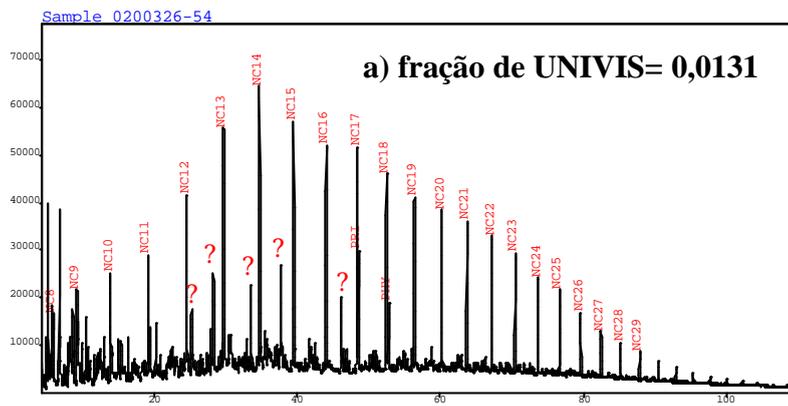
De maneira geral observou-se que este contaminante não provocou modificações nítidas na “assinatura” cromatográfica original do óleo de referência, ao contrário do observado para o caso do aditivo *n*-parafinas.

A região do cromatograma do óleo de referência, que poderia ser afetada pelo aditivo UNIVIS está compreendida entre os tempos de retenção de 20 e 50 minutos, e engloba a região do UCM (mistura complexa não resolvida) do contaminante e os *n*-alcanos homólogos entre *n*-C₁₂ a *n*-C₁₇. Nas misturas sintéticas, observou-se que aumentando a fração do UNIVIS, as intensidades relativas tanto dos *n*-alcanos entre *n*-C₁₂ a *n*-C₁₇ e de alguns picos situados entre estes *n*-alcanos, foram apenas ligeiramente alteradas. Os picos fora desta região praticamente não apresentaram nenhuma modificação nas suas intensidades relativas (Figuras 4.2.1.6 a, b, c, d).

Considerando-se estas pequenas modificações apresentadas nas misturas sintéticas, foram selecionados os picos referentes aos *n*-alcanos *n*-C₁₂ a *n*-C₁₆, juntamente com os picos denominados ? (alfa), ? (beta), ? (gama), ? (delta) e ? (epsilon) situados entre estes *n*-alcanos homólogos e que correspondem a isoprenóides.

Na Tabela 4.2.1.6 são mostrados os valores das razões entre os picos escolhidos de acordo com a fração de aditivo UNIVIS nas misturas, sendo o ponto referente ao valor de fração igual a zero, correspondente ao óleo de referência.

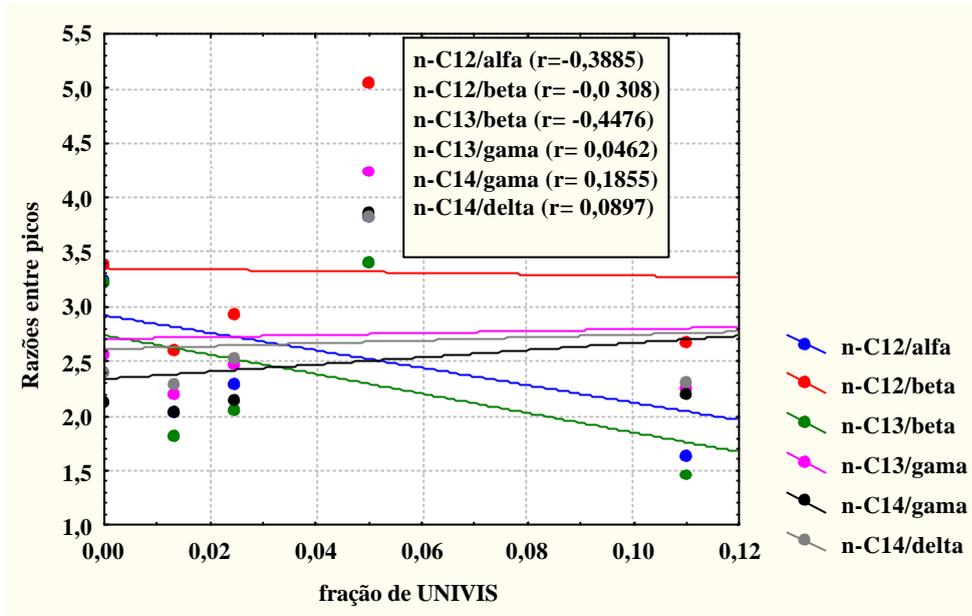
Na figura 4.2.1.7, está mostrado o gráfico para as razões com os picos selecionados, variando-se a fração do contaminante UNIVIS nas misturas.



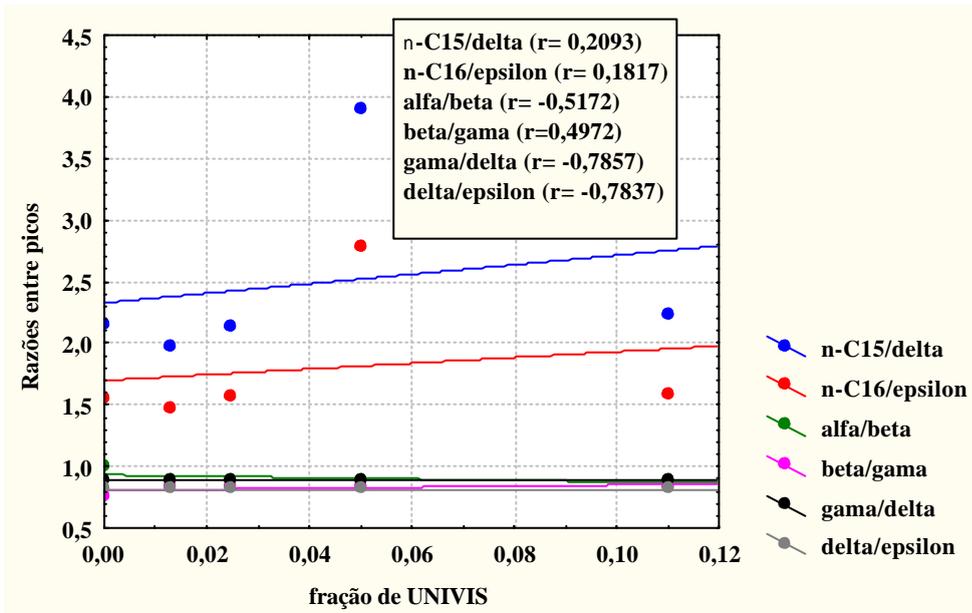
Figuras 4.2.1.6– Cromatogramas das misturas sintéticas, variando-se a fração do aditivo UNIVIS: a) 0,0131, b) 0,0247, c) 0,0501, d) 0,1103.

Tabela 4.2.1.6 – Valores das razões entre picos variando-se a fração de UNIVIS nas misturas sintéticas.

	fração de UNIVIS nas misturas				
Razão	0	0,0131	0,0247	0,0501	0,1133
<i>nC₁₂/?</i>	3,23	2,04	2,30	3,82	1,64
<i>nC₁₂/?</i>	2,88	1,82	2,05	3,40	1,46
<i>nC₁₃/?</i>	3,03	2,60	2,93	5,04	2,67
<i>nC₁₃/?</i>	2,56	2,19	2,47	4,24	2,25
<i>nC₁₄/?</i>	2,69	2,56	2,84	4,29	2,60
<i>nC₁₄/?</i>	2,39	2,28	2,53	3,81	2,31
<i>nC₁₅/?</i>	2,16	1,97	2,14	3,90	2,24
<i>nC₁₆/?</i>	1,54	1,47	1,56	2,79	1,59
? ?	1,00	0,89	0,89	0,89	0,89
???	0,76	0,84	0,84	0,84	0,84
???	0,89	0,89	0,89	0,89	0,89
???	0,82	0,82	0,82	0,81	0,81



a) Razões entre $n\text{-C}_{12}/\text{alfa}$ a $n\text{-C}_{14}/\text{delta}$



b) Razões entre $n\text{-C}_{15}/\text{delta}$ a $\text{delta}/\text{epsilon}$

Figuras 4.2.1.7 – Razões entre os picos selecionados nos cromatogramas das misturas *versus* a fração de UNIVIS nas misturas óleo de referência + UNIVIS e as respectivas correlações de Pearson (r).

De maneira geral, observou-se que as razões escolhidas entre os *n*-alcanos homólogos e alguns picos, a maioria deles provavelmente isoprenóides situados entre estes *n*-alcanos, não mostraram nenhuma tendência linear bem definida com o aumento da fração de UNIVIS nas misturas, sendo este fato confirmado pelos baixos valores dos coeficientes de correlação das retas ($< 0,1$) na maior parte dos casos (Figuras 4.2.1.7).

Dos gráficos das figuras 4.2.1.7, observa-se também que a maior parte destas razões apresentaram variações praticamente constantes com o aumento da fração de UNIVIS, principalmente no caso das razões feitas com os picos situados entre os *n*-alcanos (figura 4.2.1.7 b). Os valores de razão correspondentes a fração de UNIVIS $f= 0,0489$, em todos os casos apresentaram um considerável aumento.

Conforme os dados geoquímicos indicam, parece não haver uma relação direta entre a percentagem de contaminante presente na mistura e a as razões entre picos escolhidos nos cromatogramas. Neste caso, as diferenças nas propriedades químicas entre o óleo de referência e o aditivo, devem ter dificultado de maneira acentuada a homogeneização das propriedades das misturas a ponto da composição química do óleo ser pouco afetada.

Desta forma o uso de razões entre picos nos cromatogramas das misturas sintéticas com UNIVIS é inadequado para a estimar quantitativamente este aditivo nas misturas.

4.2.2 – Análise Estatística multivariada das razões de n -alcanos com n -C₁₄ e n -C₁₅ e fração de n -parafinas nas misturas.

Após a análise das razões de n -alcanos com n -C₁₄ e n -C₁₅ por cromatografia gasosa, para a estimativa quantitativa da fração de n -parafinas nas misturas sintéticas (seção 4.2.1), tentou-se avaliar quais destas razões seriam as melhores indicadoras, além de determinar a importância de cada uma delas, para estimativa da fração de n -parafinas nestas misturas. Isto foi feito utilizando as ferramentas estatísticas de Análise de Componentes Principais (PCA), de *Clusters* e da Regressão Múltipla Sequencial.

As amostras utilizadas neste estudo consistiram nas misturas sintéticas do óleo de referência com frações conhecidas do aditivo n -parafinas. Sendo $f=0$ (óleo de referência; $f=0,0190$ (1,90% de n -parafinas); $f=0,0228$ (2,28% de n -parafinas), $f=0,0489$ (4,89% de n -parafinas) e $f=0,1066$ (10,66% de n -parafinas). As variáveis consistiram nas razões com os n -alcanos n -C₁₄ e n -C₁₅ (obtidas dos cromatogramas gasosos das amostras) e as frações de n -parafinas nas misturas.

Neste tipo de análise as colunas representam as variáveis (razões de n -alcanos com n -C₁₄, n -C₁₅ e fração de n -parafinas) e as linhas as diferentes amostras analisadas (óleo de referência, 1,90% de n -parafinas, 2,28% de n -parafinas, 4,89% de n -parafinas e 10,66% de n -parafinas)

4.2.2.1 - Sequência de análises realizadas

O processo de análise das variáveis (frações de n -parafinas nas misturas e razões com n -C₁₄ e razões com n -C₁₅), envolveu as seguintes etapas:

- Análises de estatística descritiva das variáveis, efetuando-se medidas de tendência central, para avaliar tendência das distribuições, assim como medidas da dispersão das variáveis para avaliar o seu alcance.
- Avaliação do relacionamento entre as variáveis, através da análise dos coeficientes de correlação de *Pearson* (r) e análise de componentes principais (PCA) das variáveis estudadas.
- A partir das análises acima, selecionou-se quais destes conjuntos de razões guardaram o mais forte relacionamento com a fração de n -parafinas nas misturas, para que possam ser usadas como suas indicadoras, complementando esta análise juntamente com a análise de *clusters*.

- Após a seleção das razões, aplicou-se a análise estatística de regressão múltipla às razões de *n*-alcanos com *n*-C₁₄ e *n*-C₁₅, para obter a contribuição (peso) de cada razão sobre a fração de *n*-parafinas nas misturas.

4.2.2.2 – Estatística descritiva das variáveis analisadas

A estatística descritiva procura estudar várias medidas de dispersão que podem avaliar diversos aspectos da variabilidade de um conjunto de dados. As principais são amplitude, desvio médio, variância, desvio padrão e o erro padrão (MSW, 1999).

Estas medidas permitem que se identifique até que ponto os resultados se concentram ou não ao redor da tendência central de um conjunto de observações.

As análises de estatística descritiva das variáveis foram obtidas utilizando o programa *Statistica for windows (Statsoft, 1999)*.

Nas Tabela 4.2.2.1 e 4.2.2.2, são mostradas as médias, mínimos, máximos, desvios padrões e amplitudes das variáveis.

Tabela 4.2.2.1 – Resultados de estatística descritiva das variáveis selecionadas (razões com n -C₁₄ e fração de n -parafinas nas misturas).

Variáveis	Valores Mínimos	Valores Máximos	Médias	Desvios padrões	Amplitudes (valores máximos – valores mínimos)
fração de n -parafinas	0,000	0,1066	0,039	0,041	0,107
n -C14/ n -C8	1,398	10,499	5,948	6,436	9,101
n -C14/ n -C9	1,378	8,084	4,731	4,742	6,706
n -C14/ n -C10	1,457	7,004	4,231	3,922	5,547
n -C14/ n -C11	1,200	42,320	14,552	16,163	41,120
n -C14/ n -C12	1,110	11,960	5,180	4,039	10,850
n -C14/ n -C13	1,050	5,160	2,838	1,479	4,110
n -C14/ n -C16	1,270	3,550	2,446	0,821	2,280
n -C14/ n -C17	1,420	5,190	3,058	1,368	3,770
n -C14/ n -C18	1,730	6,830	3,760	1,894	5,100
n -C14/ n -C19	1,920	7,570	4,100	2,107	5,650
n -C14/ n -C20	2,250	8,700	4,764	2,409	6,450
n -C14/ n -C21	2,480	8,650	4,816	2,320	6,170
n -C14/ n -C22	2,864	10,106	5,469	2,763	7,242
n -C14/ n -C23	3,677	11,556	6,398	3,049	7,879
n -C14/ n -C24	4,587	13,466	7,573	3,488	8,879
n -C14/ n -C25	5,993	16,294	9,093	4,182	10,301
n -C14/ n -C26	8,577	20,289	11,922	4,831	11,713
n -C14/ n -C27	11,148	26,561	16,342	6,012	15,413
n -C14/ n -C28	14,430	36,622	22,952	8,385	22,192
n -C14/ n -C29	18,625	42,108	27,905	10,292	23,483
n -C14/ n -C30	25,133	62,788	41,531	17,026	37,656
n -C14/ n -C31	29,895	73,959	54,092	23,204	44,064
n -C14/ n -C32	47,409	121,619	76,789	39,443	74,210
n -C14/ n -C33	73,244	73,244	73,244	-	0,000

Tabela 4.2.2.2 – Resultados de estatística descritiva das variáveis selecionadas (razões com $n-C_{15}$ e fração de n -parafinas nas misturas).

Variáveis	Valores Mínimos	Valores Máximos	Médias	Desvios padrões	Amplitudes (valores máximos – valores mínimos)
fração de n -parafinas	0,000	0,107	0,039	0,041	0,106
$n-C_{15}/n-C_8$	1,259	5,634	3,447	3,093	4,374
$n-C_{15}/n-C_9$	1,259	5,634	3,447	3,093	3,096
$n-C_{15}/n-C_{10}$	1,242	4,338	2,790	2,189	2,445
$n-C_{15}/n-C_{11}$	1,090	22,610	8,216	8,481	21,520
$n-C_{15}/n-C_{12}$	1,000	6,390	2,978	2,030	5,390
$n-C_{15}/n-C_{13}$	0,950	2,760	1,672	0,667	1,810
$n-C_{15}/n-C_{16}$	1,140	1,890	1,468	0,273	0,750
$n-C_{15}/n-C_{17}$	1,280	2,780	1,826	0,581	1,500
$n-C_{15}/n-C_{18}$	1,560	3,650	2,238	0,836	2,090
$n-C_{15}/n-C_{19}$	1,730	4,040	2,434	0,929	2,310
$n-C_{15}/n-C_{20}$	2,030	4,650	2,834	1,061	2,620
$n-C_{15}/n-C_{21}$	2,230	4,620	2,874	1,001	2,390
$n-C_{15}/n-C_{22}$	2,515	5,399	3,269	1,218	2,884
$n-C_{15}/n-C_{23}$	2,912	6,173	3,845	1,325	3,261
$n-C_{15}/n-C_{24}$	3,344	7,194	4,566	1,511	3,850
$n-C_{15}/n-C_{25}$	3,952	8,704	5,510	1,859	4,752
$n-C_{15}/n-C_{26}$	5,317	10,839	7,297	2,205	5,522
$n-C_{15}/n-C_{27}$	6,911	14,190	10,117	3,103	7,279
$n-C_{15}/n-C_{28}$	8,945	19,564	14,335	4,929	10,619
$n-C_{15}/n-C_{29}$	11,546	25,619	18,256	6,859	14,073
$n-C_{15}/n-C_{30}$	11,278	37,432	19,633	12,205	26,153
$n-C_{15}/n-C_{31}$	11,336	52,179	22,431	19,871	40,843
$n-C_{15}/n-C_{32}$	8,836	9,593	9,245	0,382	0,757
$n-C_{15}/n-C_{33}$	5,939	5,939	5,939	-	0,0000

Os dados das tabelas 4.2.2.1 e 4.2.2.2 mostram que tanto as razões com $n-C_{14}$, quanto as razões com $n-C_{15}$, mostraram distribuições similares nas amplitudes. Nestas tabelas, os valores maiores que 9 estão destacados em vermelho e os menores que 1 em azul. De um modo geral, observou-se que em ambos os casos, as razões situadas entre $n-C_{12}$ a $n-C_{26}$ apresentaram médias, desvios padrões e amplitudes semelhantes.

Para as razões com $n-C_{14}$ observou-se que acima de $n-C_{26}$ as médias e amplitudes nos valores das razões aumentaram muito (valores em vermelho), assim como algumas razões abaixo de $n-C_{12}$ (Tabela 4.2.2.1). No caso das razões com $n-C_{15}$ (Tabela 4.2.2.1), semelhantemente às razões com $n-C_{14}$, as razões acima de $n-C_{25}$ apresentaram os maiores valores médios e amplitudes, porém, as amplitudes desses valores foram menores para as razões com $n-C_{15}$, em relação aos apresentados pelas razões com $n-C_{14}$.

Outra maneira de avaliar a distribuição dos valores das variáveis é através de um gráfico denominado diagrama de “box-plot”. Neste tipo de diagrama pode-se observar a tendência central de cada variável (o valor médio) e a variabilidade dos valores ao redor da média (amplitude), e do desvio padrão.

As figuras 4.2.2.1 e 4.2.2.2 mostram os diagramas “box-plot” das variáveis razões com n -C₁₄ e n -C₁₅ e a fração de n -parafinas nas misturas, onde o quadrado no centro assinala a média, o retângulo a média mais um desvio padrão e a linha seccionada nos dois extremos, os valores de média mais 1,96 desvio-padrão.

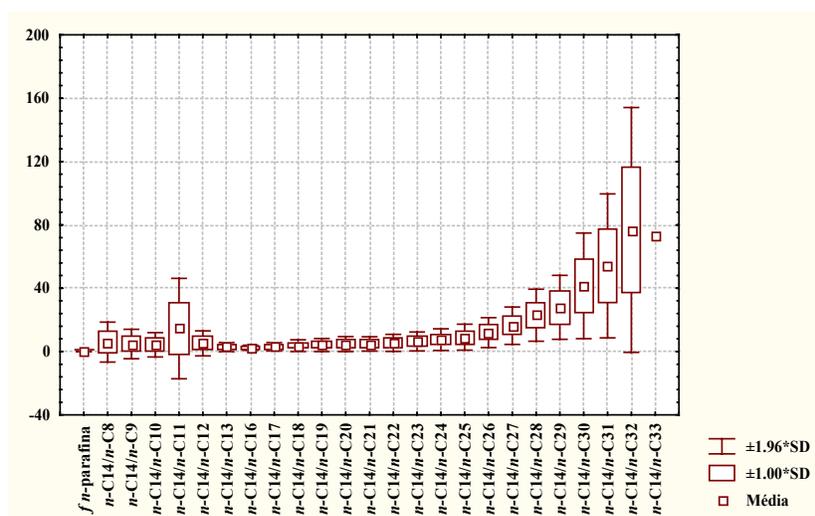


Figura 4.2.2.1- Gráfico “box-plot” mostrando a distribuição original das razões de n -alcanos com n -C₁₄.

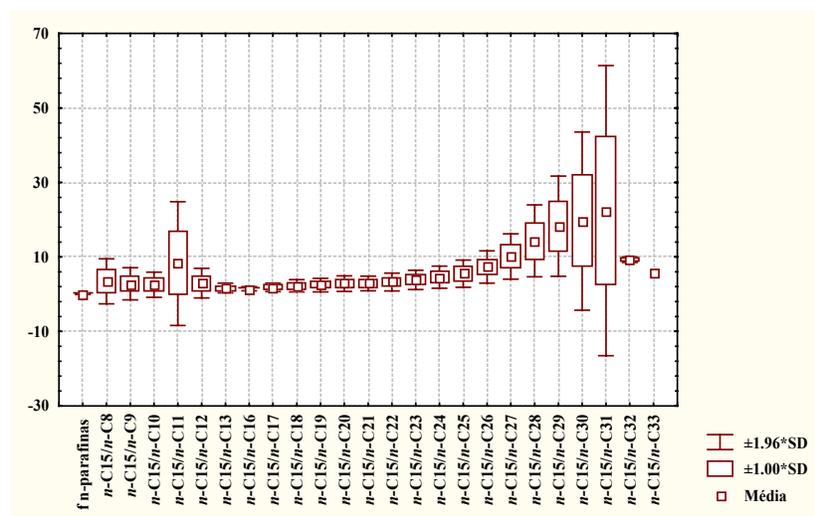


Figura 4.2.2.2- Gráfico “box-plot” mostrando a distribuição original das razões de n -alcanos com n -C₁₅.

Os diagramas de “box-plot” das figuras 4.2.1.1 e 4.2.1.2 também mostraram que, tanto as razões com $n-C_{14}$ quanto as razões com $n-C_{15}$ apresentaram uma distribuição similar em termos de amplitude das razões. Em ambos os casos, observa-se que aproximadamente as razões entre $n-C_{12}$ até $n-C_{26}$ mostraram amplitudes pequenas e muito próximas. As razões abaixo de $n-C_{12}$ e acima de $n-C_{26}$ mostraram dispersões maiores do que o conjunto de razões entre $n-C_{12}$ até $n-C_{26}$, sendo que no caso das razões acima de $n-C_{26}$, as amplitudes aumentaram progressivamente, deixando o conjunto de dados original com o aspecto de uma “cauda”.

A partir da análise dos histogramas das variáveis estudadas, também buscou-se obter informações com respeito às suas distribuições. O histograma é um gráfico composto por retângulos justapostos em que a base de cada um deles corresponde ao intervalo de classe e a sua altura à respectiva frequência. A curva de frequências é uma curva obtida quando o número de intervalo de classes tende ao infinito ou a amplitude do intervalo tende a zero. Na realidade é uma distribuição de medidas contínuas (MSW, 1999). Nas figuras 4.2.2.3 e 4.2.2.4 são mostrados os histogramas para algumas razões com $n-C_{14}$ e com $n-C_{15}$ respectivamente.

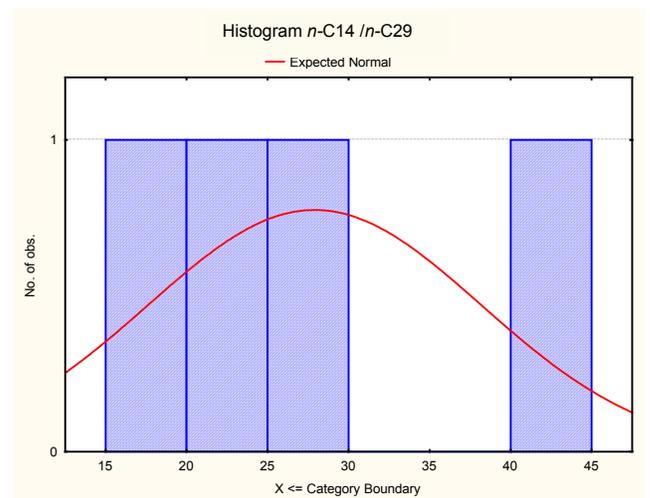
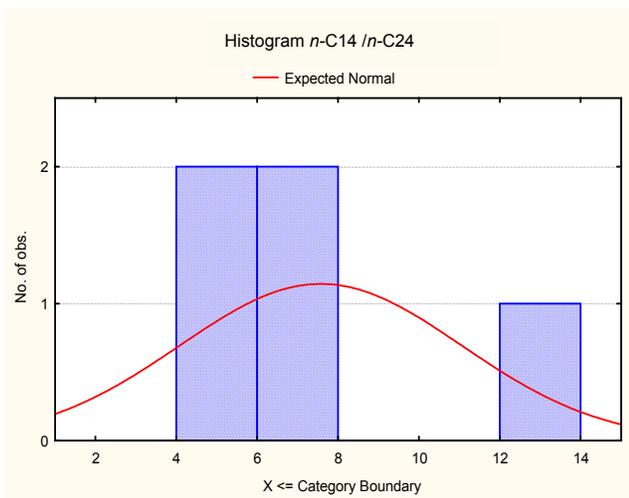
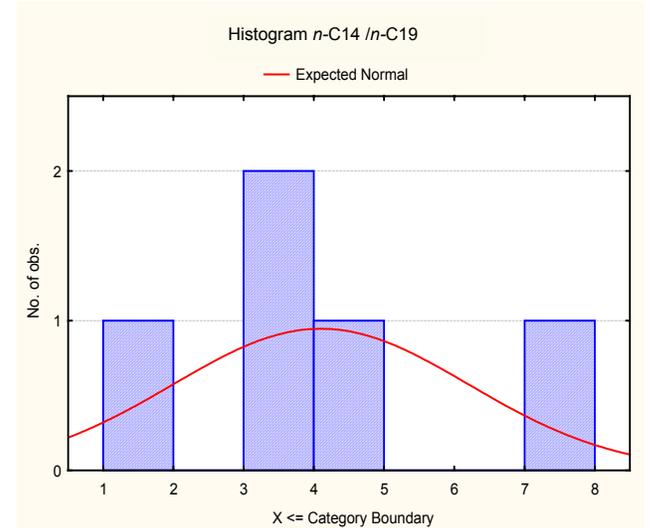
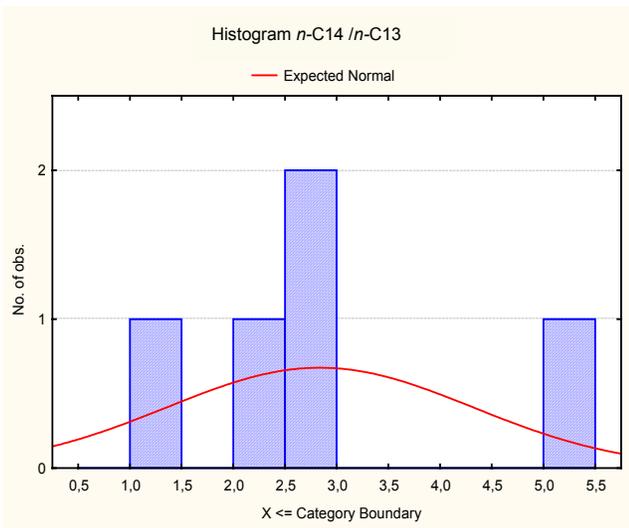
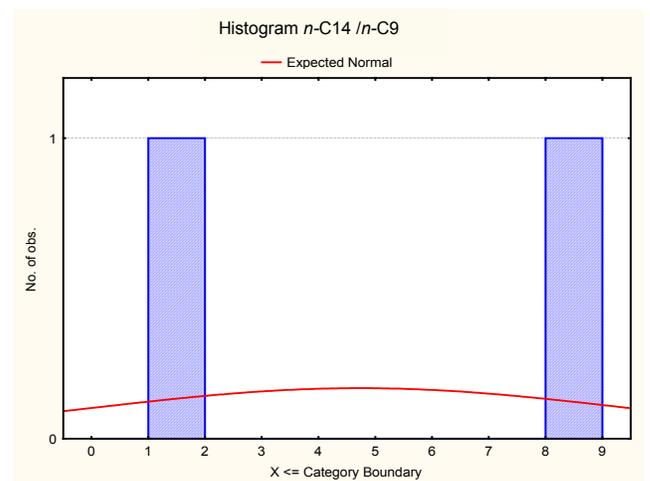
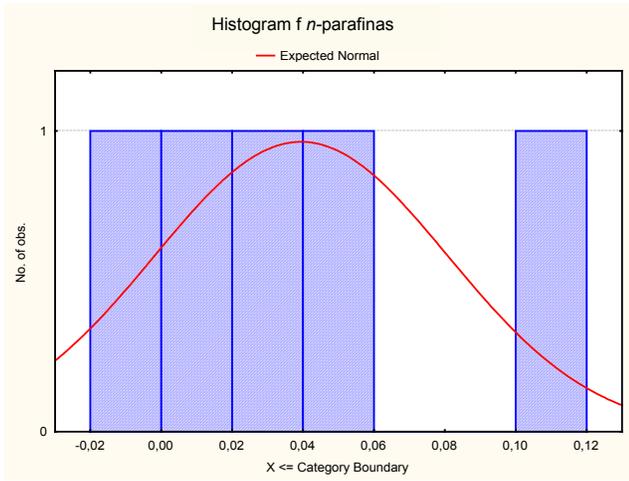


Figura 4.2.2.3- Histogramas de algumas razões com $n-C_{14}$.

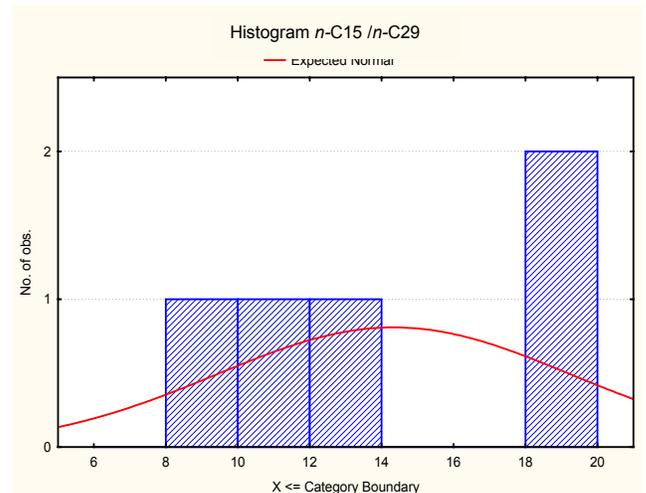
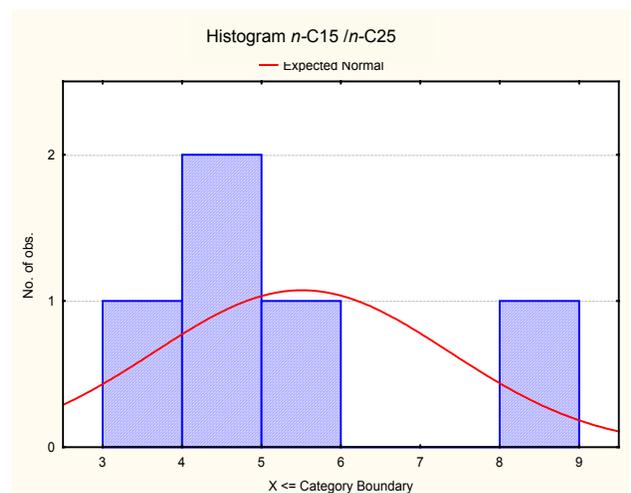
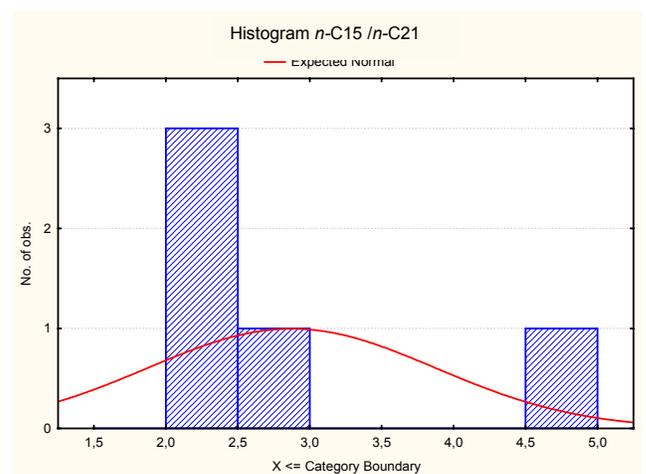
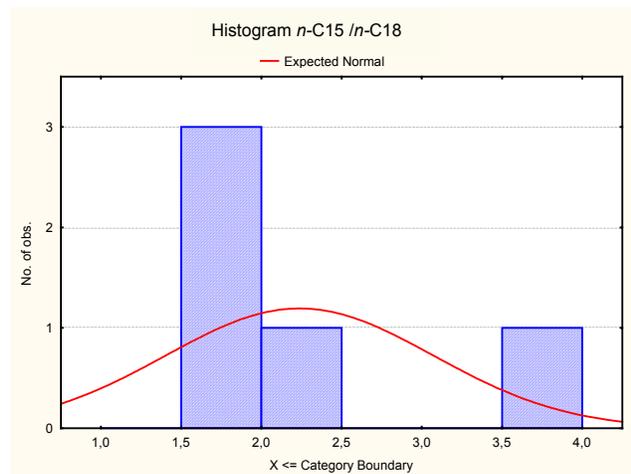
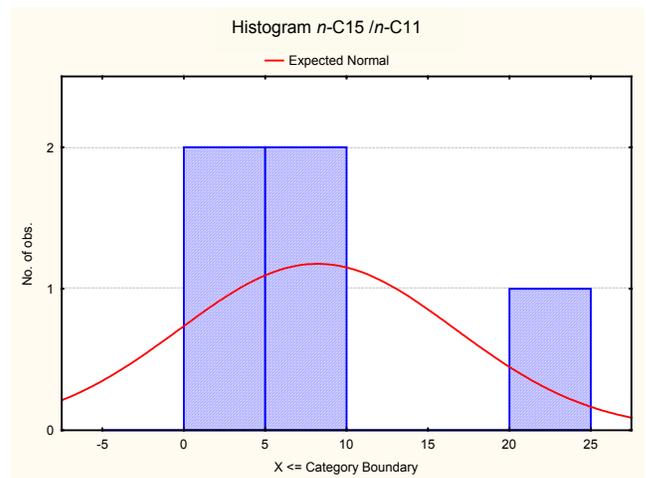
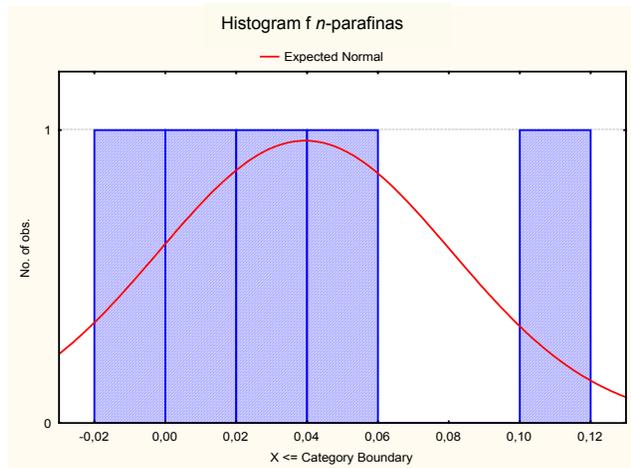


Figura 4.2.2.4- Histogramas de algumas razões com n -C₁₅.

Através da análise dos histogramas das razões com $n-C_{14}$ e $n-C_{15}$, percebe-se que não é possível fazer uma avaliação precisa das distribuições dos dados utilizando este tipo de gráfico. Isto ocorre porque o conjunto de dados é pequeno, e cada variável apresenta somente uma observação por amostra. Isso reflete em distribuições dispersas dessas frequências, das quais não podem ser extraídas informações conclusivas sobre as distribuições dos dados (Figuras 4.2.2.3 e 4.2.2.4). Neste sentido, os diagramas “box-plot” permitiram uma visualização mais adequada das distribuições dos dados (Figuras 4.2.2.1 e 4.1.2.2).

Em seguida, o relacionamento entre os pares de variáveis foi avaliado através da observação dos coeficientes de correlação de Pearson (r) (MÉTODOS, 2003). As tabelas 4.2.2.3 e 4.2.2.4, mostram respectivamente a matriz de correlação entre as razões com $n-C_{14}$ e entre as razões com $n-C_{15}$.

Para efeito de visualização, os coeficientes de correlação foram identificados por meio de cores. Como o número de variáveis é relativamente baixo, optou-se por trabalhar com três faixas de valores de coeficientes, ou seja: aceitável, alto e perfeito. Para isto considerou-se aceitável os coeficientes acima de 0,6; altos entre 0,7 e 0,8, e perfeitos entre 0,9 a 1,0 (GONZÁLEZ, 1998).

Tabela 4.2.2.3 – Coeficientes de correlação de Pearson (*r*) entre as variáveis analisadas (fração de *n*-parafinas nas misturas e razões com *n*-C₁₄).

	fração de <i>n</i> -parafinas	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C8	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C9	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C10	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C11	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C12	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C13	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C16	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C17	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C18	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C19	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C20	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C21	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C22	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C23	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C24	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C25	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C26	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C27	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C28	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C29	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C30	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C31	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C32	<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C33
fração de <i>n</i> -parafinas	1,00																								
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C8	-	1,00																							
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C9	-	1,00	1,00																						
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C10	-	1,00	1,00	1,00																					
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C11	0,96	-0,38	-0,40	-0,42	1,00																				
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C12	0,98	-0,26	-0,28	-0,30	0,99	1,00																			
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C13	0,96	-0,16	-0,18	-0,21	0,95	0,99	1,00																		
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C16	0,89	0,03	0,00	-0,04	0,84	0,92	0,97	1,00																	
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C17	0,98	-0,19	-0,22	-0,24	0,95	0,98	1,00	0,97	1,00																
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C18	0,98	-0,20	-0,22	-0,24	0,96	0,99	0,99	0,95	1,00	1,00															
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C19	0,97	-0,15	-0,18	-0,20	0,96	0,99	0,99	0,95	0,99	1,00	1,00														
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C20	0,98	-0,16	-0,18	-0,21	0,95	0,99	0,99	0,95	0,99	1,00	1,00	1,00													
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C21	0,97	-0,13	-0,15	-0,18	0,95	0,98	0,99	0,94	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	0											
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C22	0,98	-0,17	-0,19	-0,21	0,96	0,99	0,98	0,92	0,98	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00											
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C23	0,97	-0,14	-0,16	-0,18	0,95	0,98	0,97	0,91	0,97	0,99	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00										
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C24	0,96	-0,12	-0,14	-0,16	0,94	0,97	0,96	0,91	0,96	0,98	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00									
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C25	0,94	-0,11	-0,13	-0,15	0,94	0,96	0,94	0,87	0,94	0,97	0,98	0,98	0,98	0,99	0,99	1,00	1,00								
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C26	0,91	-0,09	-0,10	-0,12	0,93	0,94	0,92	0,84	0,91	0,94	0,96	0,96	0,97	0,97	0,98	0,99	1,00	1,00							
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C27	0,84	-0,02	-0,03	-0,04	0,86	0,88	0,84	0,76	0,83	0,88	0,90	0,90	0,92	0,92	0,94	0,95	0,97	0,99	1,00						
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C28	0,76	0,03	0,03	0,02	0,78	0,79	0,75	0,66	0,74	0,80	0,83	0,82	0,84	0,85	0,88	0,89	0,92	0,95	0,99	1,00					
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C29	0,73	-0,80	-0,80	-0,79	0,68	0,57	0,44	0,22	0,47	0,51	0,50	0,50	0,50	0,54	0,54	0,53	0,56	0,56	0,55	0,55	1,00				
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C30	0,58	-0,76	-0,75	-0,74	0,62	0,50	0,37	0,14	0,39	0,45	0,44	0,44	0,44	0,49	0,49	0,49	0,52	0,54	0,55	0,56	0,99	1,00			
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C31	0,25	-0,71	-0,70	-0,68	0,43	0,30	0,15	-0,08	0,18	0,24	0,24	0,24	0,25	0,30	0,30	0,31	0,35	0,38	0,42	0,46	0,94	0,97	1,00		
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C32	0,99	-0,59	-0,61	-0,64	0,94	0,92	0,89	0,78	0,90	0,90	0,88	0,88	0,86	0,88	0,85	0,84	0,81	0,78	0,68	0,58	0,72	0,64	0,44	1,00	
<i>n</i> -C14/ <i>n</i> -C33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Coeficiente de correlação positivo	Valor original (duas casas decimais)
ACEITÁVEL	0,55 ≤ r ≤ 0,64
ALTO	0,65 ≤ r ≤ 0,84
PERFEITO	0,85 ≤ r ≤ 1,00

Coeficiente de correlação negativo	Valor original (duas casas decimais)
ACEITÁVEL	-0,55 ≤ r ≤ -0,64
ALTO	-0,65 ≤ r ≤ -0,84
PERFEITO	-0,85 ≤ r ≤ -1,00

Tabela 4.2.2.4 – Coeficientes de correlação de Pearson (*r*) entre as variáveis analisadas (fração de *n*-parafinas nas misturas e razões com *n*-C₁₅).

	fração de <i>n</i> -parafinas	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C8	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C9	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C10	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C11	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C12	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C13	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C16	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C17	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C18	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C19	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C20	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C21	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C22	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C23	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C24	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C25	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C26	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C27	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C28	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C29	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C30	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C31	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C32	<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C33
fração de <i>n</i> -parafinas	1,00																								
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C8	-	1,00																							
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C9	-	1,00	1,00																						
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C10	-	0,99	1,00	1,00																					
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C11	0,96	-0,46	-0,49	-0,52	1,00																				
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C12	0,98	-0,38	-0,41	-0,44	0,99	1,00																			
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C13	0,99	-0,35	-0,39	-0,43	0,98	1,00	1,00																		
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C16	0,99	-0,26	-0,30	-0,34	0,93	0,97	0,99	1,00																	
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C17	1,00	-0,43	-0,46	-0,49	0,97	0,99	0,99	0,97	1,00																
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C18	0,99	-0,39	-0,42	-0,45	0,97	0,98	0,98	0,96	0,99	1,00															
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C19	0,98	-0,34	-0,36	-0,39	0,97	0,98	0,97	0,95	0,98	1,00	1,00														
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C20	0,99	-0,35	-0,38	-0,40	0,96	0,97	0,97	0,96	0,99	1,00	1,00	1,00													
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C21	0,97	-0,32	-0,34	-0,37	0,95	0,96	0,95	0,93	0,97	0,99	1,00	1,00	1,00												
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C22	0,96	-0,35	-0,37	-0,39	0,95	0,95	0,94	0,91	0,96	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00											
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C23	0,92	-0,32	-0,34	-0,35	0,92	0,92	0,90	0,87	0,93	0,96	0,98	0,98	0,99	0,99	1,00										
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C24	0,89	-0,30	-0,31	-0,32	0,89	0,89	0,87	0,84	0,90	0,94	0,96	0,96	0,98	0,98	1,00	1,00									
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C25	0,82	-0,27	-0,27	-0,27	0,84	0,83	0,80	0,76	0,84	0,89	0,91	0,91	0,94	0,95	0,98	0,99	1,00								
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C26	0,67	-0,24	-0,23	-0,22	0,73	0,71	0,66	0,60	0,71	0,77	0,81	0,80	0,85	0,87	0,91	0,94	0,98	1,00							
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C27	0,43	-0,14	-0,11	-0,08	0,50	0,47	0,41	0,35	0,47	0,55	0,60	0,60	0,66	0,69	0,76	0,80	0,88	0,96	1,00						
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C28	0,26	-0,06	-0,03	0,01	0,33	0,29	0,23	0,17	0,30	0,39	0,44	0,44	0,51	0,54	0,62	0,68	0,77	0,88	0,98	1,00					
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C29	0,06	-0,69	-0,65	-0,61	0,34	0,24	0,17	0,06	0,28	0,32	0,32	0,33	0,36	0,41	0,46	0,49	0,56	0,66	0,72	0,72	1,00				
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C30	-0,45	-0,46	-0,40	-0,34	-0,08	-0,18	-0,25	-0,35	-0,14	-0,08	-0,07	-0,07	-0,02	0,03	0,11	0,16	0,26	0,43	0,60	0,69	0,91	1,00			
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C31	-0,60	-0,30	-0,24	-0,17	-0,28	-0,38	-0,44	-0,53	-0,35	-0,28	-0,27	-0,26	-0,21	-0,16	-0,08	-0,02	0,09	0,28	0,50	0,62	0,79	0,98	1,00		
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C32	0,94	-0,77	-0,81	-0,85	0,69	0,67	0,69	0,66	0,70	0,64	0,57	0,59	0,52	0,52	0,44	0,38	0,28	0,13	-0,13	-0,28	0,18	-0,19	-0,37	1,00	
<i>n</i> -C15/ <i>n</i> -C33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Coeficiente de correlação positivo	Valor original (duas casas decimais)
ACEITÁVEL	0,55 ≤ <i>r</i> ≤ 0,64
ALTO	0,65 ≤ <i>r</i> ≤ 0,84
PERFEITO	0,85 ≤ <i>r</i> ≤ 1,00

Coeficiente de correlação negativo	Valor original (duas casas decimais)
ACEITÁVEL	-0,55 ≤ <i>r</i> ≤ -0,64
ALTO	-0,65 ≤ <i>r</i> ≤ -0,84
PERFEITO	-0,85 ≤ <i>r</i> ≤ -1,00

A partir da avaliação dos coeficientes de correlação de Pearson entre pares de razões de *n*-alcanos observou-se que, tanto para as razões com *n*-C₁₄ quanto para as razões com *n*-C₁₅, os coeficientes de correlação apresentados entre a maior parte das razões foram perfeitos (MÉTODOS, 2003), mostrando que elas estão fortemente relacionadas.

Para as razões com *n*-C₁₄ mostradas na tabela 4.2.2.3, observou-se que aquelas compreendidas entre *n*-C₁₄/*n*-C₁₁ a *n*-C₁₄/*n*-C₂₇ mostraram coeficientes de correlação perfeitos e aumentando até *n*-C₂₈, essas correlações ainda apresentaram valores altos. As razões situadas abaixo de *n*-C₁₄/*n*-C₁₁ e acima de *n*-C₁₄/*n*-C₂₇, apresentaram correlações negativas e bem abaixo do limite estipulado aceitável (< 0,6). Observou-se que algumas razões com *n*-C₃₂ apresentaram valores perfeitos, destoando da tendência apresentada pelas razões acima de *n*-C₂₈ que foi menor que o aceitável. Nesses casos vale ressaltar que para as razões acima *n*-C₂₉, o número de pontos a ser ajustado pela reta foi menor, pois estas razões apresentaram ausência de alguns valores em algumas amostras (ver seção 4.2.1, tabela 4.2.1.1).

Assim como observado para as razões com *n*-C₁₄, as razões com *n*-C₁₅ (Tabela 4.2.3.4), apresentaram coeficientes de correlação perfeitos, compreendidos entre a faixa de *n*-C₁₅/*n*-C₁₁ a *n*-C₁₅/*n*-C₂₅ (menor do que a observada para as razões com *n*-C₁₄) e aumentando até *n*-C₂₆ estes coeficientes ainda se mantiveram altos. Acima e abaixo destes limites, a maior parte das correlações situou-se fora do limite aceitável e na maior parte dos casos, com valores negativos.

Com relação a correlação entre a fração de *n*-parafinas nas misturas e as razões entre *n*-C₁₄ e *n*-C₁₅, como já foi discutido na seção 4.2.1, observou-se que a maior parte das razões tem uma estreita relação com a fração de *n*-parafinas, caracterizadas por apresentarem coeficientes de correlação em grande parte altos ou perfeitos. Para as razões com *n*-C₁₄ a faixa com maiores correlações abrangeu as razões entre *n*-C₁₁ até *n*-C₂₆ e para as razões com *n*-C₁₅ a faixa foi entre *n*-C₁₁ até *n*-C₂₄.

Desta forma, a avaliação das correlações entre as razões, permitiu observar que uma ampla faixa de razões está fortemente relacionada entre si, assim como com a fração de *n*-parafinas nas misturas.

4.2.2.3 - Análise de Componentes Principais (PCA)

De acordo com a sequência de passos determinada para a análise das variáveis estudadas (razões com $n\text{-C}_{14}$ e $n\text{-C}_{15}$ e fração de n -parafinas nas misturas), a análise de componentes principais será empregada para avaliar o relacionamento entre estas variáveis, assim como foi feito com o coeficiente de correlação de Pearson. A partir dos resultados desta análise, procurou-se identificar quais destas razões estão mais fortemente relacionadas entre si, e também com a fração de n -parafinas nas misturas, para serem selecionadas como as melhores indicadores da quantidade de n -parafinas em amostras contaminadas.

A análise de componentes principais (PCA) pertence ao campo da estatística multivariada, sendo um dos procedimentos empregados na análise fatorial. O objetivo da PCA é interpretar a estrutura de um conjunto de dados multivariados a partir da respectiva matriz de variâncias-covariâncias num processo de ordenação (LANDIM, 2000). Neste estudo enfatizaram-se mais os componentes principais do que o processo clássico de classificação das variáveis denominado análise de *clusters* (aglomerados) (LANDIM, 2000), em virtude das altas correlações encontradas entre a maioria das variáveis analisadas (ver tabelas 4.2.2.3 e 4.2.2.4). De acordo com BERNEDO (1993), tais correlações prejudicam a condição de interdependência entre as variáveis. Desta forma, a análise de *clusters* foi empregada de modo a complementar o que foi discriminado na análise de componentes principais.

A análise de componentes principais visa à obtenção de um pequeno número de combinações lineares (componentes principais) de um conjunto de variáveis, que retenham o máximo possível da informação contida nas variáveis originais. Em outras palavras, a análise de componentes principais, consiste numa transformação linear das variáveis originais em novas variáveis, de tal maneira que a primeira nova variável computada seja responsável pela maior variação possível existente no conjunto de dados, a segunda pela maior variação possível restante, a terceira pela maior variação possível existente, e assim por diante até que toda a variação do conjunto tenha sido explicada. Analisam-se, portanto, os inter-relacionamentos entre as variáveis, de tal modo que estas possam ser descritas convenientemente, por um grupo de categorias básicas em um número menor do que as variáveis originais, chamadas fatores.

- Definição dos componentes principais

Na definição matemática de componentes principais, considera-se x um vetor aleatório com valor médio 0 e matriz de covariâncias C (UNL, 2001). A transformação em componentes principais é dada por:

$$\mathbf{x} \rightarrow \mathbf{u} = \mathbf{V}'\mathbf{x}$$
$$\begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ u_3 \\ \vdots \\ u_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v_{11} & v_{12} & \dots & v_{1m} \\ v_{21} & v_{22} & \dots & v_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ v_{m1} & v_{m2} & \dots & v_{mm} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_m \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_m \end{bmatrix}$$
$$u_i = [v_{i1} \ v_{i2} \ \dots \ v_{im}] \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_m \end{bmatrix} = \mathbf{v}_i \cdot \mathbf{x}$$

Onde \mathbf{v}_i é o o autovetor correspondente ao valor do autovetor i , (i -ésimo por ordem crescente) da matriz de covariâncias C . Por sua vez, u_i é a primeira componente principal, e u_m é a última componente principal.

Os autovetores correspondem às componentes principais e são o resultado do carregamento (*loadings*) das variáveis originais em cada um deles. Tais carregamentos podem ser considerados como uma medida da relativa importância de cada variável em relação às componentes principais e os respectivos sinais, se positivos ou negativos, indicam relações diretamente e inversamente proporcionais.

A matriz de carregamento de cada variável nas componentes principais, ao ser multiplicada pela matriz original de dados fornecerá a matriz de contagens (*scores*) de cada caso em relação às componentes principais. Esses valores poderão então ser dispostos num diagrama de dispersão, em que os eixos são as duas componentes mais importantes e mostrar o relacionamento entre os casos condicionados pelas variáveis medidas.

Em termos geométricos, o primeiro autovalor representa o eixo principal de maior comprimento; o segundo autovalor, um segundo vetor em comprimento, situado em posição ortogonal em relação ao primeiro, e assim sucessivamente.

Os elementos de cada um dos autovetores encontrados, são simplesmente coeficientes de equações lineares que transformam os dados originais em contagens (*scores*) indicativas do respectivo carregamento (*loading*) sobre os eixos correspondentes (Figura 4.2.2.5). Desse modo, utilizando-se da multiplicação da matriz de dados originais pela matriz de autovetores, obtém-se uma matriz de dados transformados que representam projeções dos pontos, num espaço multidimensional, sobre as diversas componentes principais (LANDIM, 2000).

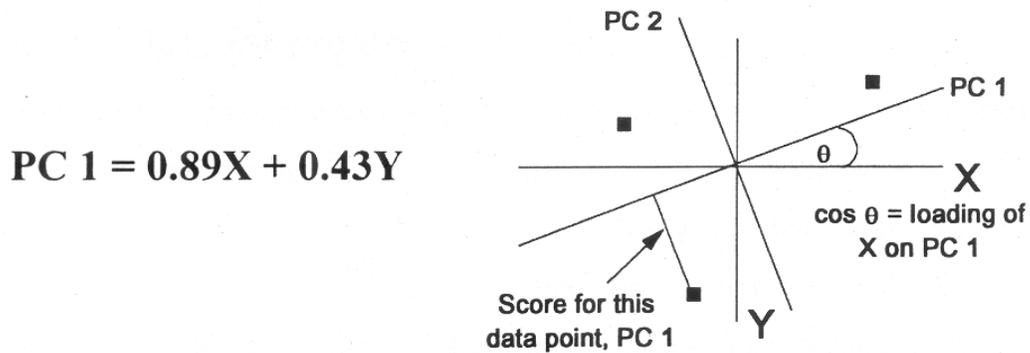


Figura 4.2.2.5 – Representação geométrica do significado dos *scores* e *loadings* sobre os componentes principais. (Reproduzido de APLICATION, 1993)

A técnica de extração dos componentes principais é projetada para maximizar fontes independentes de variância na matriz de correlações. Para delinear os fatores, de tal modo a que eles correspondam a agrupamentos de variáveis inter-relacionadas, os fatores são rodados até que correspondam a uma dimensão separada do construto que está sendo investigado.

- Pré-processamento das variáveis

A análise de componente principais, normalmente requer um pré-tratamento inicial dos dados a serem analisados. Dependendo do conhecimento que se tem sobre o conjunto de dados e do propósito da análise, podem ser utilizados diferentes tipos de pré-processamento.

Existem dois tipos básicos de técnicas de pré-processamento:

- Pré-processamentos para tornar as amostras comparáveis (normalização).
- Pré-processamentos para reduzir ou aumentar a influência de algumas variáveis na análise dos dados (“scaling”/ peso das variáveis).

A normalização é realizada para dar às amostras o mesmo tamanho relativo. Nesse tipo de transformação os valores originais das variáveis são divididos pelo valor máximo. A vantagem deste tratamento é que os valores máximos de cada variável ficam sendo iguais à unidade e os mínimos próximos à zero (GILFILLAN, 2000).

Quando a variância das variáveis utilizadas na análise diferem grandemente em tamanho absoluto, a variação sistemática das variáveis menores é às vezes mascarada pela variância muito maior das maiores variáveis. O “scaling” das variáveis normalmente é necessário porque a análise de PCA é um método de mínimos quadrados, que faz com que variáveis com grande variância, tenham grandes pesos sobre os eixos dos componentes principais. Diferentes métodos de “scaling” podem ser empregados para reduzir esta influência. Quando as variáveis, devido às escalas de diferentes mensurações empregadas não podem ser diretamente comparadas, torna-se necessário preliminarmente a padronização, de modo que as variáveis transformadas passem a ter média zero e variância unitária, o que é conseguido pela transformação “z”.(LANDIM, 2000, LINDGREN, 1968, BANDEIRA DE MELLO *et. al.*, 2000)

O importante é reconhecer que os resultados de PCA serão bastante dependentes do tipo de pré-processamento a ser aplicado ao conjunto de dados.

4.2.2.4 – Resultados das análises de componentes principais das razões de n -alcanos com n -C₁₄ e n -C₁₅.

Como os objetivos da análise de componente principais neste estudo eram determinar quais razões de n -alcanos seriam as melhores indicadoras da fração de n -parafinas nestas misturas sintéticas, o método de pré-processamento utilizado, buscou utilizar todas as variáveis disponíveis comparáveis entre si. Para isto, os dados originais foram normalizados (divisão pelo maior valor de cada variável) previamente à análise de componentes principais.

As figuras 4.2.2.6 e 4.2.2.7 mostram os diagramas “box-plot” das variáveis seleccionadas (razões com n -C₁₄ e razões com n -C₁₅ e fração de n -parafinas nas misturas.

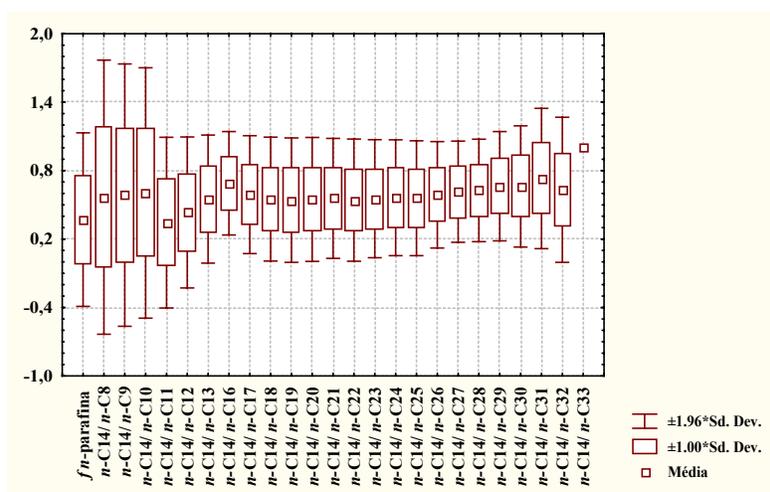


Figura 4.2.2.6- Diagrama “box-plot” mostrando a distribuição normalizada das razões de n -alcanos com n -C₁₄.

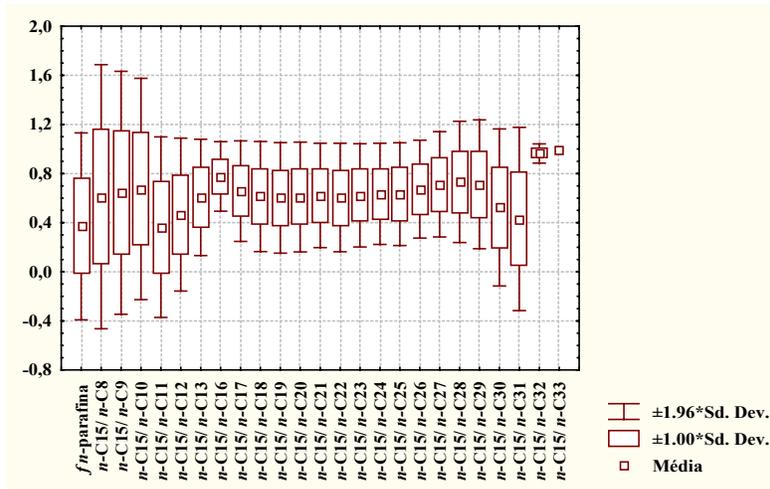


Figura 4.2.2.7- Diagrama “box-plot” mostrando a distribuição normalizada das razões de n -alcanos com n -C₁₅.

Os diagramas de “box-plot” das figuras 4.2.2.6 e 4.2.2.7 mostraram que após a normalização dos dados originais, tanto as razões com n -C₁₄ quanto as razões com n -C₁₅, apresentaram uma nítida simetria na distribuição dos dados, como pode ser observado pelas proximidades nas médias e desvios padrões das variáveis. Em comparação com a distribuição dos dados originais que apresentaram uma “cauda” para os valores de razões acima de n -C₂₆ (Figuras 4.2.2.1 e 4.2.2.2), observa-se que após a normalização, esta distribuição foi completamente alterada para um comportamento mais simétrico.

Como já foi mencionado anteriormente (seção 4.2.2.2), a análise dos histogramas não permitiu uma visualização adequada da distribuição original das variáveis estudadas (razões com n -C₁₄ e razões com n -C₁₅ e fração de n -parafinas nas misturas), sendo observado comportamento semelhante mesmo após a normalização. Portanto, aos histogramas das variáveis normalizadas não serão utilizados para mostrar o efeito da normalização sobre a distribuição das variáveis.

Após o pré-processamento efetuado sobre os dados originais (normalização), a matriz de dados normalizada das variáveis (razões com n -C₁₄ e razões com n -C₁₅ e fração de n -parafinas nas misturas), foi submetida a análise de componentes principais utilizando o programa *Sirius for windows*®.

O resultado da distribuição das variáveis e das amostras sobre os eixos dos componentes principais para as (razões com n -C₁₄ e razões com n -C₁₅ e fração de n -parafinas nas misturas), podem ser vistos nas figuras 4.2.2.8 e 4.2.2.9.

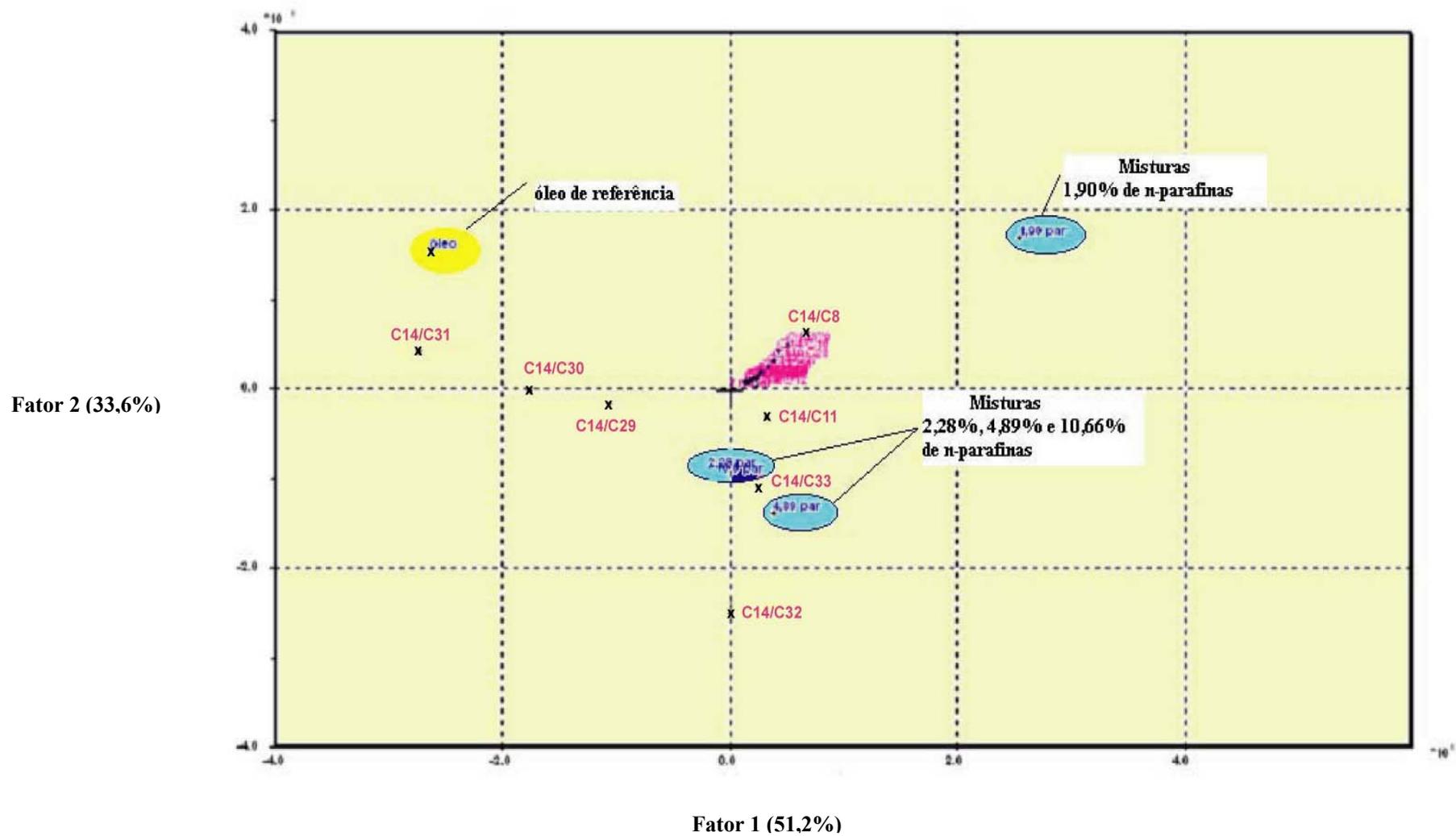


Figura 4.2.2.8 – Visão bidimensional da distribuição das variáveis normalizadas (razões n -C₁₄ e fração de n -parafinas nas misturas) e das amostras (misturas sintéticas e óleo de referência).

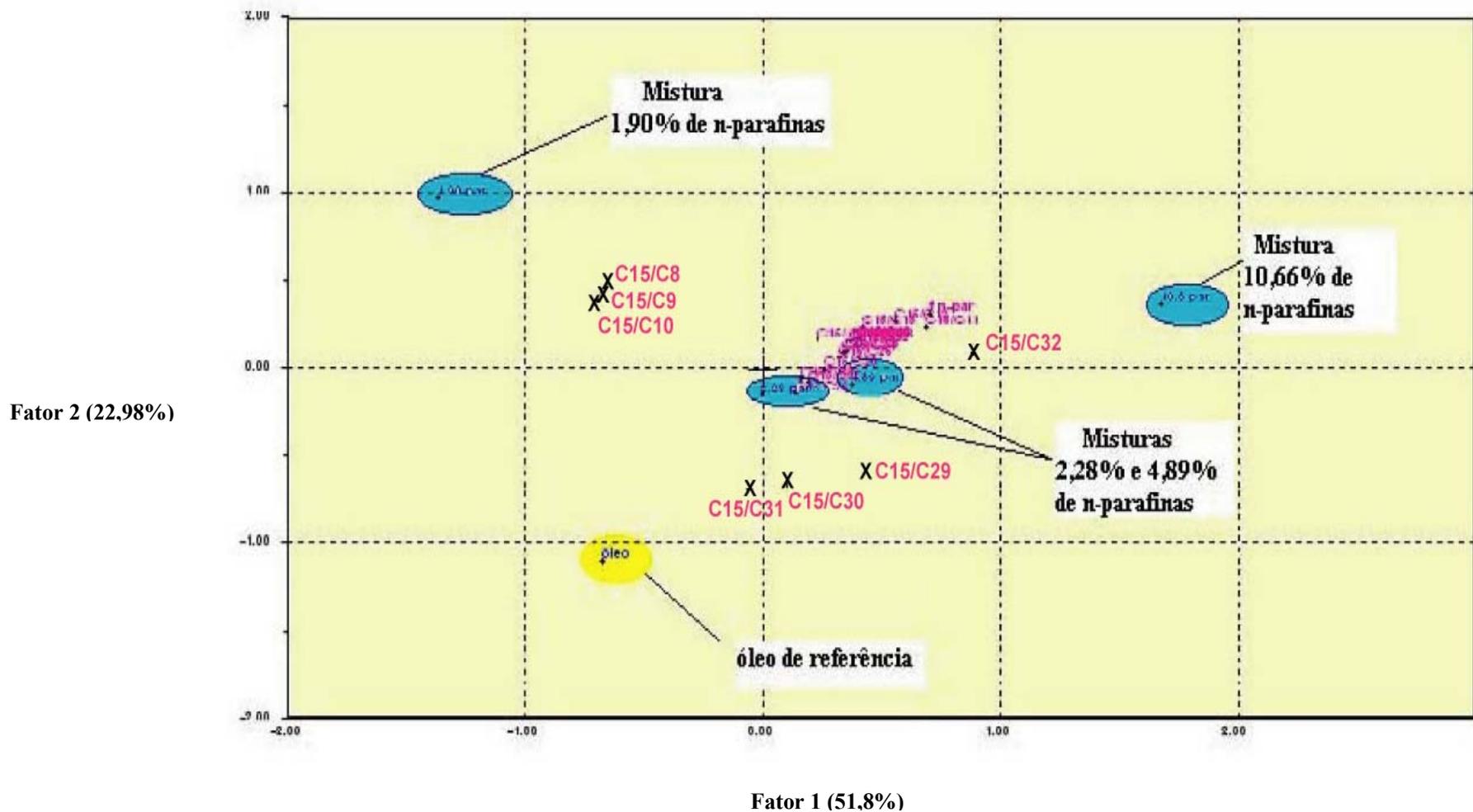


Figura 4.2.2.9 – Visão bidimensional da distribuição das variáveis normalizadas (razões n -C₁₅ e fração de n -parafinas nas misturas) e das amostras (misturas sintéticas e óleo de referência).

Da figura 4.2.2.8, onde estão mostradas as distribuições das amostras e das razões com $n\text{-C}_{14}$ e fração de n -parafinas nas misturas, observa-se que foram obtidos 2 fatores, sendo que o fator 1 acumulou 33,6% da variância enquanto o fator 2 acumulou 51,2%. Deste modo, 84,8%, ou seja maior parte da variância total dos dados foi explicada pelos dois fatores.

Observou-se também que a maior parte das variáveis está concentrada na região central dos fatores entre 0 e 0,5 para no fator 1 e 0 a 1 no fator 2. As razões que mais se afastaram do conjunto principal foram $n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{29}$ a $n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{33}$, enquanto as outras apresentaram variação semelhante com a fração de n -parafinas. Este resultado, está de acordo com os coeficientes de correlação de Pearson obtidos para esta faixa de razões que se apresentaram na maior parte abaixo do limite aceitável (GONZÁLEZ, 1998), com relação às outras e à fração de n -parafinas nas misturas.

A observação do comportamento das amostras (óleo de referência e misturas com n -parafinas) no gráfico da figura 4.2.2.8, permitiu visualizar claramente que a análise de componentes principais separou as amostras em dois conjuntos: misturas sintéticas com n -parafinas (contaminadas) e óleo de referência. principalmente nos casos das amostras com maiores percentagens de n -parafinas (2,28%, 4,89% e 10,66%).

No caso do gráfico 4.2.2.9 onde estão plotadas as distribuições das razões com $n\text{-C}_{15}$ e fração de n -parafinas, observou-se um comportamento ligeiramente diferente do anterior. Deste gráfico observa-se que foram obtidos 2 fatores, sendo que o fator 1 acumulou 22,98% da variância enquanto o fator 2 acumulou 51,8%. Deste modo, 74,82% da variância total dos dados foi explicada, ou seja $\approx 10\%$ menor do que no caso das razões com $n\text{-C}_{14}$. Observou-se também que a maior parte das razões está concentrada na região compreendida na região central dos fatores (entre aproximadamente $-0,1$ e $0,5$ no fator 1 e 0 a 1 no fator 2). Nesse caso, as razões entre $n\text{-C}_{15}/n\text{-C}_{29}$ a $n\text{-C}_{15}/n\text{-C}_{31}$ e $n\text{-C}_{15}/n\text{-C}_8$ a $n\text{-C}_{15}/n\text{-C}_{10}$ se apresentaram afastadas do conjunto principal, especialmente as últimas. Neste caso, assim como no anterior das razões com $n\text{-C}_{14}$, as baixas correlações desta razões com as demais e com a fração de n -parafinas (somente para as razões acima de $n\text{-C}_{29}$), são uma provável explicação para este resultado.

A observação do comportamento das amostras (óleo de referência e misturas com n -parafinas) no gráfico da figura 4.2.2.9, mostrou que também houve a separação das amostras, porém, não tão claramente como no caso das razões com $n\text{-C}_{14}$. Neste caso as amostras das misturas com n -parafinas ficaram separadas do óleo, porém

somente as misturas com 2,28% e 4,89% de *n*-parafinas ficaram mais próximas. A menor percentagem explicada de variância das variáveis (74,82%) em relação ao caso anterior (84,8%), mostrou que as razões com *n*-C₁₄, representam melhor as amostras estudadas do que as razões com *n*-C₁₅.

Desta forma, a aplicação da análise de componentes principais às razões de *n*-alcanos em *n*-C₁₄ e *n*-C₁₅ normalizadas do óleo de referência e das misturas sintéticas com *n*-parafinas, permitiu somente a separação destas amostras em dois conjuntos: amostras contaminadas (misturas sintéticas) e não-contaminadas (óleo de referência).

4.2.2.5 - *Clusters* (Aglomerados) em para as razões com $n-C_{14}$, $n-C_{15}$ fração de n -parafinas nas misturas

As análises de aglomerados das razões com $n-C_{14}$ e fração de n -parafinas nas misturas (figura 4.2.2.10) mostrou que as variáveis foram separadas em dois grupos principais separados por uma distância de ligação de aproximadamente 1,5 (eixo y da figura). Um grupo é formado pelas razões entre $n-C_{14}/n-C_{11}$ a $n-C_{14}/n-C_{25}$, e outro grupo maior contendo 2 subgrupos: razões entre $n-C_{14}/n-C_{26}$ a $n-C_{14}/n-C_{33}$ e $n-C_{14}/n-C_8$ a $n-C_{14}/n-C_{10}$. Em comparação com o resultado da análise de componentes principais (Figura 4.2.2.8), observa-se que as razões entre $n-C_{14}/n-C_{29}$ a $n-C_{14}/n-C_{33}$ foram classificadas corretamente pela análise de *clusters*, pois se encontram mais afastadas do conjunto de razões com as maiores correlações ($n-C_{14}/n-C_{11}$ a $n-C_{14}/n-C_{25}$). Entretanto o grupo compreendendo as razões $n-C_{14}/n-C_{26}$ a $n-C_{14}/n-C_{28}$ que apresentaram altas correlações com àquelas pertencentes ao grupo $n-C_{14}/n-C_{11}$ a $n-C_{14}/n-C_{25}$ não foram posicionadas dentro deste conjunto, e portanto não foram classificadas de maneira adequada.

No caso das razões com $n-C_{15}$, mostradas na figura 4.2.2.11, assim como no caso anterior as variáveis foram agrupadas em dois grandes conjuntos separados por uma distância de ligação de 1,0. Um grupo é formado pelas razões entre $n-C_{15}/n-C_{11}$ a $n-C_{15}/n-C_{26}$ e a fração de n -parafinas, e o outro grupo compreende as razões entre $n-C_{15}/n-C_{27}$ a $n-C_{15}/n-C_{33}$ e $n-C_{15}/n-C_8$ a $n-C_{15}/n-C_{10}$. Neste caso, também, observou-se que duas razões ($n-C_{15}/n-C_{27}$ e $n-C_{15}/n-C_{28}$), que foram classificadas juntamente com o grupo de razões que apresentam baixas correlações entre si, não estão concordantes com o resultado da análise de componentes principais (Figura 4.2.2.9).

Portanto, assim como observado para as razões com $n-C_{14}$, a análise de *clusters* para as razões com $n-C_{15}$, mostrou um resultado diferente do obtido através da análise de componentes principais (ver Figuras 4.2.2.8 e 4.2.2.9). Isto ocorre porque, como previsto por BERNEDO (1993), em virtude das altas correlações encontradas entre a maioria das variáveis analisadas (ver tabelas 4.2.2.3 e 4.2.2.4), a condição de interdependência entre estas variáveis é afetada.

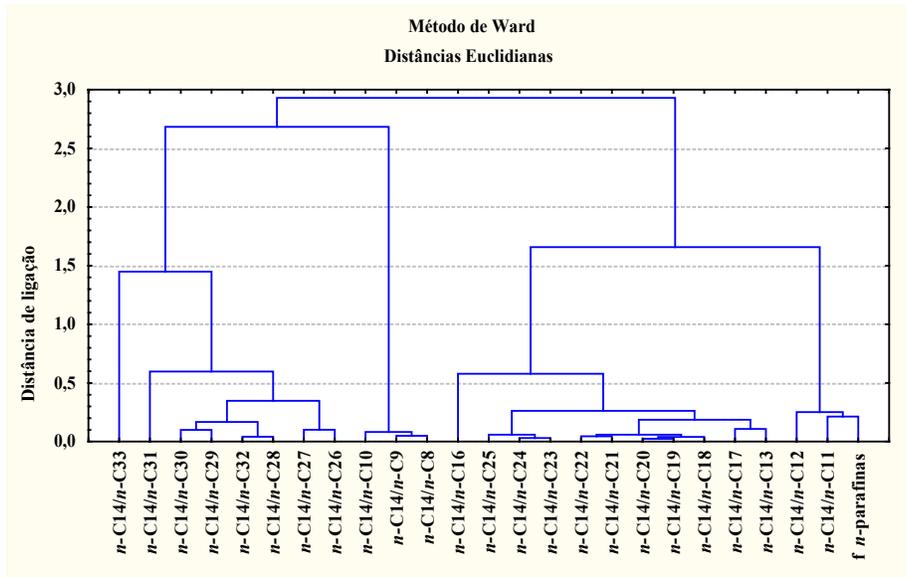


Figura 4.2.2.10 – Aglomerados (*clusters*) das variáveis normalizadas (razões $n-C_{14}$ e fração de n -parafinas nas misturas).

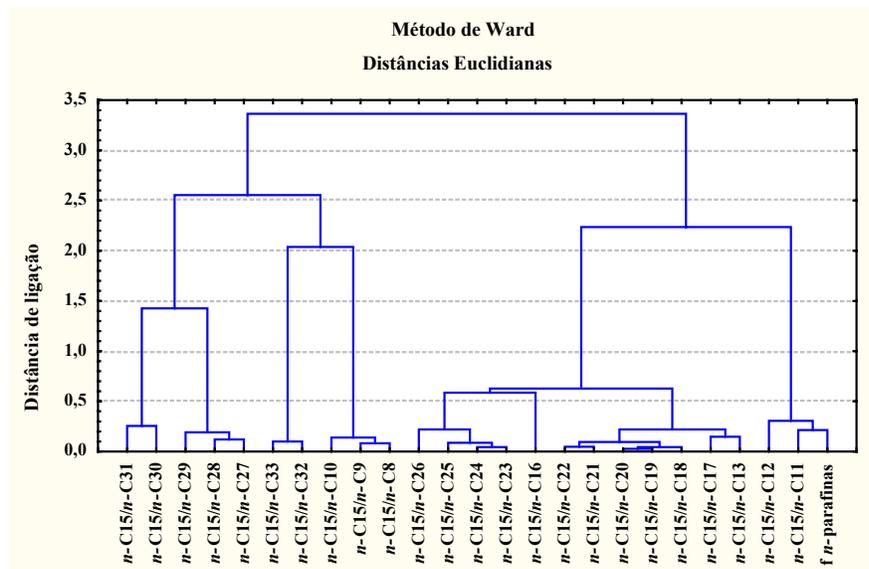


Figura 4.2.2.11 – Aglomerados (*clusters*) das variáveis normalizadas (razões $n-C_{15}$ e fração de n -parafinas nas misturas).

4.2.2.6 - Análise dos pesos (*loadings*) das variáveis sobre os fatores

De acordo com o LANDIM (2000), os carregamentos (*loadings*) podem ser considerados como uma medida da relativa importância de cada variável em relação às componentes principais e os respectivos sinais, se positivos ou negativos, indicam relações diretamente e inversamente proporcionais.

Com este objetivo, procurou-se identificar através dos *loadings* das variáveis (razões com $n\text{-C}_{14}$ e $n\text{-C}_{15}$ e fração de n -parafinas nas misturas) sobre os componentes principais extraídos, quais razões apresentaram o maior peso, ou seja, a maior importância, assim como já foi realizado em outros estudos (UNL, 2001)

No caso das variáveis estudadas foram observados os *loadings* sobre o componente principal com maior variância (componente 1), para as razões com (razões com $n\text{-C}_{14}$ (51,2%) e $n\text{-C}_{15}$ (51,8%), extraídos da análise de componentes principais mostradas na seção 4.2.2.4

A análise desses pesos sobre esse fator mostrou que as razões que apresentaram melhores relações de interdependência entre si e com a fração de n -parafinas nas misturas, apresentaram os menores pesos, que foram praticamente constantes. Para as razões com $n\text{-C}_{14}$ esta faixa compreendeu $n\text{-C}_{11}$ a $n\text{-C}_{26}$ e para as razões com $n\text{-C}_{15}$ a faixa foi entre $n\text{-C}_{11}$ a $n\text{-C}_{24}$ (Figuras 4.2.2.12 e 4.2.2.13). As razões com as menores correlações com a fração de n -parafinas nas misturas e que foram consideradas as menos importantes pela análise de componentes principais, apresentaram os maiores valores absolutos de peso nos *loadings* (Figuras 4.2.2.12 e 4.2.2.13).

Deste modo, esses resultados indicam que as faixas de frações citadas acima que conservam relações mais estreitas entre si e com a fração de n -parafinas nas misturas, contribuem praticamente com a mesma importância para a determinação do conteúdo de n -parafinas nas amostras.

Portanto neste caso o procedimento a ser adotado para determinar quais as razões são as mais adequadas para estimar ao conteúdo de n -parafinas em amostras contaminadas é o descrito na seção anterior (seção 4.2.1). Nesta seção observou-se que as melhores razões utilizadas para estimar o conteúdo de n -parafinas, são aquelas que apresentam as maiores correlações entre a fração de n -parafinas medida e a fração de n -parafinas calculadas nas misturas.

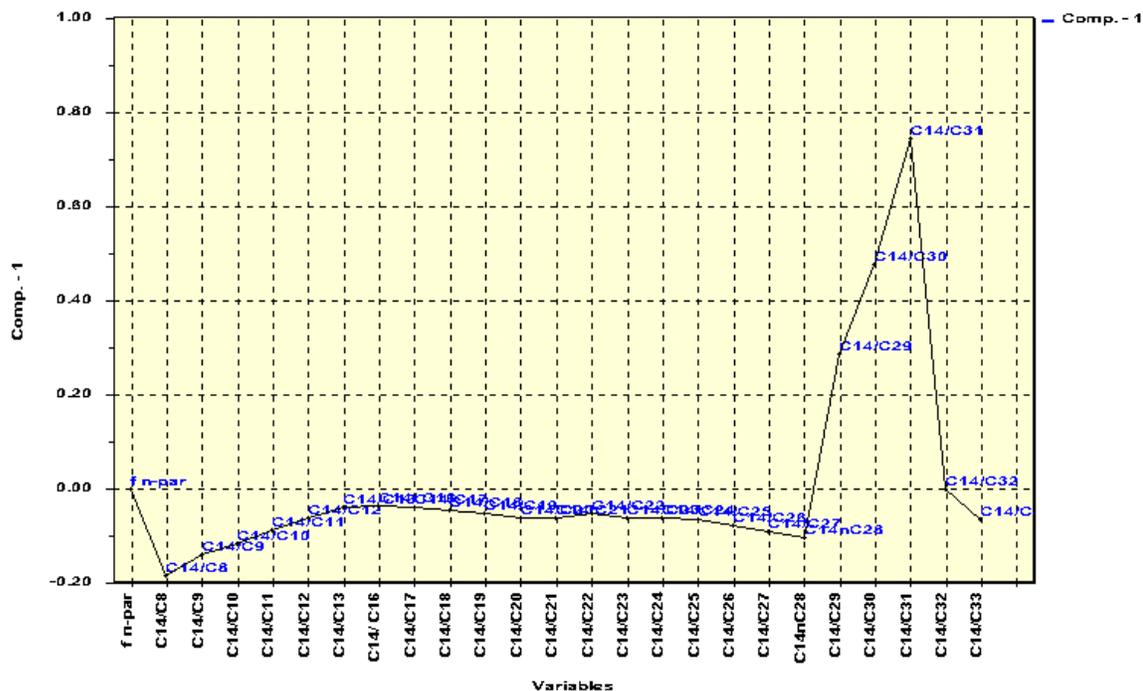


Figura 4.2.2.12 – Gráfico mostrando o peso (*loadings*) das variáveis (razões n -C₁₄ e fração de n -parafinas nas misturas) sobre o fator 1.

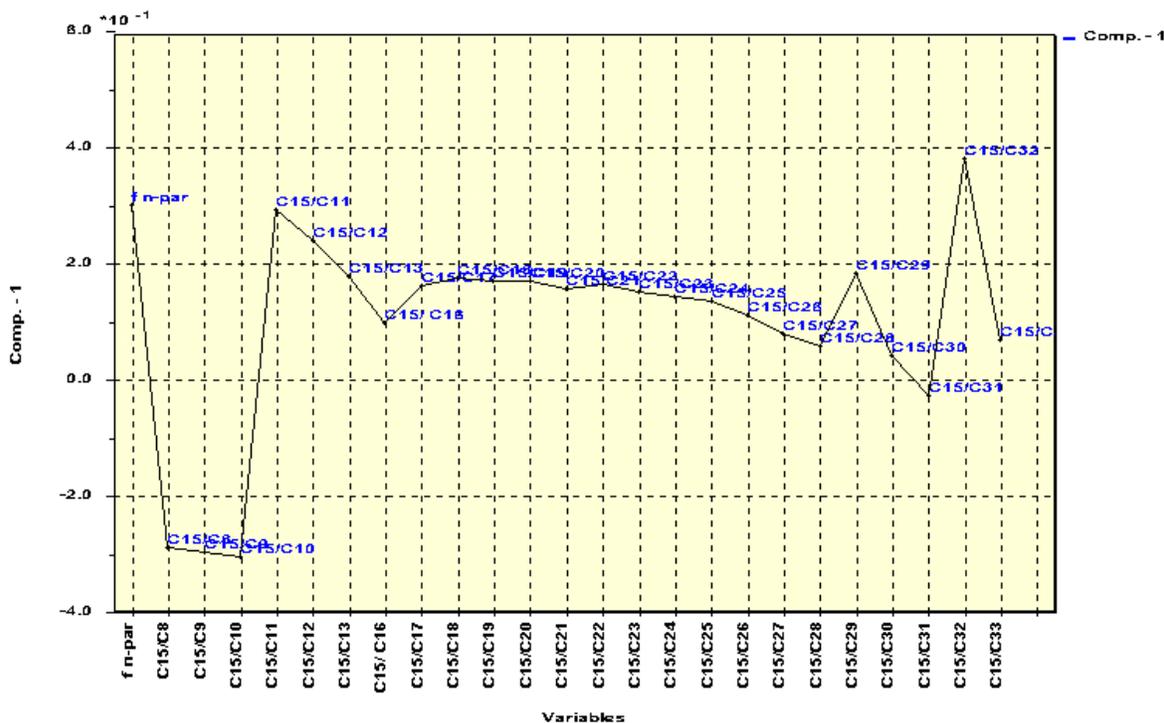


Figura 4.2.2.13 - Gráfico mostrando o peso (*loadings*) das variáveis (razões n -C₁₅ e fração de n -parafinas nas misturas) sobre o fator 1.

4.2.2.7- Regressão Múltipla das razões de *n*-alcanos com *n*-C₁₄ e *n*-C₁₅ e fração de *n*-parafinas nas misturas

Com relação a análise de regressão múltipla seqüencial (LANDIM, 2000) das razões de *n*-alcanos em *n*-C₁₄ e *n*-C₁₅, afim de obter a contribuição de cada razão sobre a fração de *n*-parafinas nas misturas, verificou-se não ser possível a sua utilização nestes casos. Isso ocorreu uma vez que seria necessária a escolha de uma variável dependente (Y), que neste caso sendo a fração de *n*-parafinas, poderia apresentar diretamente a contribuição das variáveis independentes (X) razões com *n*-C₁₄ ou *n*-C₁₅, de acordo com a equação 1.

$$Y = aX_1 + bX_2 + cX_3$$

Equação 4.2

onde:

Y = variável dependente.

a, b e c = contribuições de cada variável independente X sobre a variável dependente Y.

X = variável independente.

Outra maneira de obter a contribuição de cada razão, seria utilizar um procedimento semelhante ao descrito por BANDEIRA DE MELLO (1996), para a quantificação de BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno) em amostras de solo contaminadas por gasolina. Isso foi feito através da seleção de variáveis contidas nestas amostras, através da análise de componentes principais que apresentaram variâncias semelhantes às do BTEX e foram denominadas “*farejadores*” destes compostos.

No caso das razões de *n*-alcanos, o procedimento para obter a contribuição de cada razão sobre a fração de *n*-parafinas nas misturas seria utilizar algum parâmetro geoquímico característico do contaminante. Escolhido o parâmetro, o segundo passo seria utilizá-lo como referência para verificar quais razões teriam uma variação semelhante a este parâmetro escolhido.

Entretanto para este estudo, nenhuma das alternativas pode ser aplicada uma vez que as razões de *n*-alcanos não são variáveis independentes, pois dependem dos valores da fração de *n*-parafinas nas misturas. Com relação à segunda alternativa, não é possível aplicar este procedimento neste caso, uma vez que, nenhuma das razões pode ser

utilizada como um parâmetro característico do contaminante, a ser usado para observar a variação das outras razões.

Portanto, a análise de regressão múltipla seqüencial, não deve ser aplicada em estudos para fazer uma estimativa da fração de *n*-parafinas em amostras contaminadas.

4.2.3 - Razões de biomarcadores em fragmentogramas de massas

A utilização dos fragmentogramas de massas de biomarcadores (terpanos (m/z 191) e esteranos (m/z 217)) para a estimativa quantitativa dos aditivos, utilizou o mesmo procedimento descrito para a estimativa por cromatografia gasosa (seção 4.2, item 4.2.1).

Inicialmente foi realizada uma comparação entre os fragmentogramas do óleo de referência com cada aditivo em separado. Isto foi feito, a partir das observações mostradas na seção 4.1, onde foram apresentadas as características geoquímicas dos aditivos e do óleo de referência. Em seguida, foram selecionados os picos dos compostos que mais se destacaram no óleo de referência e nos aditivos, utilizando os valores das alturas relativas desses compostos para a obtenção das razões nos fragmentogramas de massas das misturas sintéticas.

Os valores das razões foram então plotados em gráficos razões de biomarcadores *versus* a fração de contaminante (f) nas misturas sintéticas, a fim de verificar o grau de relação linear entre essas variáveis e com isso verificar se é possível estimar quantitativamente as frações destes aditivos nas misturas.

- Misturas sintéticas com o aditivo “*n*-parafinas”

De maneira geral, observou-se que os fragmentogramas de terpanos das misturas sintéticas (Figuras 4.2.3.1 a, b, c, d), apresentaram um perfil com características mais próximas às do fragmentograma do óleo de referência. Além disso, não foi perceptível, nenhuma mudança acentuada nesse perfil com o aumento da concentração do aditivo *n*-parafinas.

Para o caso do aditivo *n*-parafinas, o fragmentograma de massas de terpanos (m/z 191) mostrou um aspecto geral similar ao do óleo de referência. Em geral o que diferenciou ambos os fragmentogramas, foi o fato das intensidades relativas dos picos dos terpanos apresentados pelo aditivo *n*-parafinas, serem menores do que as apresentadas pelo óleo de referência, em decorrência da menor concentração destes biomarcadores (hopanos) no aditivo em relação ao óleo (11,69ppm e 686ppm respectivamente).

Considerando-se algumas pequenas diferenças apresentadas entre os fragmentogramas do óleo de referência e do aditivo *n*-parafinas, foram selecionadas razões entre os terpanos tricíclicos, tricíclicos e tetracíclicos e entre os tetracíclicos e hopanos.

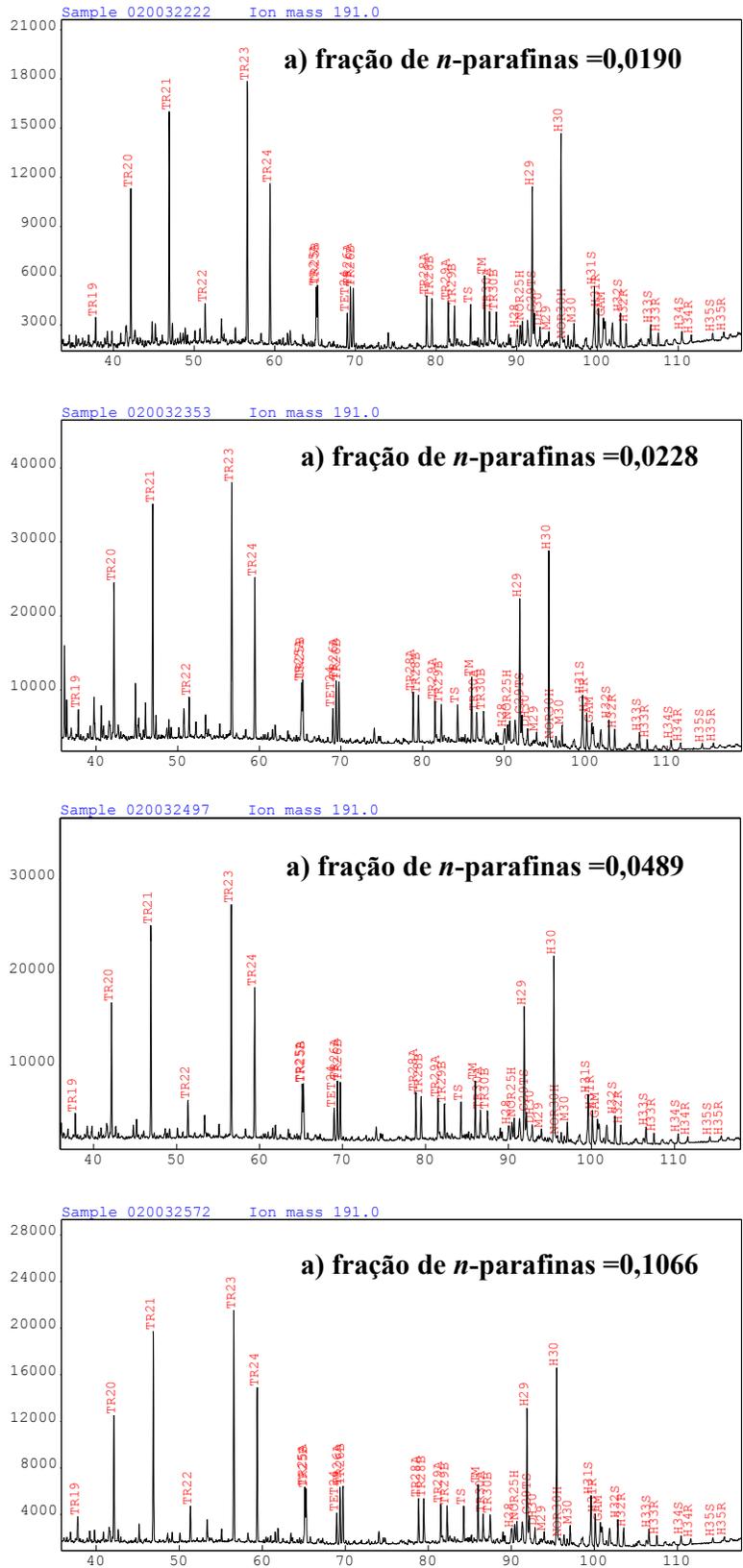
Com relação aos fragmentogramas de esteranos das misturas sintéticas (Figuras 4.2.3.2 a, b, c, d) observou-se que assim como nos fragmentogramas de terpanos, o perfil apresentado pelas misturas foi praticamente o perfil de esteranos do óleo. O aumento da fração de *n*-parafinas também não provocou nenhuma mudança significativa nestes fragmentogramas.

No caso dos esteranos, o fragmentograma do aditivo *n*-parafinas também apresentou uma concentração destes biomarcadores bastante inferior em relação ao fragmentograma do óleo de referência (2,13 e 280ppm respectivamente). A concentração dos diacolestanos neste aditivo foi muito baixa ao contrário do observado para o óleo de referência. No aditivo destacaram-se somente alguns colestanos regulares como C27(R e S), C29R, BB_D29S e C27BBS. Desta forma, foram feitas razões entre diacolestanos, que foram os esteranos predominantes no óleo de referência e os colestanos regulares que foram predominantes no aditivo *n*-parafinas e também razões entre os colestanos mais abundantes no aditivo e no óleo de referência.

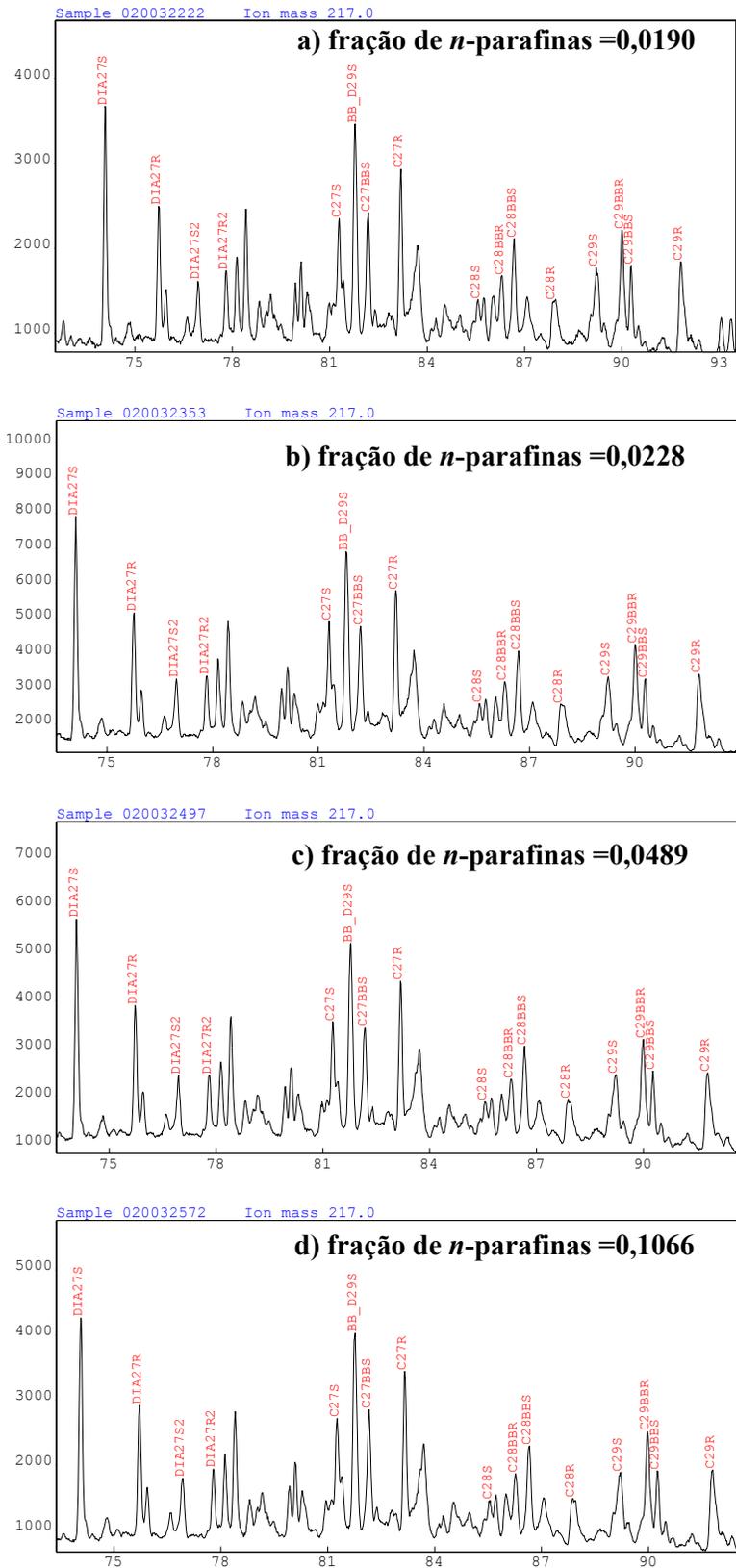
Nas tabelas 4.2.3.1 e 4.2.3.2 são mostrados os valores das razões de terpanos e esteranos respectivamente, de acordo com a fração de aditivo *n*-parafinas nas misturas,

onde o ponto correspondente a fração de n -parafinas igual a zero, se refere ao óleo de referência.

Nas figuras 4.2.3.3 e 4.2.3.4 são mostrados os gráficos onde estão plotadas algumas razões de terpanos e esteranos respectivamente, em função da fração de aditivo n -parafinas nas misturas sintéticas.



Figuras 4.2.3.1 – Fragmentogramas de massas de terpanos (m/z 191) das misturas sintéticas, variando-se a fração do aditivo “*n*-parafinas” nas misturas: a) $f = 0,0190$, b) $f = 0,0228$, c) $f = 0,0489$, d) $f = 0,1066$.



Figuras 4.2.3.2 – Fragmentogramas de massas de esteranos (m/z 217) das misturas sintéticas, variando-se a fração do aditivo “*n*-parafinas” nas misturas: a) $f=0,0190$, b) $f=0,0228$, c) $f=0,0489$, d) $f=0,1066$.

Tabela 4.2.3- Valores das razões terpanos de acordo com a fração de aditivo “*n*-parafinas” (*f*) nas misturas sintéticas.

fração de <i>n</i> -parafinas (<i>f</i>)	Razões de Biomarcadores (terpanos)								
	TR20/TR21	TR23/TR24	TR19/TR21	TR22/TR23	TET24/TR26A	TET24/TR26B	TR28A/TR28B	H29/H30	GAM/H30
0	0,658	1,479	0,143	0,172	0,554	0,562	1,023	0,771	0,147
0,0190	0,668	1,618	0,125	0,150	0,581	0,603	1,042	0,747	0,138
0,0228	0,661	1,575	0,122	0,156	0,557	0,590	1,050	0,743	0,134
0,0489	0,638	1,534	0,119	0,159	0,549	0,567	1,120	0,721	0,136
0,1066	0,600	1,491	0,120	0,158	0,553	0,550	1,003	0,763	0,119

Tabela 4.2.3.2- Valores das razões esteranos de acordo com a fração de aditivo “*n*-parafinas” (*f*) nas misturas sintéticas.

fração de <i>n</i> -parafinas (<i>f</i>)	Razões de Biomarcadores (esteranos)							
	DIA27S/C27R	BB_D29S/C27R	C27S/C27R	BB_D29S/C27BBS	DIA27S2/C27R	DIA27S/BB_D29S	C28BBS/C28R	C28BBR/C28R
0	1,515	1,307	0,724	1,743	0,399	1,159	2,024	1,363
0,0190	1,440	1,265	0,718	1,736	0,369	1,138	2,149	1,339
0,0228	1,581	1,271	0,655	1,714	0,413	1,244	2,036	1,302
0,0489	1,465	1,249	0,734	1,830	0,402	1,173	1,986	1,233
0,1066	1,388	1,228	0,710	1,634	0,373	1,130	1,917	1,303

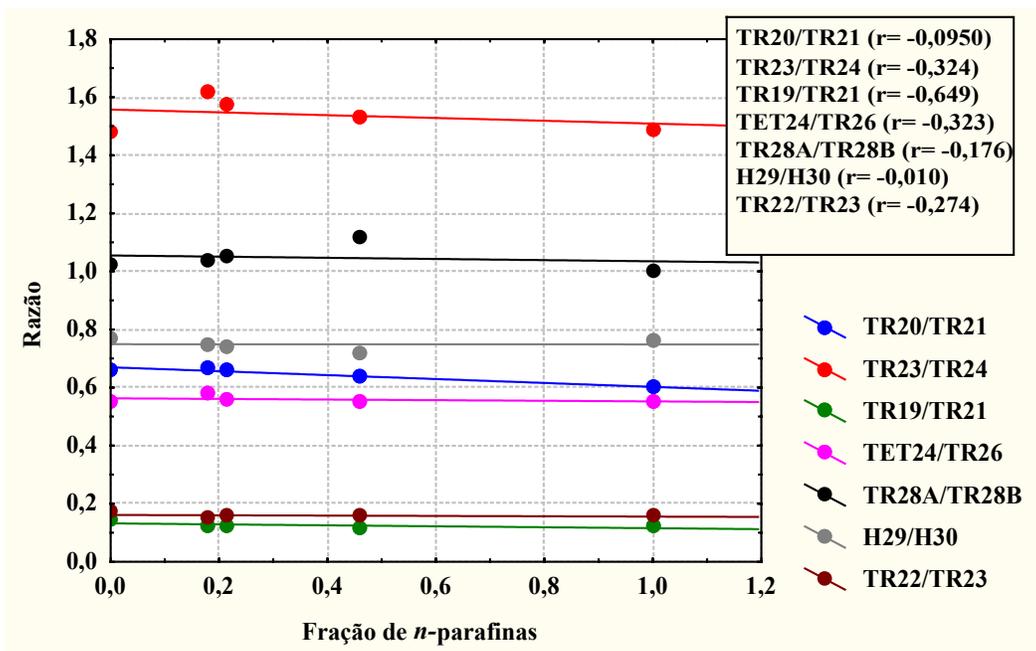


Figura 4.2.3.3 – Razões entre terpanos obtidas dos fragmentogramas de massas das misturas sintéticas de *n*-parafinas + óleo de referência.

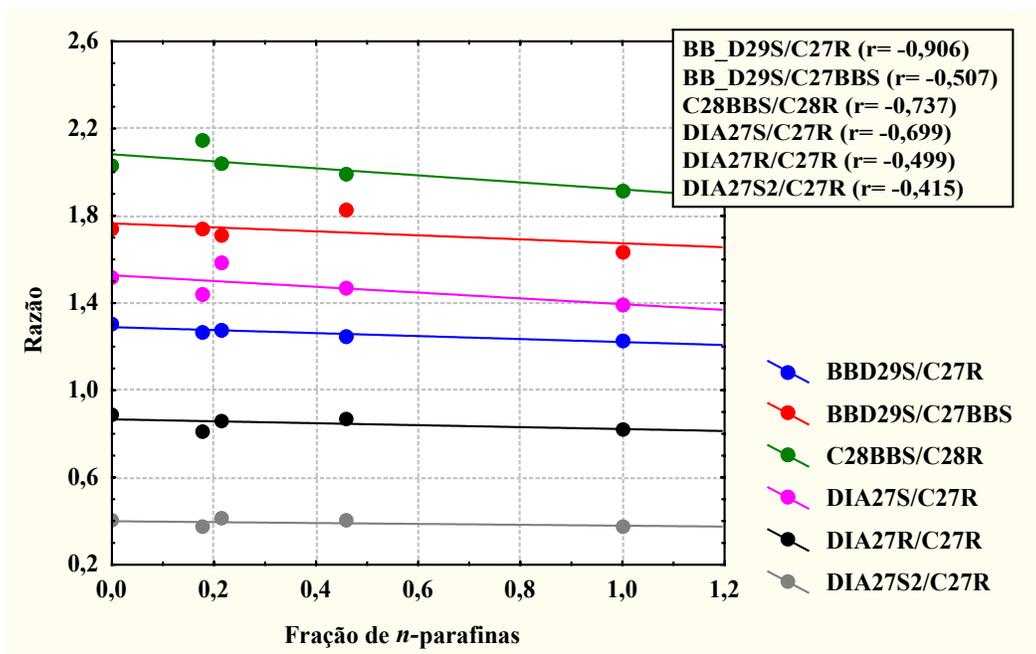


Figura 4.2.3.4 – Razões entre esteranos obtidas dos fragmentogramas de massas das misturas sintéticas de *n*-parafinas + óleo de referência.

Observou-se que para as misturas sintéticas com *n*-parafinas, os gráficos tanto das razões de terpanos, quanto das razões de esteranos, não mostraram uma relação direta destas razões, com o aumento da fração de *n*-parafinas. Isto fica evidenciado uma vez que a variação nos valores das razões foi muito pequeno, à medida que a fração de *n*-parafinas nas misturas aumentou (Figuras 4.2.3.3 e 4.2.3.4).

A explicação mais provável para este fato talvez seja a semelhança na composição e conseqüentemente nas propriedades químicas, do aditivo *n*-parafinas e do óleo de referência. Isso permitiria uma maior interação química entre ambos, favorecendo uma homogeneização efetiva das misturas. Em decorrência disto, como foi mostrado que o óleo possui uma concentração de biomarcadores muito maior do que a do aditivo *n*-parafinas, as razões apresentadas pelas misturas, refletem uma ligeira diluição da razão original do óleo de referência à medida que a fração de aditivo *n*-parafinas aumenta.

Tanto no caso das razões entre terpanos e razões entre esteranos este comportamento pode se confirmado, pois nas tabelas 4.2.3.1 e 4.2.3.2 observa-se que para a maior parte destas razões, o valor da razão do óleo de referência foi diminuindo nos fragmentogramas das misturas com o aumento da fração do aditivo *n*-parafinas.

Os gráficos das figuras 4.2.3.3 e 4.2.3.4 onde estão plotadas as frações entre terpanos e esteranos respectivamente em função da fração de *n*-parafinas nas misturas, também mostraram que a inclinação das retas de correlação, indicam coeficientes angulares negativos. Este fato corrobora a afirmação a respeito da diluição da razão do óleo com o aumento da fração de *n*-parafinas nas misturas, apesar dos baixos coeficientes de correlação observados na maior parte dos casos.

Assim, através da observação dos fragmentogramas de massas das misturas sintéticas com *n*-parafinas, pode-se inferir que a influência deste contaminante sobre o óleo de referência é sutil, uma vez que a assinatura do óleo é predominante na presença deste aditivo.

- Misturas sintéticas com o aditivo UNIVIS

De maneira geral, os fragmentogramas de massa de terpanos (Figuras 4.2.3.5 a, b, c, d) das misturas sintéticas mostraram algumas características ora similares ao óleo de referência e ora similares ao aditivo UNIVIS.

O fragmentograma de massas de terpanos (m/z 191) do aditivo UNIVIS, mostrou uma distribuição dos terpanos TR20, TR21 e TR22 diferente da apresentada pelo óleo de referência, inclusive com relação à intensidade dos picos, pois estes compostos estão em menor concentração no aditivo. Além disso no aditivo, o terpano tetracíclico TET24, tem uma intensidade menor do que a dos tricíclicos vizinhos, TR26A e TR26B.

Considerando-se estas diferenças apresentadas entre o fragmentograma do óleo de referência e do aditivo UNIVIS, foram selecionadas razões entre os terpanos tricíclicos, tricíclicos e tetracíclicos e entre os tetracíclicos e hopanos.

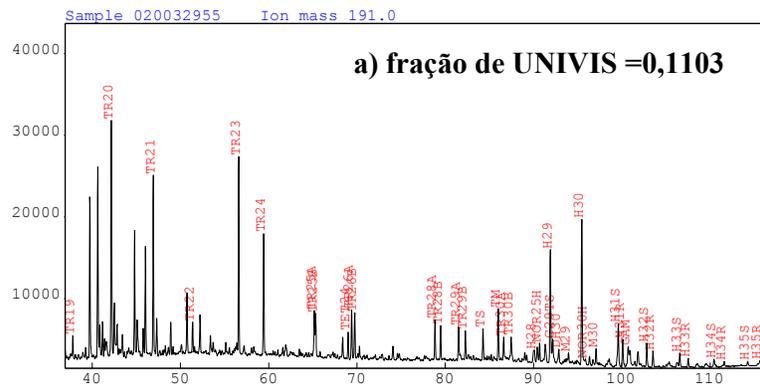
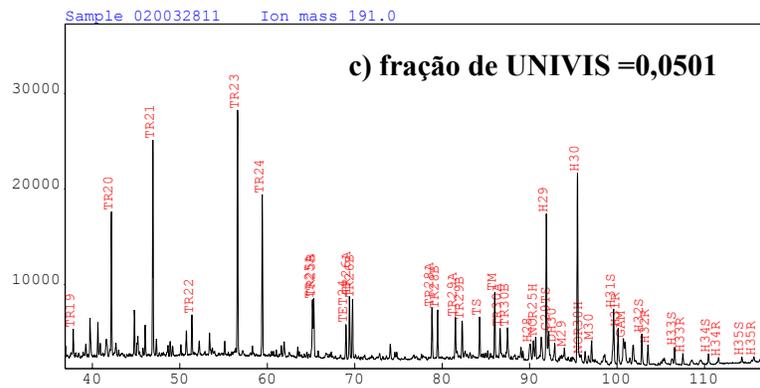
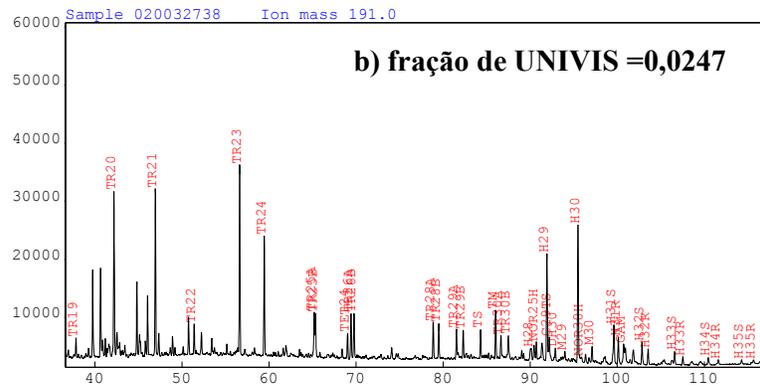
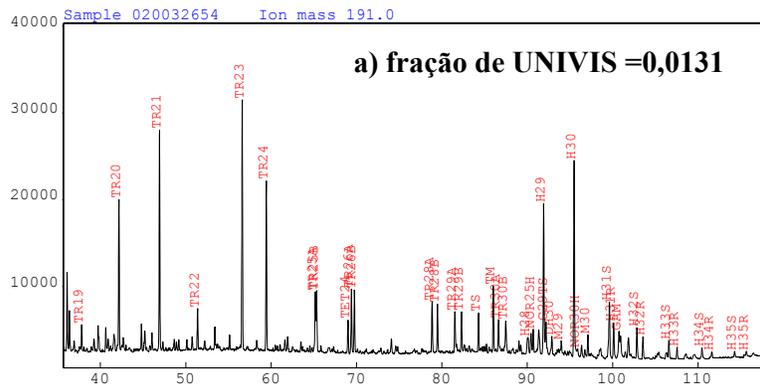
Com relação aos esteranos, os fragmentogramas de massas das misturas sintéticas com UNIVIS (Figuras 4.2.3.6 a, b, c, d) apresentaram uma distribuição bastante similar a do óleo de referência, não sendo possível distinguir alguma mudança acentuada neste perfil com o aumento da fração de UNIVIS nas misturas.

Neste caso, tanto o fragmentograma de massas de esteranos do óleo quanto o do aditivo possuem alta concentração de diacolestanos em relação aos colestanos regulares, sendo esta relação diacolestanos/colestanos maior no aditivo do que no óleo (3,40 e 1,30 respectivamente). Com relação aos colestanos regulares, que mais se destacou no aditivo foi o BB_D29S, e no óleo de referência foram BB_D29S, C27S e C27R.

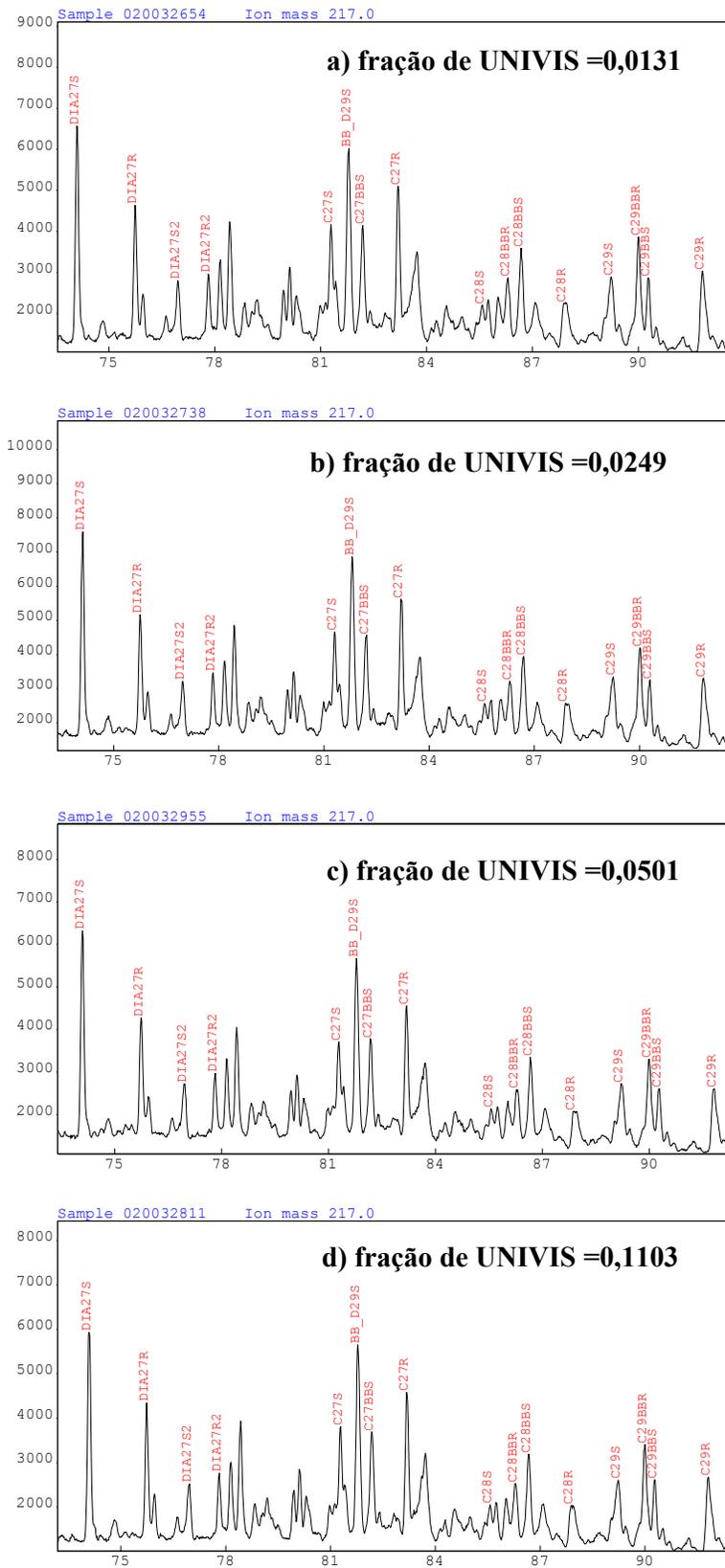
Deste modo, nos fragmentogramas das misturas sintéticas, foram selecionadas razões entre diacolestanos e colestanos regulares, e entre os colestanos mais intensos observados no fragmentograma do óleo de referência e do UNIVIS.

Nas tabelas 4.2.3.7 e 4.2.3.8 são mostrados os valores das razões de terpanos e esteranos respectivamente, de acordo com a fração de aditivo *n*-parafinas nas misturas, onde o ponto correspondente a fração de *n*-parafinas igual a zero, se refere ao óleo de referência.

Nas figuras 4.2.3.7 e 4.2.3.8 são mostrados os gráficos onde estão plotadas algumas razões entre terpanos e entre esteranos respectivamente, em função da fração de UNIVIS nas misturas sintéticas.



Figuras 4.2.3.5 –Fragmentogramas de massas de terpanos (m/z 191) das misturas sintéticas, variando-se a fração do aditivo UNIVIS nas misturas: a) $f=0,0131$, b) $f=0,0247$, c) $f=0,0501$, d) $f=0,1103$.



Figuras 4.2.3.6- Fragmentogramas de massas de esteranos (m/z 217) das misturas sintéticas, variando-se a fração do aditivo UNIVIS nas misturas: a) $f= 0,0131$, b) $f= 0,0247$, c) $f= 0,0501$, d) $f= 0,1103$.

Tabela 4.2.3.3- Valores das razões terpanos de acordo com a fração (*f*) de aditivo UNIVIS nas misturas sintéticas.

fração de UNIVIS (<i>f</i>)	Razões de Biomarcadores (terpanos)										
	TR19/TR20	TR20/TR21	TR21/TR22	TR22/TR23	TET24/TR26A	TS/TR30A	TS/TR30B	Ts/Tm	H30/GAM	H31S/GAM	H30/C29TS
0	0,22	0,66	5,65	0,17	0,55	1,25	1,25	0,57	6,80	1,99	6,41
0,0131	0,18	0,68	5,30	0,17	0,52	1,21	1,28	0,58	7,29	2,12	6,02
0,0249	0,12	0,99	5,54	0,16	0,57	1,28	1,23	0,59	7,75	2,20	5,81
0,0501	0,20	0,67	5,42	0,16	0,57	1,39	1,30	0,61	7,30	2,13	6,51
0,1103	0,10	1,32	5,91	0,15	0,56	1,35	1,29	0,60	7,25	2,12	6,10

Tabela 4.2.3.4- Valores das razões esteranos de acordo com a fração (*f*) de aditivo UNIVIS nas misturas sintéticas.

fração de UNIVIS (<i>f</i>)	Razões de Biomarcadores (esteranos)									
	DIA27S/C27R	DIA27S/C27S	BB_D29S/DIA27R	BB_D29S/C27S	C27R/C27BBS	BB_D29S/C27BBS	C29BBR/C29BBS	C29BBS/C29S	C28R/C29S	
0	1,52	2,09	1,47	1,81	1,33	1,74	0,97	1,29	0,78	
0,0131	1,49	1,99	1,39	1,70	1,35	1,72	1,02	1,08	0,68	
0,0249	1,56	2,10	1,45	1,79	1,37	1,82	1,00	1,04	0,65	
0,0501	1,47	1,98	1,39	1,78	1,40	1,85	0,98	1,07	0,69	
0,1103	1,60	2,29	1,50	1,94	1,37	1,85	0,76	0,88	0,62	

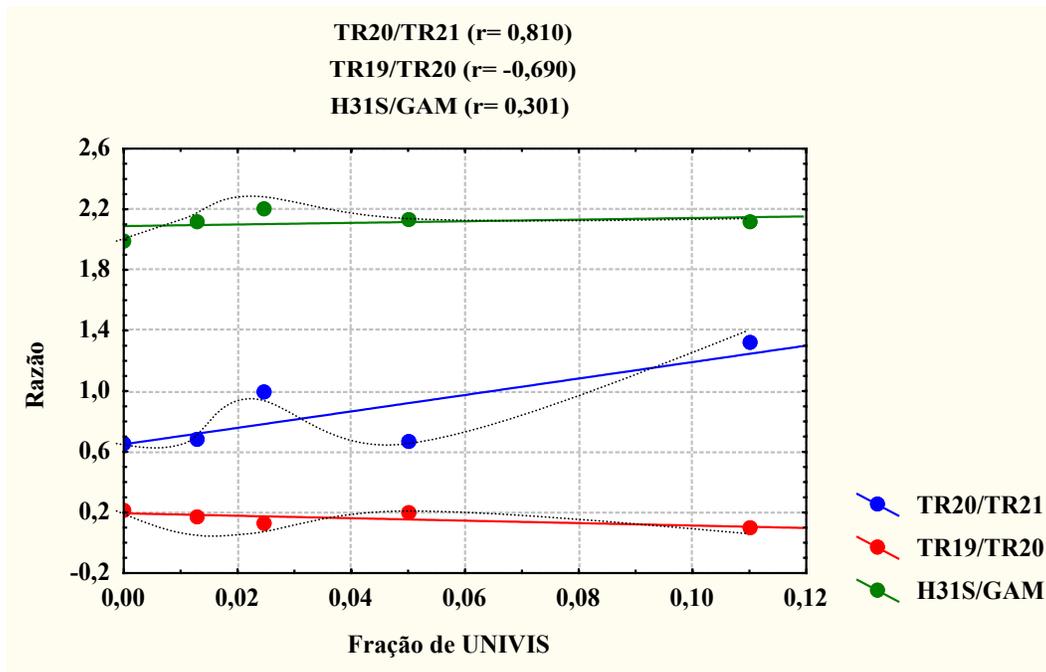


Figura 4.2.3.7– Razões entre terpanos obtidas dos fragmentogramas de massas das misturas sintéticas de UNIVIS + óleo de referência.

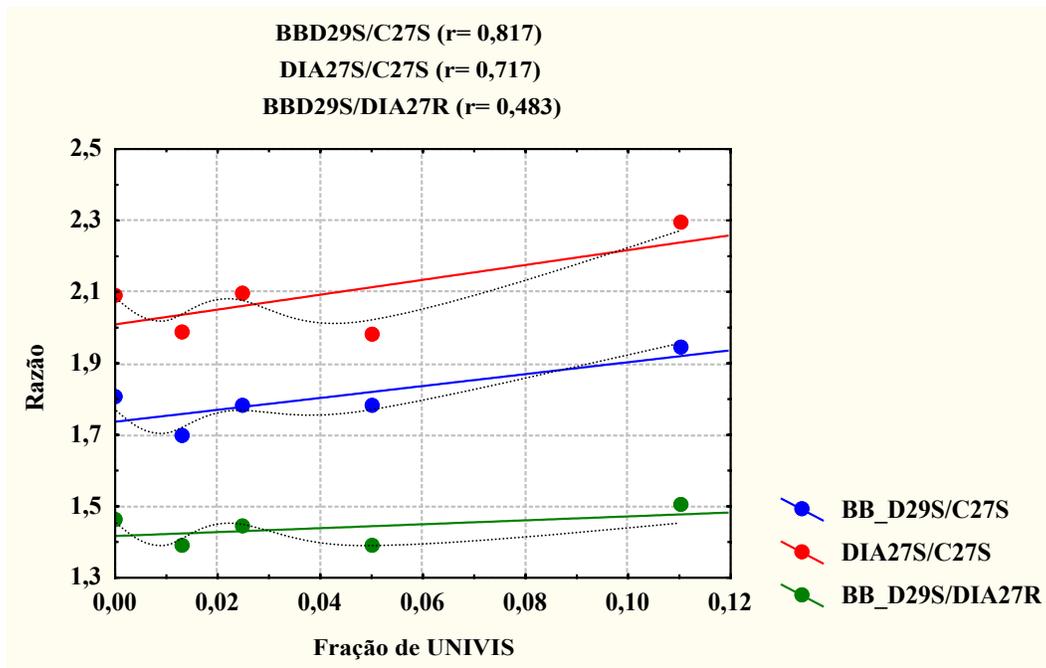


Figura 4.2.3.8– Razões entre esteranos obtidas dos fragmentogramas de massas das misturas sintéticas de UNIVIS + óleo de referência.

Nas figuras 4.2.3.7 e 4.2.3.8 observou-se que tanto as razões entre terpanos, quanto as razões entre esteranos, mostraram uma variação cíclica com o aumento da fração de UNIVIS nas misturas.

No gráfico das razões entre terpanos, observa-se que a razão entre os tricíclicos TR20/TR21, mostrou uma correlação positiva entre os valores das razões com o aumento da fração de UNIVIS nas misturas sintéticas. Embora possa ser observada uma variação cíclica dessas razões, essa foi a única proporção nos terpanos das misturas UNIVIS + óleo de referência que mostrou uma tendência razoavelmente bem definida de relação linear com $r \approx 0,810$, ao contrário das outras razões entre tricíclicos e das razões entre hopanos mostradas (Figuras 4.2.3.7).

No caso das razões entre esteranos, apesar dos fragmentogramas de massas das misturas (Figuras 4.2.3.6 a, b, c, d) apresentarem um perfil similar ao do óleo de referência, no gráfico da figura 4.2.3.8 onde estão plotadas algumas razões entre esteranos, observa-se claramente que estas razões também apresentaram uma variação cíclica. Neste caso, entretanto, ao contrário do observado para as razões entre terpanos, a maior parte das razões entre esteranos estudadas mostraram relações lineares razoavelmente bem definidas, $r > 0,5$ (Figura 4.2.3.8).

Esse comportamento, evidencia que as diferenças significativas nas propriedades químicas entre o UNIVIS e o óleo de referência, impossibilitaram uma homogeneização efetiva das propriedades das misturas, e conseqüentemente uma variação cíclica nos valores das razões entre os biomarcadores.

Desta forma, pode-se inferir que o uso razões de biomarcadores nos fragmentogramas de massas de terpanos e esteranos, não é adequado para quantificar os aditivos *n*-parafinas e UNIVIS nas misturas sintéticas.

A utilização de razões de biomarcadores como parâmetro de estimativa do grau API em óleos oriundos da Bacia de Campos, também se mostrou inadequado, pelo fato destes óleos ocorrem como misturas de óleos biodegradado e não biodegradado (LOPES, 2002). Sabe-se que, normalmente são observadas correlações entre grau API e razões de biomarcadores indicativas de biodegradação e maturação para óleos sem mistura. Entretanto, para óleos misturados, estas correlações se tornam muito baixas, pois os valores das razões originais dos óleos, sem mistura, são alterados.

Em contrapartida, estudos preliminares correlacionando razões entre biomarcadores (terpanos, esteranos e aromáticos) em função da percentagem de óleo não biodegradado em misturas sintéticas de um óleo biodegradado e outro não-

biodegradado, mostraram que algumas razões entre biomarcadores estão altamente correlacionadas com a variação da percentagem de óleo nestas misturas. Deste modo, estes resultados indicam ser possível estimar a extensão da biodegradação em óleos, utilizando razões entre biomarcadores. (SÁ, comunicação pessoal, 2003).

4.2.4 - Composição isotópica de carbono “whole oil”

A quantificação estimada da fração dos aditivos (contaminantes), nas misturas sintéticas (óleo com aditivos), baseou-se no fato de que a composição isotópica total da mistura ($\delta^{13}\text{C}$ mistura) é a soma das contribuições referentes às razões isotópicas do óleo de referência ($\delta^{13}\text{C}$ óleo) e dos contaminantes ($\delta^{13}\text{C}$ contaminante), de acordo com a equação 1.

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{mistura}} = f(\delta^{13}\text{C}_{\text{óleo}}) + (1-f)(\delta^{13}\text{C}_{\text{contaminante}}) \quad \text{Equação 4.3}$$

onde f e $(1-f)$ representam as frações do óleo e do contaminante presentes nas misturas respectivamente.

Esta relação é eficaz quando a diferença entre o valor de $\delta^{13}\text{C}$ óleo e $\delta^{13}\text{C}$ contaminante for apreciável.

Uma vez que o valor de $\delta^{13}\text{C}$ óleo (-24,67‰), mostrou uma diferença significativa em relação ao valor de $\delta^{13}\text{C}$ dos contaminantes “*n*-parafinas” e UNIVIS (-28,42‰ e -27,60‰ respectivamente), sendo $\delta(\delta^{13}\text{C}_{\text{óleo}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{contaminante}}) = (2,9‰$ e $3,7‰)$ para o UNIVIS e *n*-parafinas respectivamente e considerando-se que a precisão do método é de $\pm 0,5‰$ (FUEx, 1977), a quantificação estimada dos aditivos pode ser avaliada nestes casos.

Na tabela 4.2.4.1 são mostrados, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ medidos nas misturas com *n*-parafinas e UNIVIS em função da fração de contaminante presente nestas misturas. Na tabela 4.2.4.2 são mostrados os valores de $\delta^{13}\text{C}$ calculados das misturas a partir dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ óleo e $\delta^{13}\text{C}$ contaminante de acordo com a equação 1.

Tabela 4.2.4.1 – Razões isotópicas de carbono das misturas sintéticas medidos ($\delta^{13}\text{C}$ medido) e calculados ($\delta^{13}\text{C}$ calculado), variando-se a fração de *n*-parafinas nas misturas.

Fração de <i>n</i>-parafinas	Fração de óleo na mistura	$\delta^{13}\text{C}$ medido(‰)	$\delta^{13}\text{C}$ calculado(‰)	$\delta^{13}\text{C}$ calculado-medido
0,0190	0,981	-25,02	-24,74	0,28
0,0228	0,9772	-25,01	-24,76	0,25
0,0489	0,9511	-25,09	-24,85	0,24
0,1066	0,8934	-25,27	-25,07	0,20

Tabela 4.2.4.2 – Razões isotópicas de carbono das misturas sintéticas medidos ($\delta^{13}\text{C}$ medido) e calculados ($\delta^{13}\text{C}$ calculado), variando-se a fração de UNIVIS nas misturas.

Fração de UNIVIS	Fração de óleo na mistura	$\delta^{13}\text{C}$ medido(‰)	$\delta^{13}\text{C}$ calculado (‰)	$\delta^{13}\text{C}$ calculado-medido
0,0131	0,9869	-25,00	-24,71	0,29
0,0247	0,9853	-25,05	-24,74	0,31
0,0501	0,9499	-25,07	-24,82	0,25
0,1103	0,8897	-25,13	-24,99	0,14

A partir dos valores obtidos para as razões isotópicas das misturas, foram plotados gráficos mostrando a variação de $\delta^{13}\text{C}$ medido e $\delta^{13}\text{C}$ calculado das misturas (Figuras 4.2.4.1 e 4.2.4.2 respectivamente), variando-se a fração de óleo presente nas mesmas.

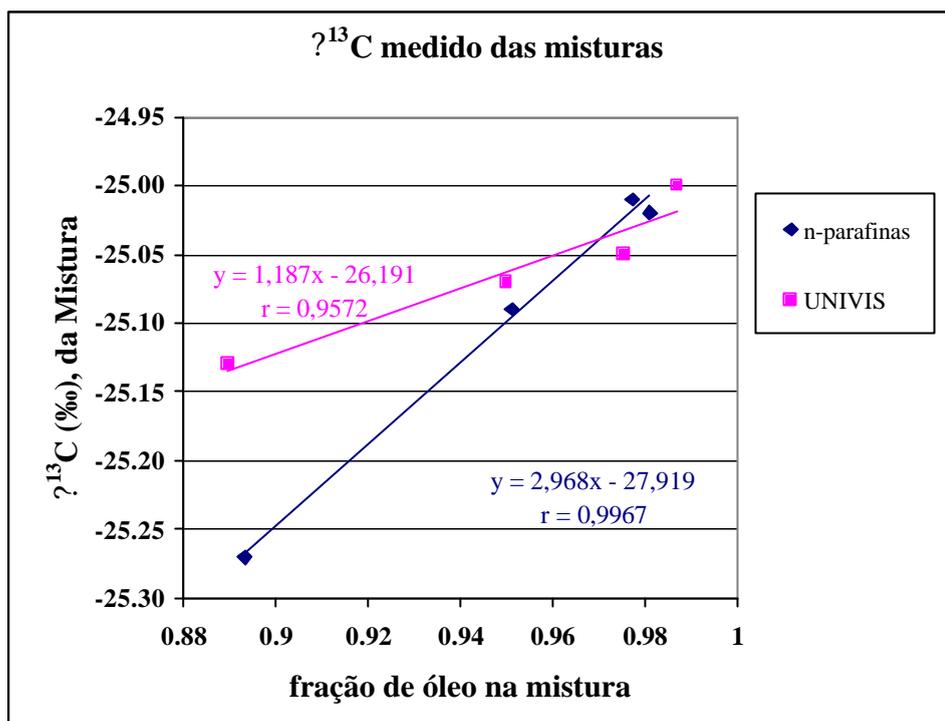


Figura 4.2.4.1 - $\delta^{13}\text{C}$ medido das misturas sintéticas, em função da fração de óleo nas misturas.

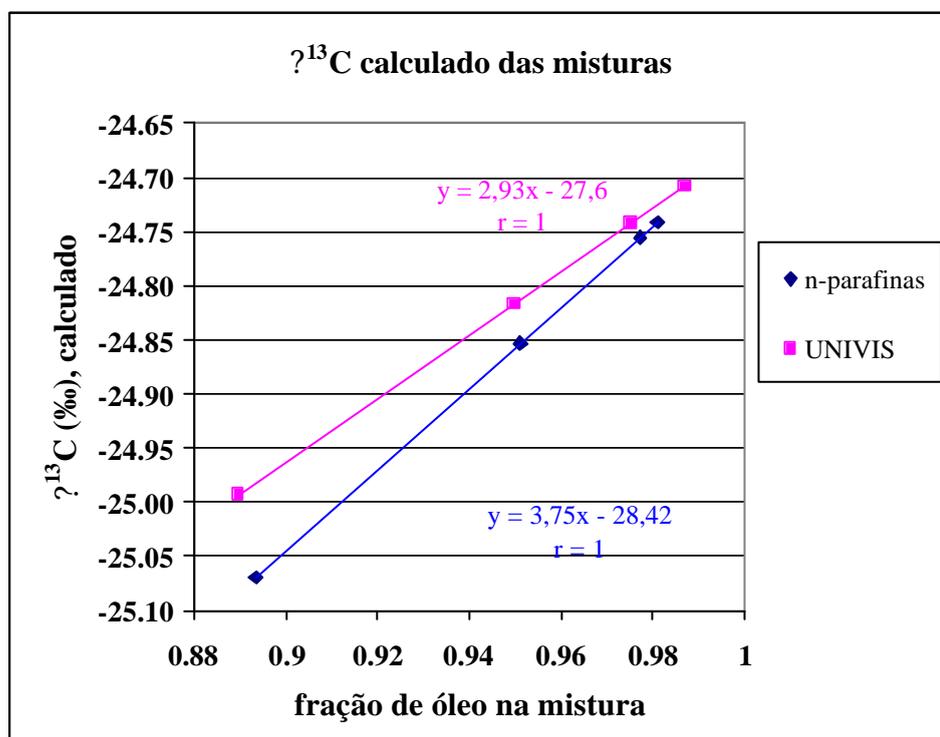


Figura 4.2.4.2 - $\delta^{13}\text{C}$ calculado das misturas sintéticas, em função da fração de óleo nas misturas.

Através do gráfico das razões isotópicas medidas das misturas (Figura 4.2.4.1), observou-se que os valores de $\delta^{13}\text{C}$ mistura, variaram linearmente com a quantidade de óleo presente na mesma. À medida que a percentagem de contaminante na mistura diminuía, os valores de $\delta^{13}\text{C}$ mistura convergiram para o valor observado de $\delta^{13}\text{C}$ do óleo de referência (-24,63‰).

O gráfico da figura 4.2.4.1 mostrou que, de maneira geral, também observou-se pequenas percentagens de contaminante (~10%), provocaram alterações significativas no valor de $\delta^{13}\text{C}$ das misturas.

As correlações de Pearson obtidas entre $\delta^{13}\text{C}$ mistura e a fração de óleo nas misturas com *n*-parafinas e UNIVIS (0,9967 e 0,9572 respectivamente), mostraram que estas variáveis estão correlacionadas de maneira perfeita.

O gráfico referente aos valores de $\delta^{13}\text{C}$ calculados das misturas (Figura 4.2.4.2), com base na equação 1, se comparado aos gráficos com os valores de $\delta^{13}\text{C}$ medidos (Figura 4.2.4.1) mostraram como esperado, o mesmo aspecto geral linear para ambos os contaminantes. A partir das equações das retas de regressão obtidas entre $\delta^{13}\text{C}$ calculados e a fração de óleo nas misturas, $y = 0,0375x - 28,42$ para o UNIVIS e $y = 0,0290x - 27,6$ observa-se que quando $x = 0$ (fração de óleo na mistura = zero) $\delta^{13}\text{C}$ corresponde ao valor da composição isotópica para o aditivo puro.

Através da observação no gráfico onde foi plotada a diferença entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ da misturas calculados e medidos ($\delta^{13}\text{C}$ calculado-medido), em função da percentagem de óleo nas misturas (Figura 4.2.4.3), constatou-se que à medida que se diminui a quantidade de contaminante aumenta a diferença entre $\delta^{13}\text{C}$ da mistura (calculado-medido)

A variação no $\delta^{13}\text{C}$ calculado-medido para o caso do contaminante parafinas, se mostrou linear, ao contrário do UNIVIS, que não mostrou uma tendência linear bem definida, sendo este comportamento provavelmente explicado pela diferenças nas propriedades químicas apresentadas por esses aditivos. Nesse caso, o aditivo *n*-parafinas, mostrou um comportamento químico mais previsível, porque possui os mesmos tipos de compostos (*n*-alcanos) que também são encontrados no óleo. Por isso, a resposta do perfil cromatográfico para as mesmas foi magnificada.

Com relação ao UNIVIS, que por apresentar compostos que não são típicos de óleos, dificultou uma efetiva homogeneização da mistura e tornou mais errática a relação $\delta^{13}\text{C}$ versus quantidade de óleos nas misturas.

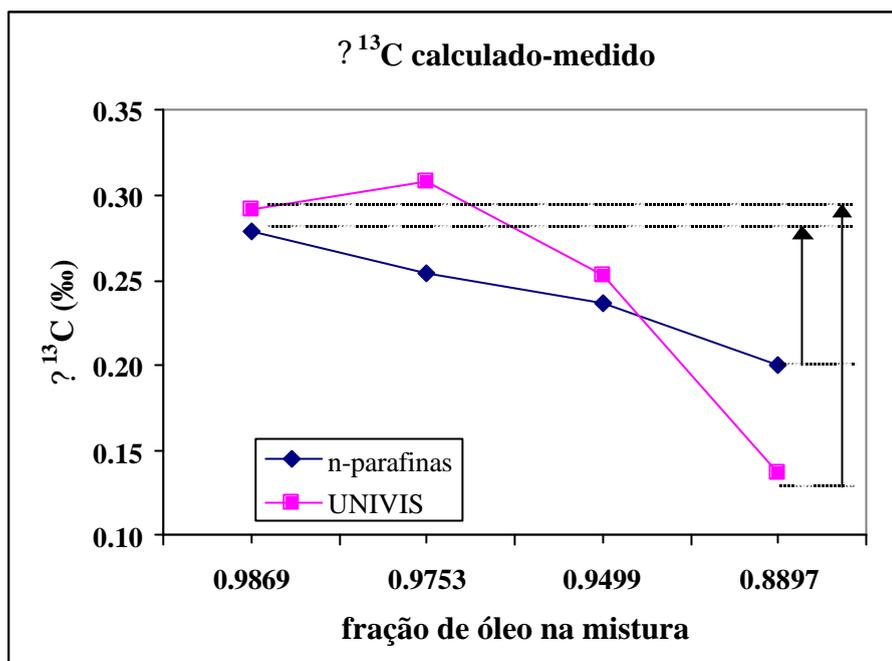


Figura 4.2.4.3 – Diferença entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ das misturas calculados e medidos ($\delta^{13}\text{C}$ calculado-medido), em função da fração de óleo nas misturas, indicadas pelas setas. Observe a linearidade de $\delta^{13}\text{C}$ versus quantidade de óleo na mistura para o caso das misturas com “*n*-parafinas”.

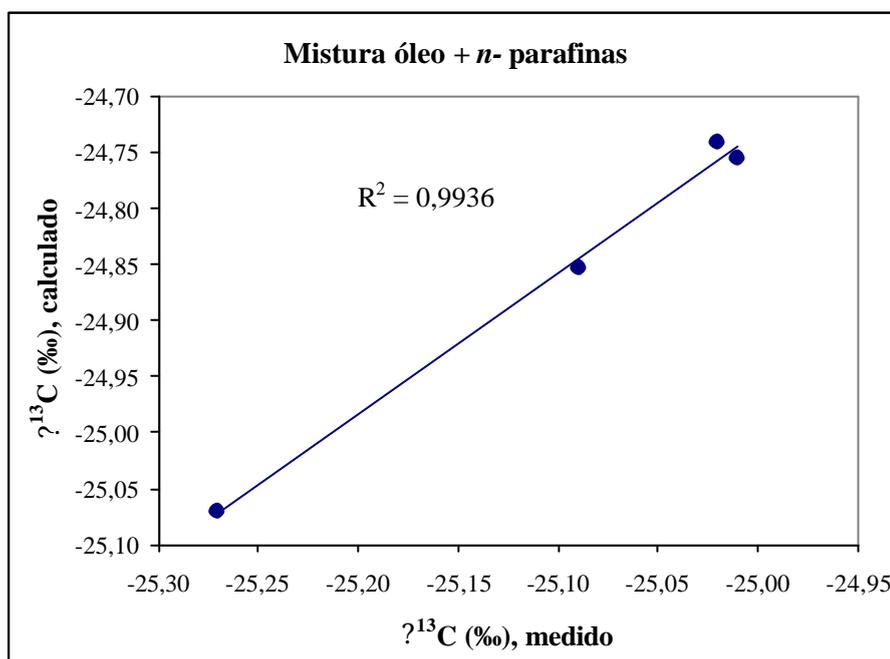


Figura 4.2.4.4 – Coeficientes de determinação (R^2) entre $\delta^{13}\text{C}$ calculados e medidos das misturas, em função da fração de óleo nas misturas óleo + “*n*-parafinas”.

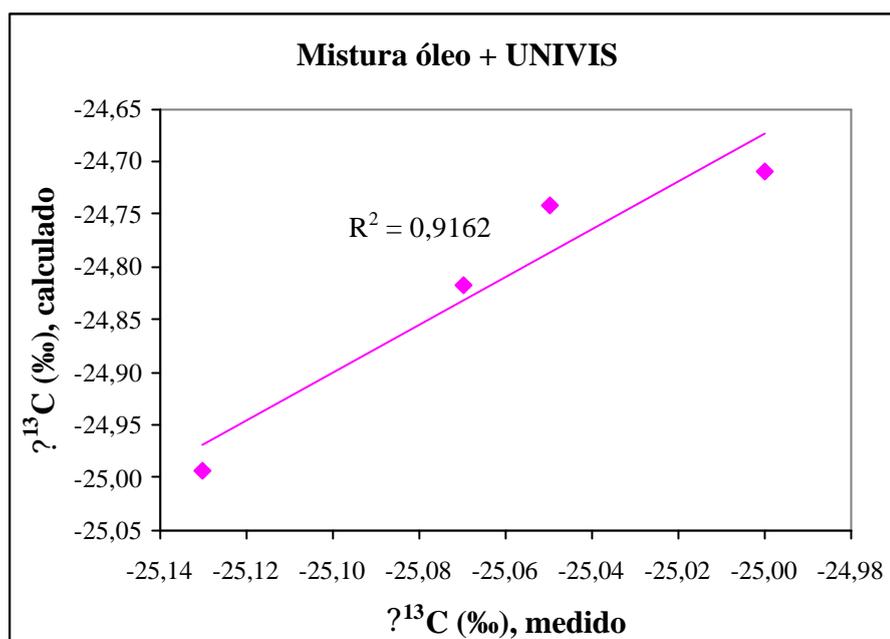


Figura 4.2.4.5 – Coeficientes de determinação entre $\delta^{13}\text{C}$ calculados e medidos das misturas, em função da fração de óleo nas misturas óleo + UNIVIS.

Os coeficientes de determinação (R^2) obtidos através de gráficos, onde foram plotados os valores de $\delta^{13}\text{C}$ calculados em função dos valores de $\delta^{13}\text{C}$ medidos das misturas do óleo de referência com os aditivos), foram de 0,9936 para o contaminante *n*-parafinas (Figura 4.2.4.4) e 0,9162 para o UNIVIS (Figura 4.2.4.5). Pode-se dizer que no caso do *n*-parafinas o valor obtido para a correlação foi excelente e para o UNIVIS a correlação foi muito boa. Esses dados confirmam a consistência dos métodos de análise utilizados.

As diferenças observadas na correlação entre o aditivo *n*-parafinas e UNIVIS, confirmam que no caso do primeiro, as suas propriedades químicas similares as do óleo de referência, favoreceram a sua homogeneização na mistura, e com isso a obtenção de medidas mais precisas. Esses resultados sugerem que tanto os aditivos contendo compostos com propriedades químicas similares (*n*-parafinas), quanto aqueles quimicamente diferentes do óleo (UNIVIS), influenciaram de modo significativo o valor de $\delta^{13}\text{C}$ do óleo.

Essa semelhança nas propriedades químicas, facilitou a identificação do contaminante no óleo, no caso do aditivo *n*-parafinas (seção 1.10 Figura 1.10.1), assim como no caso do DRIL-XT (seção 1.10, Figura 1.10.6).

No gráfico da figura 4.2.4.1, observa-se que a correlação linear entre os valores de $\delta^{13}\text{C}$ do óleo e $\delta^{13}\text{C}$ dos contaminantes *n*-parafinas e UNIVIS é altamente

significativa ($R^2 > 0,95$). Isso significa que essas correlações podem ser utilizadas para quantificar o conteúdo daqueles aditivos em óleos, bastando-se saber os valores de $\delta^{13}\text{C}$ do óleo e $\delta^{13}\text{C}$ dos contaminantes.

4.2.5 – Composição isotópica de carbono de *n*-alcanos

A análise da composição isotópica em componentes individuais (*n*-alcanos e isoprenóides acíclicos) de um óleo, usualmente fornece informações úteis relacionadas à variações de fonte e maturidade, pois representam uma assinatura única de sua origem e maturação (BJOR? Y *et. al.*, 1991).

Neste estudo, buscou-se avaliar a relação da composição isotópica da fração de *n*-alcanos das misturas sintéticas, com o aumento da percentagem de aditivo nas misturas.

Considerando-se a predominância de alguns *n*-alcanos presentes no perfil cromatográfico do aditivos “*n*-parafinas” (em especial *n*-C₁₄, *n*-C₁₅ e em menor proporção *n*-C₁₆) e os *n*-alcanos do aditivo UNIVIS (ver seção 4.1), procurou-se verificar a influência da composição isotópica destes *n*-alcanos sobre a assinatura isotópica original dos *n*-alcanos do óleo de referência. Isso foi feito através da observação da variação isotópica dos *n*-alcanos misturas sintéticas em função do aumento da fração de aditivos nestas misturas.

As composições isotópicas de carbono dos *n*-alcanos presentes nos aditivos *n*-parafinas e UNIVIS, não puderam ser obtidas, pois as respectivas frações que foram obtidas após a separação em peneira molecular (0,1 e 0,6 mg respectivamente), foram insuficientes para serem detectadas através da análise de isotópica destes *n*-alcanos (GC-IRMS).

As tabelas 4.2.5.1 e 4.2.5.2 mostram respectivamente, os valores das composições isotópicas de *n*-alcanos das misturas sintéticas com *n*-parafinas, com UNIVIS e também do óleo de referência.

Tabela 4.2.5.1 – Valores das razões isotópicas dos *n*-alcanos das misturas sintéticas com “*n*-parafinas” e do óleo de referência.

n ^o de átomos de carbono (<i>n</i> -Cx)	δ ¹³ C (‰)				óleo de referência
	Misturas sintéticas com <i>n</i> -parafinas				
	1,90%	2,28%	4,89%	10,66%	
13	-	-	-	-	-27,61
14	-	-	-	-	-27,85
15	-	-	-27,78	-	-27,62
16	-	-27,86	-27,97	-28,53	-27,52
17	-27,08	-26,97	-27,03	-27,64	-27,32
18	-26,91	-27,21	-27,02	-27,16	-27,80
19	-26,26	-27,05	-27,28	-27,16	-27,36
20	-26,36	-26,94	-27,00	-26,82	-26,75
21	-26,52	-26,91	-26,93	-26,80	-26,48
22	-26,23	-26,66	-26,75	-26,76	-26,85
23	-26,42	-26,53	-26,99	-26,82	-26,58
24	-25,57	-26,64	-26,63	-26,32	-26,25
25	-26,08	-27,10	-26,57	-27,08	-26,23
26	-26,67	-27,04	-27,14	-26,55	-26,32
27	-26,33	-26,52	-26,77	-26,11	-27,77
28	-25,95	-26,72	-26,90	-26,73	-26,18
29	-26,20	-28,47	-27,05	-26,83	-24,42
30	-	-27,41	-27,39	-	-

Tabela 4.2.5.2 - Valores das razões isotópicas dos *n*-alcanos das misturas sintéticas com UNIVIS e do óleo de referência.

nº de átomos de carbono (<i>n</i> -Cx)	δ ¹³ C (‰)				
	Misturas sintéticas com UNIVIS				óleo de referência
	1,31%	2,47%	5,01%	11,03%	
13	-	-	-	-	-27,61
14	-	-	-	-	-27,85
15	-	-	-	-	-27,62
16	-27,39	-	-	-	-27,52
17	-26,76	-26,90	-	-	-27,32
18	-26,98	-26,54	-	-26,54	-27,80
19	-26,93	-26,88	-26,08	-26,85	-27,36
20	-26,85	-25,82	-26,18	-26,52	-26,75
21	-26,62	-25,73	-26,31	-26,73	-26,48
22	-26,96	-26,09	-26,59	-26,98	-26,85
23	-26,68	-26,41	-26,53	-26,65	-26,58
24	-26,41	-26,37	-26,22	-26,72	-26,25
25	-26,80	-26,43	-26,59	-26,70	-26,23
26	-26,14	-26,47	-26,99	-26,74	-26,32
27	-26,25	-26,42	-26,27	-26,91	-27,77
28	-26,76	-26,81	-25,85	-26,84	-26,18
29	-26,53	-26,52	-25,64	-26,27	-24,42
30	-26,30	-26,12	-	-25,75	-
31	-28,11	-27,36	-	-26,42	-

As tabelas 4.2.5.1 e 4.2.5.2, mostram que os *n*-alcanos do óleo de referência apresentaram composições isotópicas variando desde $-27,61\text{‰}$ para o *n*-alcano *n*-C₁₃ até $-24,42\text{‰}$, para o *n*-alcano *n*-C₂₉). A composição isotópica para os *n*-alcanos do óleo de referência mostrou de maneira geral que, com o aumento do número de carbonos na cadeia dos *n*-alcanos, houve um aumento no valor de $\delta^{13}\text{C}$ (‰).

Das tabelas 4.2.5.1 e 4.2.5.2, também observou-se que tanto as misturas com *n*-parafinas, quanto as misturas com UNIVIS, não apresentaram os valores das composições isotópicas dos *n*-alcanos mais leves. Nos caso das misturas com *n*-parafinas, a que apresentou a maior perda dos leves foi a de 1,90% de *n*-parafinas (*n*-C₁₃ a *n*-C₁₇) e aquela com menor perda foi a de 4,89% de *n*-parafinas (*n*-C₁₃ e *n*-C₁₄) (tabela 4.2.5.1). Para as misturas com UNIVIS observou-se o inverso, pois a mistura com menor percentagem de UNIVIS (1,31%) apresentou a menor perda de *n*-alcanos (*n*-C₁₃ a *n*-C₁₅), e a aquela com maior perda foi a de 5,01% de UNIVIS (*n*-C₁₃ a *n*-C₁₇).

As perdas dos *n*-alcanos leves das misturas, provavelmente ocorreram durante as etapas de o refluxo para a concentração destes *n*-alcanos dentro da peneira molecular, ou durante a evaporação do solvente com fluxo de nitrogênio, após a separação da fração de *n*-alcanos da peneira.

As composições isotópicas das misturas com *n*-parafinas (Tabela 4.2.5.1), mostraram que a mistura com 1,90% de *n*-parafinas, não mostrou uma tendência definida nos valores de composição isotópica com o aumento do número de carbono dos *n*-alcanos. Para as outras misturas (2,28, 4,89 e 10,66% de *n*-parafinas), observou-se que os valores não apresentaram uma tendência de queda bem definida, porém se mantiveram dentro da mesma faixa ($\delta^{13}\text{C}$ -28,0 a -26,8).

No caso das misturas sintéticas com UNIVIS (Tabela 4.2.5.2), observou-se que todas as misturas, apresentaram valores em torno de -27 a -25,6, e que variaram sem uma tendência bem definida em função do aumento do número de carbonos na cadeia do *n*-alcano.

Nas figuras 4.2.5.1 e 4.2.5.2, onde estão plotadas respectivamente as composições isotópicas das misturas sintéticas com *n*-parafinas e o óleo de referência e as misturas sintéticas com UNIVIS e o óleo de referência. Através destes gráficos, pode-se obter uma melhor visualização do comportamento das variações isotópicas dos *n*-alcanos das misturas em relação ao do óleo de referência.

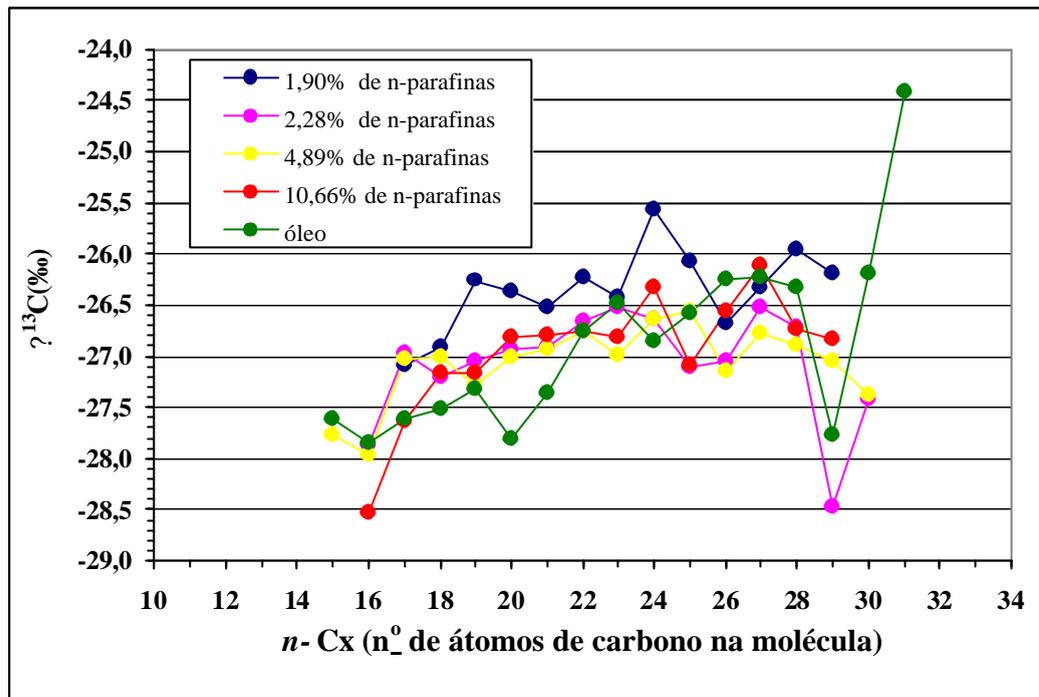


Figura 4.2.5.1 – Variações isotópicas de carbono da fração de *n*-alcanos do óleo de referência e das misturas sintéticas (óleo de referência + aditivo “*n*-parafinas”).

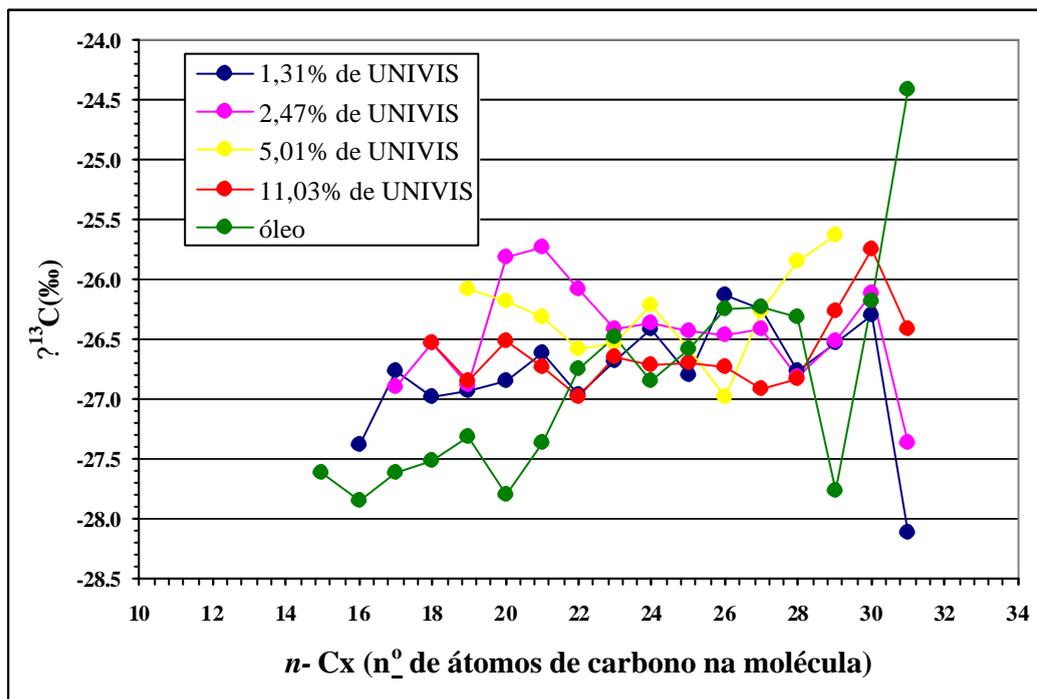


Figura 4.2.5.2 – Variações isotópicas de carbono da fração de *n*-alcanos do óleo de referência e das misturas sintéticas (óleo de referência + aditivo UNIVIS).

Os gráficos das figuras 4.2.5.1 e 4.2.5.2, onde estão plotadas as composições isotópicas dos *n*-alcanos das misturas sintéticas com *n*-parafinas e UNIVIS respectivamente, mostraram que em ambos os casos não é possível reconhecer um padrão, no perfil das composições isotópicas das misturas com aditivos em relação ao do óleo de referência, em decorrência do aumento do número de carbono nos *n*-alcanos.

Nas figuras 4.5.3 e 4.5.4, são mostrados respectivamente, os gráficos das composições isotópicas dos *n*-alcanos das misturas sintéticas com *n*-parafinas e UNIVIS, em função da fração de aditivo nestas misturas.

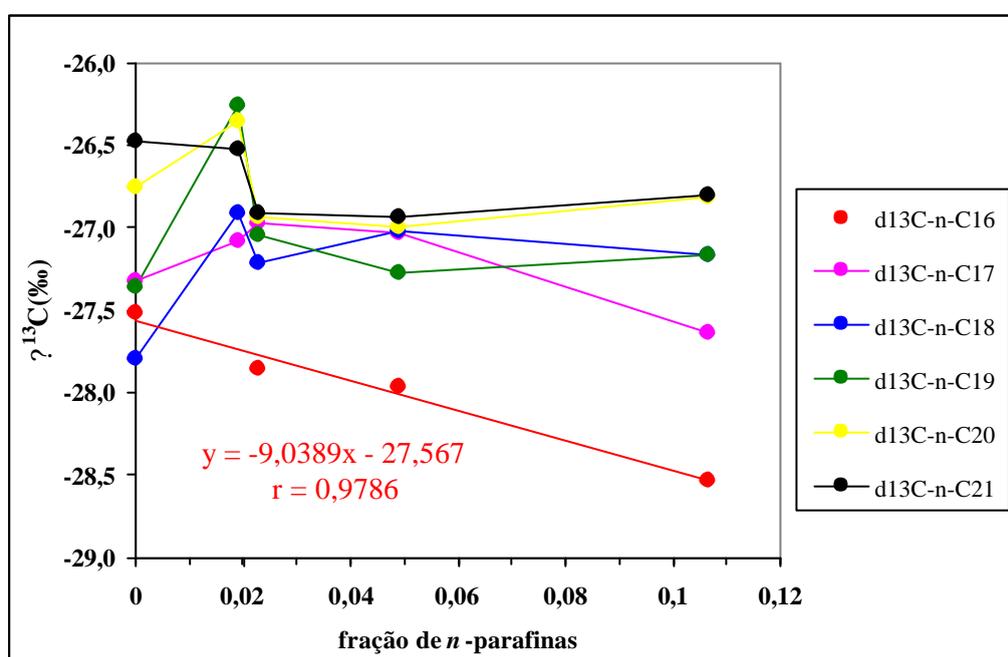


Figura 4.2.5.3 - Composição isotópica de carbono em *n*-alcanos, versus fração de *n*-parafinas, nas misturas sintéticas óleo de referência + *n*-parafinas.

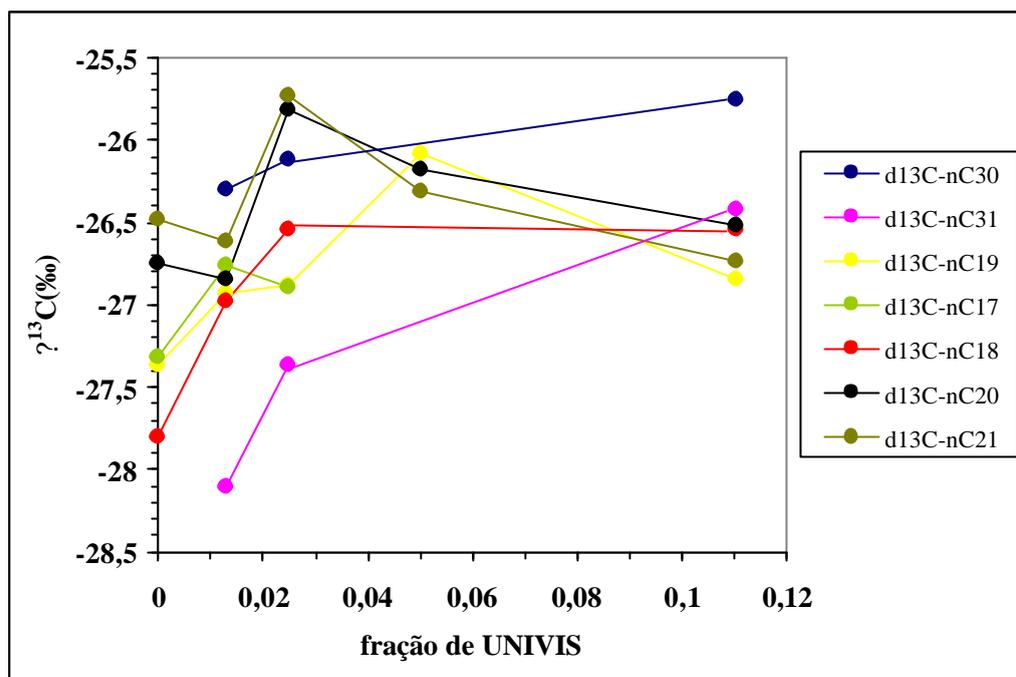


Figura 4.2.5.4 - Composição isotópica de carbono em *n*-alcanos, versus fração de UNIVIS, nas misturas sintéticas óleo de referência + UNIVIS.

No caso das misturas com o aditivo “*n*-parafinas”, a variação isotópica do *n*-alcano *n*-C₁₆ mostrou uma variação linear bem definida, com alto coeficiente de correlação ($r = 0,9786$) (Figura 4.2.5.3). Os *n*-alcanos acima de *n*-C₁₆ não apresentaram correlação com a fração de *n*-parafinas nas misturas.

Esse resultado mostra que a influência do aumento da concentração do aditivo “*n*-parafinas” sobre o valor da composição isotópica, ocorreu somente com relação ao *n*-C₁₆. Isso ocorre porque *n*-C₁₆ é um dos *n*-alcanos mais abundantes no aditivo e o aumento da sua concentração nas misturas alterou o valor da composição isotópica obtida para óleo de referência. Deste modo, utilizando os coeficientes da reta de regressão, obtidos para a variação da composição isotópica de *n*-C₁₆ (y) em função da fração do aditivo “*n*-parafinas” nas misturas (x), é possível estimar o conteúdo do aditivo *n*-parafinas em amostras contaminadas.

No caso das misturas com o aditivo UNIVIS não foi observada nenhuma correlação entre a variação isotópica dos *n*-alcanos estudados (*n*-C₁₇ a *n*-C₃₁), com o aumento da fração de aditivo nas misturas (Figura 4.2.5.4). No caso das misturas com UNIVIS, observou-se que as composições isotópicas observadas para estes *n*-alcanos no óleo e no UNIVIS são semelhantes e a repetibilidade desta técnica analítica (? 0,5‰) não foi suficiente para distinguir estes valores. Neste caso parece que a composição

isotópica de carbono dos *n*-alcanos do aditivo UNIVIS têm pouca influência sobre a composição do óleo.

Os resultados obtidos para estimativa quantitativa dos aditivos *n*-parafinas e UNIVIS utilizando as composições isotópicas de carbono de *n*-alcanos, se comparados com os resultados obtidos para a variação isotópica de carbono de “*whole oil*” mostrados na seção 4.2.1 mostraram resultados bastante distintos, com relação ao aditivo UNIVIS.

A variação da composição isotópica “*whole oil*” das misturas com UNIVIS, mostrou ser possível estimar este aditivo nas misturas. Isso ocorreu porque a variação de $\delta^{13}\text{C}$ total das misturas, apresentou uma relação linear bem definida e com alto coeficiente de correlação de Pearson em função da fração de óleo nas misturas com UNIVIS (seção 4.2.1). Entretanto, avaliando somente a composição isotópica dos *n*-alcanos nas misturas com UNIVIS, não foi observada correlação com a fração deste aditivo nestas misturas. Estes resultados mostram que a composição isotópica dos *n*-alcanos do UNIVIS tem pouca influência sobre os *n*-alcanos do óleo, e que somente composição isotópica de carbono total (*bulk*), de todos os compostos presentes no aditivo UNIVIS, apresenta influência sobre o óleo.

Em contrapartida, os resultados obtidos para as misturas com *n*-parafinas, mostraram que a influência deste aditivo sobre o óleo é percebida tanto com relação a composição isotópica total de carbono (seção 4.2.1), assim como com relação aos *n*-alcanos mais abundantes neste aditivo.

4.2.6 - Espectrometria Ultravioleta-Visível (UV-vis)

A utilização de metodologias analíticas não usualmente empregadas em análises geoquímicas de rotina (CG, CG/EM, ^{13}C), tem sido investigadas nos últimos anos para avaliar a contaminação de óleos por aditivos de lamas de perfuração. A literatura descreve a utilização de ressonância magnética nuclear (RMN) (BOUTON *et. al.*, 2001), e análises baseadas na densidade ótica (FADNES *et. al.*, 2001) de óleos e filtrados de lamas a base de óleo.

Este estudo pretende avaliar a viabilidade da utilização da técnica de espectrometria na região ultravioleta-visível para fazer uma estimativa quantitativa do aditivo UNIVIS em misturas sintéticas de um óleo de referência com percentagens conhecidas deste aditivo.

A princípio, sabe-se que para a estimativa quantitativa do aditivo “*n*-parafinas” em misturas com o mesmo óleo de referência, a técnica analítica de UV-vis não é adequada. Isto ocorre porque as composições químicas do óleo e do aditivo são similares em *n*-alcanos, (que não absorvem na região UV-VIS) e além disso estão ausentes compostos com ligações múltiplas (duplas ou triplas), que apresentam absorção nesta região (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

Para a estimativa do UNIVIS nas misturas, sabe-se através do perfil cromatográfico deste aditivo (capítulo 4, seção 4.1.2), que ele possui uma composição química caracterizada pela presença de compostos de alto peso molecular e estrutura complexa que não foram separados cromatograficamente (UCM- *unresolved complex mixture*). Partindo desta premissa, pretende-se investigar se nesta composição complexa, é possível identificar algum composto químico com composição definida, que contenha algum grupamento cromóforo com absorção característica na região UV-vis (ver capítulo 3, seção 3.3.7), que possa ser utilizado como parâmetro para a estimativa deste aditivo nas misturas sintéticas.

Para obter informações qualitativas com respeito à estrutura química dos compostos presentes no UNIVIS e também do óleo de referência, estas amostras foram previamente submetidas a análises de espectroscopia no infravermelho (IV) (ver capítulo 3, seção 3.3.7). Através desta técnica analítica é possível identificar no espectro infravermelho, a presença de grupos funcionais a partir da posição (cm^{-1}) e intensidade (%*T*) das bandas das amostras no espectro infravermelho. As figuras 4.2.6.1 e 4.2.6.2 mostram os espectros na região do infravermelho do óleo de referência e do UNIVIS respectivamente.

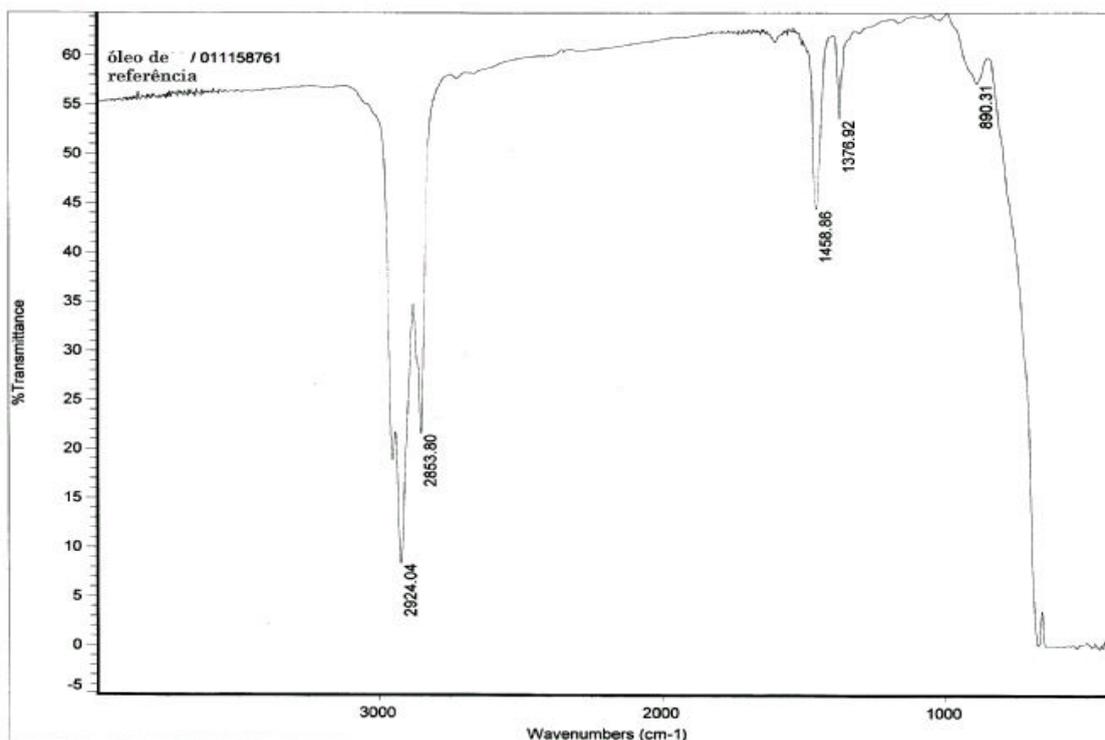


Figura 4.2.6.1 - Espectro infravermelho do óleo de referência.

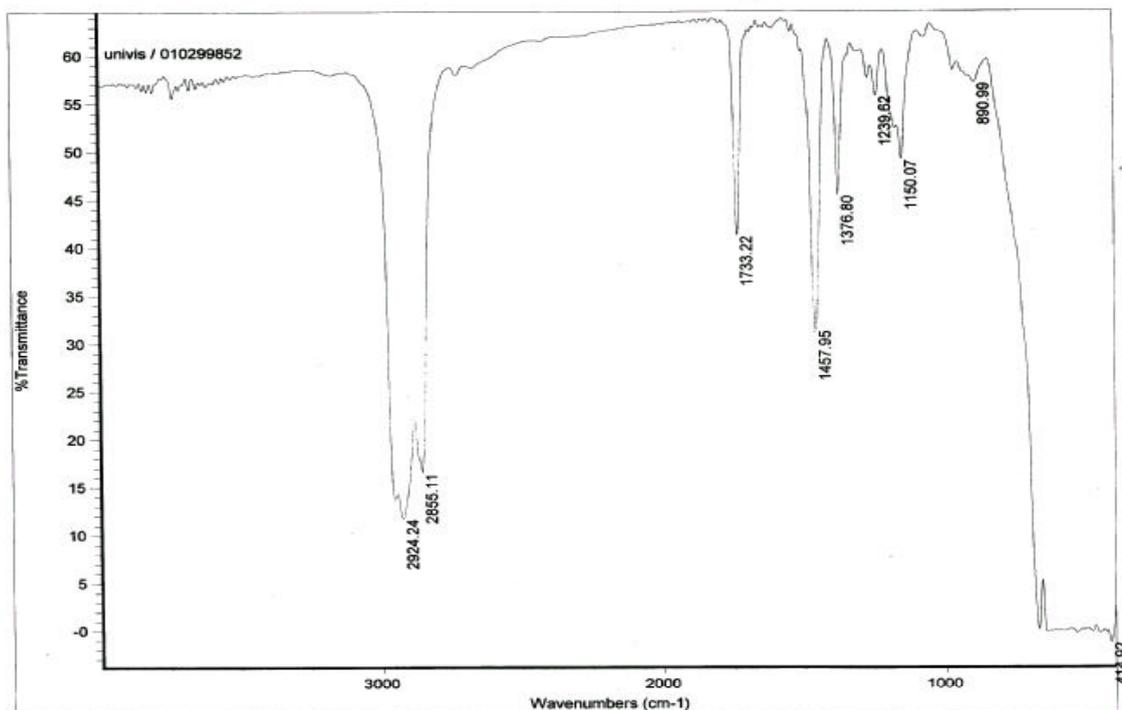


Figura 4.2.6.2 - Espectro infravermelho do UNIVIS.

O espectro de infravermelho do óleo de referência (Figura 4.2.5.1) mostrou bandas características de hidrocarbonetos em 2853.80 e 2924 cm^{-1} , correspondentes respectivamente às deformações axiais simétrica (ν_s) e assimétrica (ν_{as}) de C-H e bandas correspondente à deformação angular simétrica no plano (ν_s) de C-H em 1458 cm^{-1} e 1376 cm^{-1} (SKOOG, capítulo 17, p. 370).

Com relação ao espectro infravermelho do UNIVIS (Figura 4.2.5.2), observou-se além das bandas de absorção características de hidrocarbonetos idênticas às do óleo de referência, a presença de uma forte banda de absorção em 1733 cm^{-1} , correspondente à deformação axial da carbonila ($\nu_{\text{C=O}}$) de ésteres orgânicos (SKOOG, capítulo 17, p. 370) e também uma banda larga em 1150 cm^{-1} de ligação C-O, sugerindo grupamento do tipo etoxilado $-(\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}\ddot{\text{O}}\text{-})_n\text{-}$. A composição destas absorções sugerem que o UNIVIS é um éster orgânico (R-COOR') e um etoxilado em uma mistura de hidrocarbonetos.

Para viabilizar a utilização de uma metodologia baseada na espectrometria UV-vis, tornava-se necessário concentrar o material ativo do UNIVIS (éster e etoxilado), através da retirada desta mistura de hidrocarbonetos (solvente). Isto foi feito, destilando à vácuo a amostra total de UNIVIS. Obteve-se ao fim deste processo de purificação, 44% em peso de resíduo correspondente ao material ativo concentrado do UNIVIS na amostra total e 49,09% de solvente.

Após a destilação, às frações correspondentes ao resíduo de destilação e ao solvente destilado, foram analisadas por infravermelho, para avaliar a separação do solvente, do material ativo do UNIVIS. As figuras 4.2.6.3 e 4.2.6.4 mostram respectivamente os espectros IV do solvente destilado e do resíduo de destilação do UNIVIS.

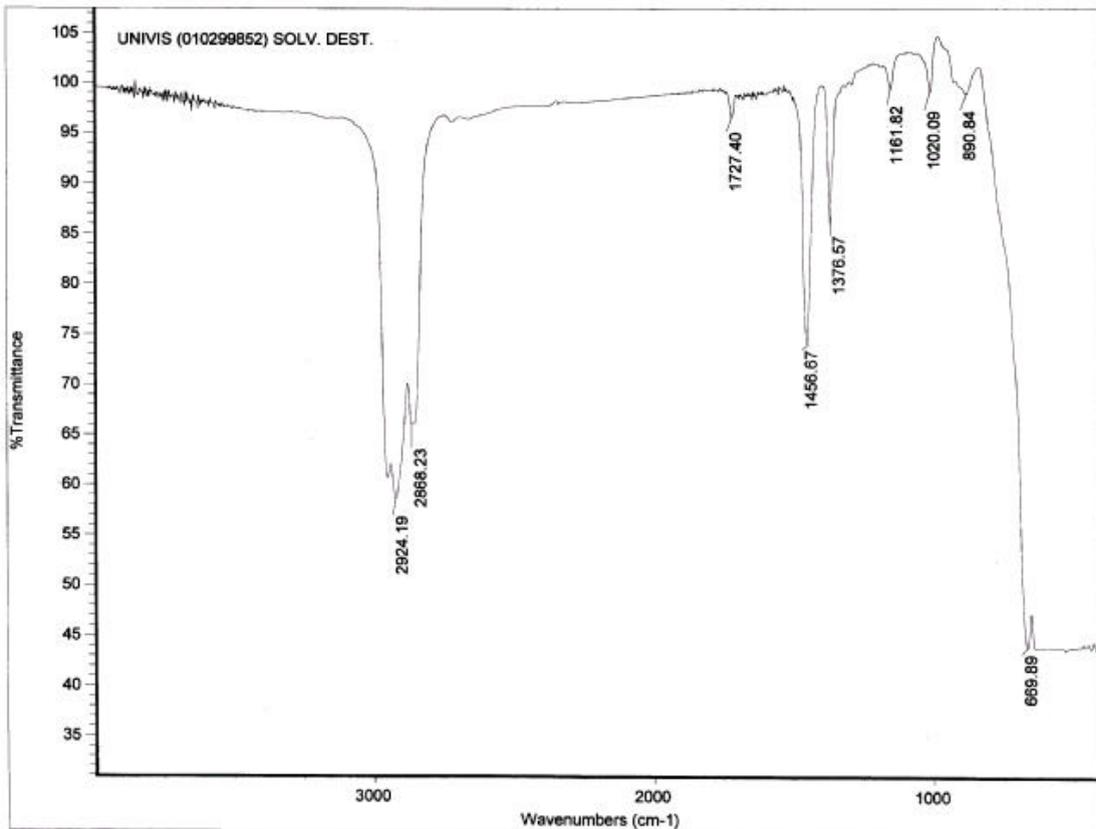


Figura 4.2.6.3 - Espectro infravermelho do solvente destilado do UNIVIS.

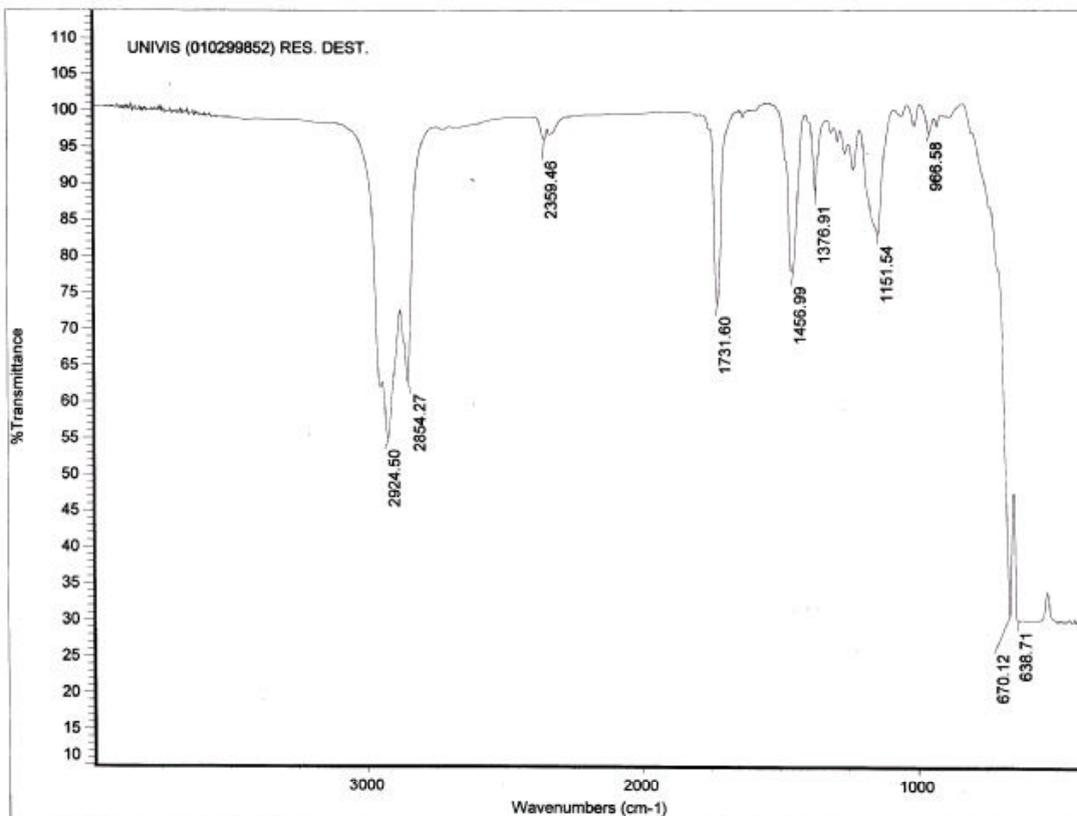


Figura 4.2.6.4 - Espectro infravermelho do resíduo de destilação do UNIVIS.

O espectro infravermelho do solvente destilado (Figura 4.2.6.3), mostra claramente a presença das bandas correspondentes às absorções de hidrocarbonetos (2853.80 , 2924 cm^{-1} , 1458 cm^{-1} e 1376 cm^{-1}) apresentadas pelo óleo de referência (Figura 4.2.6.1) e a amostra total de UNIVIS antes da destilação (Figura 4.2.6.2).

Observou-se também a presença de uma banda residual de éster (1727 cm^{-1}) que foi destilada juntamente com o solvente. A análise da fração do solvente destilado através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/EM), permitiu caracterizar parcialmente a composição do UNIVIS.

A figura 4.2.6.5 mostra o cromatograma total de íons do UNIVIS abrangendo a faixa de massas entre 15 a 350 unidades de massa atômica (u.m.a).

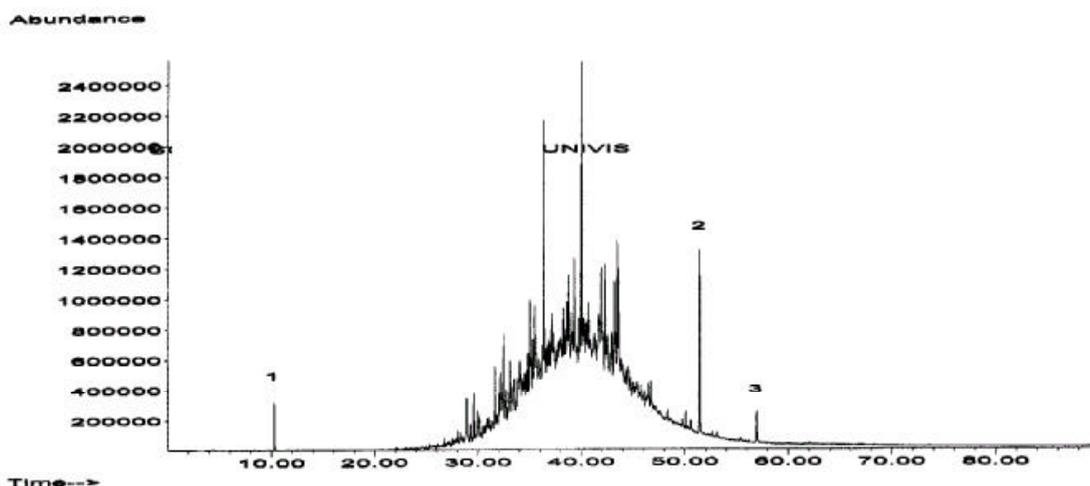


Figura 4.2.6.5 - Cromatograma total de íons do solvente destilado do UNIVIS.

A partir da análise dos espectros de massas dos picos assinalados como **1**, **2** e **3** no cromatograma total de íons do UNIVIS, foi possível verificar que eles são constituídos por uma mistura de ésteres metil (**1**) e provavelmente dodecil (**2**) e tetradecil do ácido metacrílico (**3**) (Figuras 4.2.5.6, 4.2.5.7 e 4.2.5.8 respectivamente).

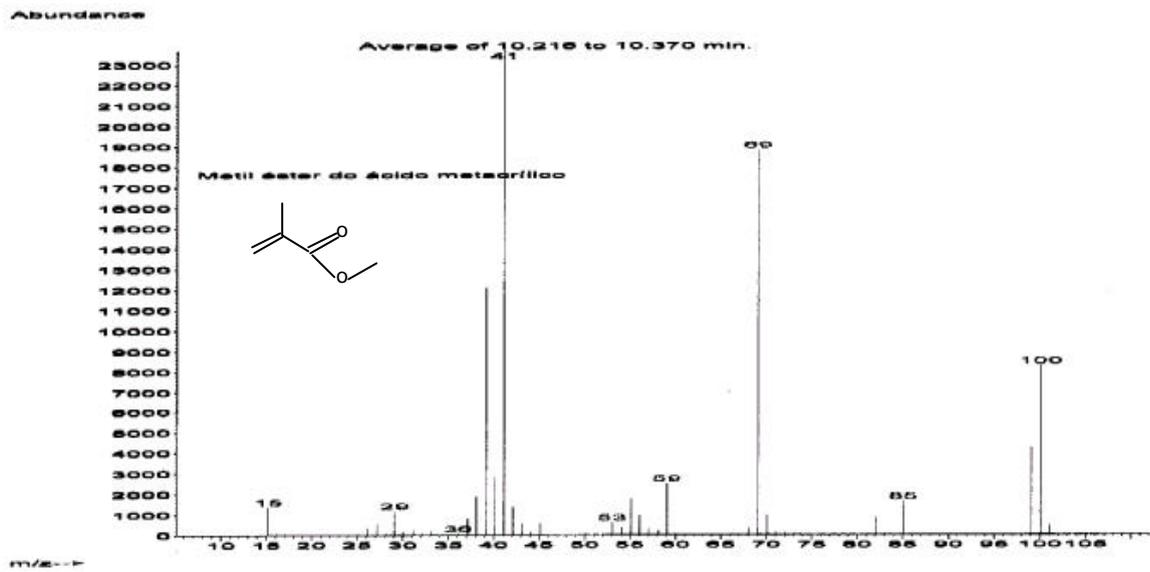


Figura 4.2.6.6 - Espectro de massas do composto 1 (metil éster do ácido metacrílico).

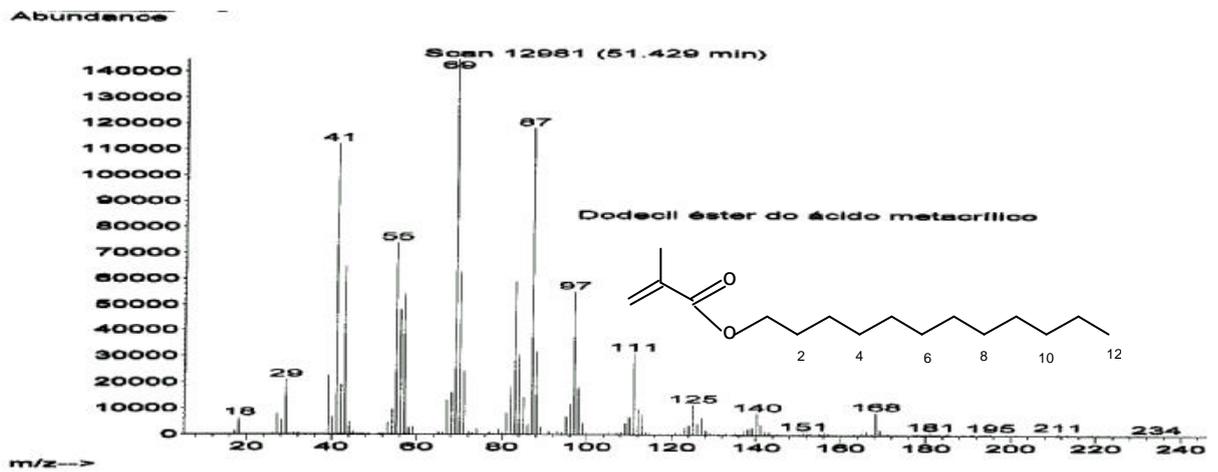


Figura 4.2.6.7 - Espectro de massas do composto 2 (dodecil éster do ácido metacrílico).

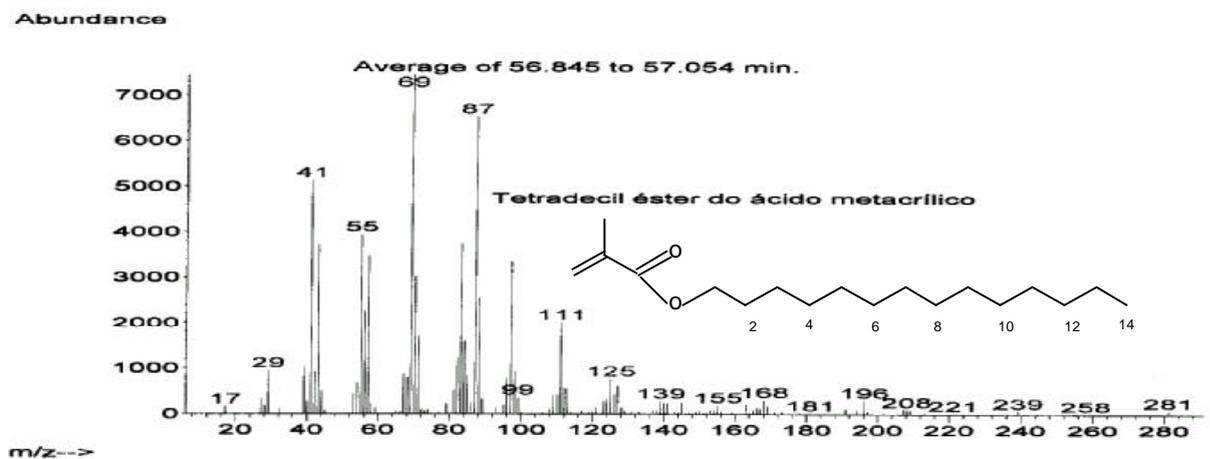


Figura 4.2.6.8 - Espectro de massas do composto 3 (tetradecil éster do ácido metacrílico).

Os fragmentogramas de massas em m/z 43 e m/z 93 extraídos do cromatograma total de íons do UNIVIS (Figura 4.2.6.5), mostraram que este aditivo também é composto por :

- *iso* e *n*-parafinas compreendidas entre C_{12} a C_{16} (Figura 4.2.6.9);
- hidrocarbonetos mono, di e trinaftênicos entre C_{10} a C_{15} (Figura 4.2.6.10).

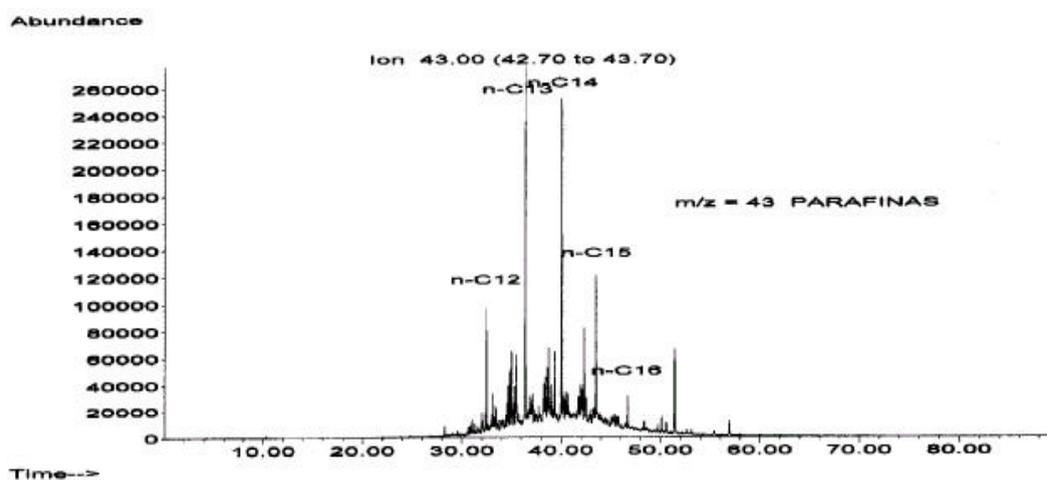


Figura 4.2.6.9 - Fragmentograma de massas em m/z 43 corespondente às *iso*- e *n*-parafinas.

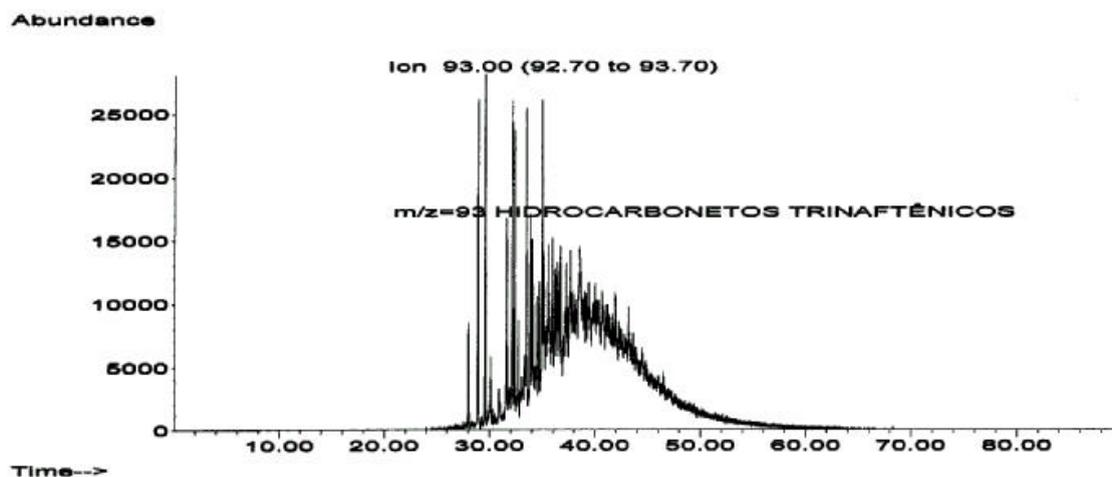


Figura 4.2.6.10 - Fragmentograma de massas em m/z 93 correspondente aos hidrocarbonetos trinaftênicos.

Com relação ao espectro infravermelho do resíduo de destilação do UNIVIS (Figura 4.2.6.4), observou-se que as bandas de hidrocarbonetos em 1458 e 1376 cm^{-1} diminuíram de intensidade em relação à amostra total de UNIVIS (4.2.5.2), comprovando a retirada de parte destes compostos do resíduo. Este espectro também mostrou as bandas de C=O de éster (1737 cm^{-1}) e do etoxilado (em 1150 cm^{-1}) características da matéria ativa e que já haviam sido observadas na amostra total de UNIVIS.

A presença das bandas de éster e C-O encontradas no resíduo de destilação, sugerem que a composição química do UNIVIS é a de um éster alifático (ésteres do ácido metacrílico) e um tensoativo não iônico (ver capítulo 1, seção 1.5), que podem estar na mesma estrutura (éster etoxilado) ou separados (éster alifático e etoxilado).

As absorções de ésteres são normalmente fracas e bastante similares às do ácido de origem. Neste caso, as absorções dos ésteres identificados, são similares às do ácido metacrílico ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$), que sendo insaturado (contendo uma ligação dupla) e mono substituído ($-\text{CH}_3$), tem uma fraca absorção de pouco valor diagnóstico aproximadamente no comprimento de onda de 210 nanômetros (nm) em etanol. Esta absorção é decorrente da transição eletrônica $n \rightarrow \pi^*$ característica de grupamentos cromofóricos isolados (carbonila), que geram bandas de absorção com absortividades molares (ϵ) muito baixas ($\epsilon < 100$).

Desta forma, a espectrometria UV-visível, não é adequada para a quantificação do UNIVIS nas misturas sintéticas.

V) CONCLUSÕES

Considerando o objetivo inicial deste trabalho, que consistia em estimar qualitativamente e quantitativamente a influência dos aditivos “*n*-parafinas” e UNIVIS em misturas sintéticas utilizando técnicas analíticas avançadas (cromatografia gasosa, cromatografia gasosa aplicada à espectrometria de massas, isótopos estáveis de carbono “*whole oil*” e em *n*-alcanos e espectrometria ultravioleta-visível), pode-se concluir que:

- As razões de *n*-alcanos em cromatogramas gasosos, podem ser usados acuradamente para estimar o conteúdo do aditivo “*n*-parafinas”. A afinidade química entre o aditivo de lama “*n*-parafinas” e o óleo, permitiu uma mistura de fases mais homogênea tornando mais fácil a sua detecção pela análise por cromatografia gasosa. Entretanto, esta técnica não foi efetiva para a determinar a contaminação por UNIVIS na mistura, porque a sua assinatura cromatográfica não é contrastante com a assinatura do óleo.

- As razões entre os *n*-alcanos $n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{20}$ e $n\text{-C}_{15}/n\text{-C}_{17}$, foram consideradas as mais acuradas para estimar o conteúdo do aditivo “*n*-parafinas” nas misturas.

- A análise de componentes principais das razões de *n*-alcanos com $n\text{-C}_{14}$, $n\text{-C}_{15}$ e fração de *n*-parafinas normalizadas, das misturas sintéticas e do óleo de referência, foi adequada para separar as razões mais correlacionadas entre si e com a fração de *n*-parafinas nas misturas ($n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{11}$ a $n\text{-C}_{14}/n\text{-C}_{26}$ e $n\text{-C}_{15}/n\text{-C}_{11}$ a $n\text{-C}_{15}/n\text{-C}_{24}$). Esta análise também permitiu separar as amostras analisadas em dois conjuntos: amostras contaminadas (misturas sintéticas) e não-contaminadas (óleo de referência).

- A análise de regressão múltipla seqüencial não deve ser aplicada em estudos para estimar quantitativamente a fração de *n*-parafinas em amostras contaminadas, porque não é possível obter a contribuição das razões com $n\text{-C}_{14}$ e $n\text{-C}_{15}$ para a determinação da fração de *n*-parafinas nas misturas.

- As razões de biomarcadores não foram adequadas para quantificar a influência dos aditivos “*n*-parafinas” e UNIVIS nos óleos, porque estas razões não mostraram correlações lineares significativas em função da fração de aditivo nas misturas.

- Isótopos estáveis de carbono em “*whole oil*” foi usado com sucesso para estimar com uma boa precisão, a percentagem de *n*-parafinas e UNIVIS em óleos, porque tais contaminantes tem $\delta^{13}\text{C}$ significativamente diferentes comparados com o do óleo de referência.

- O valor da composição isotópica de $n\text{-C}_{16}$ pode ser usado para estimar a percentagem de aditivo “ n -parafinas” em óleos. A composição isotópica de n -alcanos das misturas com o aditivo UNIVIS não mostrou correlação com a fração deste aditivo nas misturas.

- A espectrometria na região ultravioleta-visível não é adequada para estimar o conteúdo de UNIVIS nas misturas sintéticas, porque a sua composição química é baseada principalmente em uma mistura de ésteres, que são compostos que não absorvem nesta região.

- Os resultados geoquímicos de razões n -alcanos em cromatogramas gasosos, isótopos estáveis de carbono em “*whole oil*”, e o valor da composição isotópica do n -alcano $n\text{-C}_{16}$, podem ser usados em outras situações similares para a quantificação do aditivo n -parafinas, assim como, isótopos estáveis de carbono em “*whole oil*” para o aditivo UNIVIS.

VI) SUGESTÕES

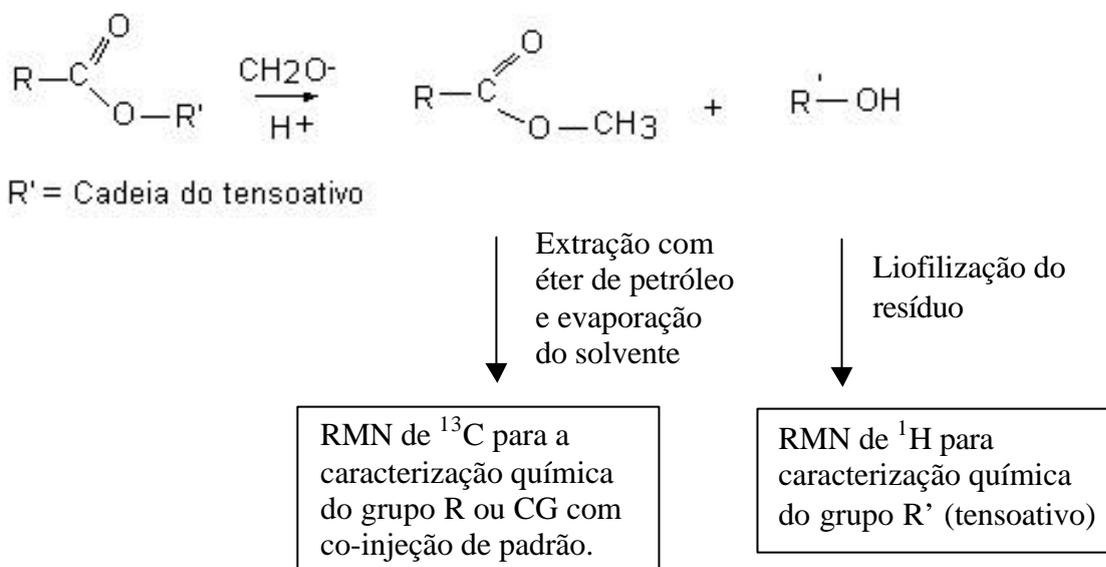
Investigar a influência dos aditivos “*n*-parafinas” e UNIVIS sobre a assinatura geoquímica de óleos, utilizando misturas sintéticas com concentrações de aditivo superiores a 10%, para obter informações mais completas desta influência sobre os óleos.

Otimizar a metodologia analítica de separação da fração de *n*-alcanos através da peneira molecular, afim de evitar as perdas dos *n*-alcanos leves (abaixo de *n*-C₁₆). Pretende-se com isso, através da análise das composições isotópicas destes compostos nas misturas sintéticas do óleo de referência com “*n*-parafinas e UNIVIS, verificar a influência completa destes compostos sobre o óleo.

Avaliar qual a influência da contaminação com os aditivos *n*-parafinas e UNIVIS, sobre a estimativa do ?API e a viscosidade de indícios de óleos.

Obter a caracterização completa do aditivo UNIVIS, através de uma análise mais detalhada do resíduo de destilação, seja por transesterificação dos ésteres presentes no resíduo, separação cromatográfica através de eluição com solventes de polaridades variadas, ou até mesmo análise de RMN ¹³C de forma quantitativa, que permite em alguns casos, através da integração das áreas dos picos presentes no espectro, obter essa informação.

Para a identificação da cadeia dos ésteres presentes no resíduo de destilação do UNIVIS, seria necessário fazer uma reação de transesterificação (Allinger *et. al.*, 1978) para determinar a sua composição química exata, segundo o esquema mostrado abaixo:



Sabendo-se que a composição do UNIVIS é caracterizada pela presença de ésteres, e que estes compostos exibem fluorescência na região ultravioleta (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002), o próximo passo seria aplicar esta técnica analítica para a estimativa do UNIVIS nas misturas.

Com base na metodologia analítica desenvolvida neste estudo para avaliar a influência dos aditivos “*n*-parafinas” e UNIVIS, aplicá-la para estudar a influência de outros aditivos, como por exemplo Diesel (FREITAS e CERQUEIRA, 2000), e DRIL-XT, que também tem provocado problemas de contaminação em indícios de óleos.

VI) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLINGER, N. A., CAVA, M. P., DE JONGH, D. C. *et. al.*, 1978, *Química Orgânica*, 2 ed, Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois.
- APPLICATION of Multivariate Analysis: Tutorial for multivariate analysis of geochemical data using. [s. l.]: Sirius for windows, 1993. (version 1.1)
- BANDEIRA DE MELLO, C. S., 1996, *O uso de elementos farejadores e indicadores na detecção da pluma de contaminação de gasolina, na zona saturada e não saturada do lençol freático no grupo barreiras*. Tese de D.Sc., UFF, Estado do Rio de Janeiro, Niterói, Brasil.
- BANDEIRA DE MELLO, C. S., FRANÇOLIN, J. B. L., GONÇALVES, R. C., 2000, “Identification of Anomalous Hydrocarbon Areas by Surface Geochemistry, Using Z scores and Cluster Analysis”. Abstract. In: *7th Latin American Congress on Organic Geochemistry*, pp. 1-2, Foz do Iguaçu.
- BARNARD, P.; CUTLER, I.; VAN GRAAS, G.; MILLS, N., 2001, “The Effects of drilling fluid composition on the quality of geochemical data”. Abstracts. In: *20th International Meeting on Organic Geochemistry*, v. 1, pp. 521-522, Nancy, France.
- BEART, R., 1845, “Aparatus for Boring in the Earth and in Stone”. England, Patent No 10,258.
- BERNEDO, A.V. B., 1993, *Estudo da proveniência das ânforas púnicas da Espanha utilizando ativação neurônica*. Tese (concurso para professor titular). Departamento de Físico-Química do Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense – UFF. Estado do Rio de Janeiro, Niterói, Brasil.

BRANTLY, J. E., 1971, *History of oil well drilling*, Houston, Gulf Publishing Co, pp 38-39.

Ibid., pp. 41-47

BJOR? Y, M.; HALLI, K.; JUMEAU, J., 1991, “Carbon isotope variations in *n*-alkanes and isoprenoids of whole oil”, *Chemical Geology*, v. 93, pp. 13-20.

BOUTON, J., PRAMMER, M. G., MASAK, P., MENGER, S. 2001, “Assessment of sample contamination by downhole NMR fluid analysis”. In: *Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition*, pp. 1-10, Louisiana, New Orleans.

DOHERTY, W. T., GILL, S., PARSONS, C. P., 1931, “Drilling Fluid Problems and Treatment in the Gulf Coast”, *Proc. API, Prod. Bull* 207, pp. 100-109.

DRILLING, *The manual of methods, applications and management*. 1997. Australian Drilling Industry Training Committee Limited. 4 ed, Flórida, Lewis Publishers.

EXPLORING FOR OFFSHORE OIL AND GAS, Drilling basics.

Disponível em <<http://ycn.library.ns.ca/georges/www/explorat.htm>>. 2001, Acesso em 10 de outubro de 2001

FADNES, F. H.; IRVINE-FORTESCUE, J.; WILLIAMS, S. *et. al.*, 2001, “Optimization of Wireline Sample Quality by Real-Time Analysis of Oil-Based Mud Contamination – Examples from North Sea Operations”. In: *Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition*, pp. 1-16, Louisiana, New Orleans.

FAUVELLE, M. 1846, “ A New Method of Boring for Artesian Springs”, *J. Franklin Inst.*, v.12, 3 series, pp. 369-371.

FREITAS, L. C. S.; CERQUEIRA, J. R.; REIS, M. M., 2000, *Biomarkers used as detectors of oil contamination in the Solimões Basin, Northern Brazil*. Em: 7th Latin American Congress on Organic Geochemistry, Foz do Iguaçu, Brazil, Abstracts: p. 1-2.

FUEX, A. N., 1977, “The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration”, *Journal of Geochemical Exploration*, v.7, pp. 155-188.

GEOCHEM'S CONTAMINATION PAGE.

Disponível em <<http://www.geotechnical-services.com.au/Contamination.htm>>

Acesso em outubro de 2001.

GILFILLAN, I. Database Normalization, Web developer's. Virtual library, 2000.

Disponível em <<http://wdvl.com/Authoring/DB/Normalization>> Acesso em 10 de janeiro de 2003.

GONZÁLEZ, M. A. S., 1998, Coeficiente de correlação (R). Universidade Unisinos.

Disponível em <<http://inf.unisinos.br/~gonzalez/valor/inferenc/testes/tester.html>>.

Acesso em 10 de janeiro de 2003.

GRAY, G. R.; DARLEY, H. C. H., ROGERS, W. F., 1980, *Composition and Properties of oil well drilling fluids*, 4 ed., Houston, Texas, Gulf Publishing Company.

GRAY, G. R., FOSTER, J. L., CHAPMAN, T. S., 1942, “Control of Filtration Characteristics of Salt Water Muds”, *Trans. AIME*, v.146, pp.117-125.

GRAY, G. R., TSCHIRLEY, N. K., 1975, “Drilling Fluid Programs for Ultra-Deep Wells in the United States”, *Proc. Ninth World Petrol Congress*, v. 4. Applied Science Publishers, Barking, pp.137-149.

HARTH, P. E., 1935, “Application of Mud-Laden Fluids to Oil or Gas Wells”. U. S. Patent No. 1,991,637.

HOOK, R. A., COOPER, L. W., PAYNE, B. R., “Air, Gas and Foam Drilling Techniques”.
In: *Trans. IAODC Drilling Technol. Conf.*, New Orleans, March 16-18, 1977; *World Oil*, Part I, pp. 95-106, Part II, World Oil, pp. 83-90.

LANDIM, P. M. B., 2000, Análise estatística de dados geológicos multivariados. Departamennto de geologia aplicada, Instituto de Geociências e Ciências Exatas UNESP/Campos do Rio Claro. SP, (Texto didático 03).

LEWIS, J. O, McMURRAY, W. F., 1916, “ The Use of Mud-Laden fluid in Oil and Gas Wells”, U. S. Bur. Mines Bull. 134.

LINDGREN, B. W., 1968. *Statistical Theory*. 2 ed, London, The Macmillan Company.

LOPES, J. P., 2002. *Estimativas do ?API e viscosidade dos petróleos durante a etapa de perfuração de poços na Bacia de Campos, a partir de indícios de óleos extraídos de amostras de calha e testemunhos*. Tese de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.

LUMMUS, J. L., FIELD, L. J., 1968, “Non-Dispersed Polymer Mud- A New Drilling Concept”, *Petrol Eng.*, pp. 59-65.

MÉTODOS descritivos para dados bivariados: biomatemática e informática. Disponível em http://www.fmv.ull.pl/detsa/biomatematica/files/aulas/aulas004_005_19e25fev.pdf . Acesso em 10 fevereiro de 2003.

MSW – MED STAT WEB. Serviço de bioestatística e informática médica. Faculdade de Medicina da Universidade do Porto.
Disponível em <http://stat.med.up.pt/curso2/glossario/index.html>.> Porto 1999.
Acesso em 10 janeiro de 2003.

Oil and Gas Well Drilling and Servicing eTool

Disponível em <www.osha.gov/SLTC/etools/oilandgas/drilling/mud_system.html>

Acesso em 20 de junho de 2003.

PARSONS, C. P., 1931, "Characteristics of Drilling Fluids", *Trans. AIME*, v. 92, pp.227-233.

PENNINGTON, J. W., 1949, "The History of Drilling Technology and Its Prospects" *Proc. API*, Sect. IV, *Prod Bull*, .235 , p.481.

PETERS, E. K. and MOLDOVAN, J. M., 1993, *The Biomaker Guide: Interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments*. 1 ed, Englewood Cliffs, New Jersey, Prentice Hall Inc.

POLLARD, J. A., HEGGEM, A. G.,1913, "Mud-Laden Fluid Applied to Well Drilling", U. S. Bur. Mines Tech. Paper 66.

Programa STATISTICA? versão 5.5, 1984-2000.

Programa *Sirius for Windows?* , versão 1.1, dezembro de 2003.

Registry of toxic Effects of Chemical Substances, 1978. 17 ed. National Institute for Occupational Safety and Health, Washington, pp. 114.

SÁ, E. C. de 2003, *Caracterização geoquímica de misturas de óleos biodegradados e não-biodegradados por técnicas analíticas avançadas*. Comunicação Oral. Rio de Janeiro. Brasil.

SANTOS NETO, E. V.; CONCHA, F. J. M., 1991, "Os indícios de óleo de Vila Jones, Americana, SP: um exemplo típico de contaminação".. In: *3^o Congresso Brasileiro de Geoquímica*, Resumo, v. 2, pp. 515-517. São Paulo.

SKOOG, D. A., HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A., 2002, *Princípios de Análise instrumental*. 5 ed., Porto Alegre, Editora Bookman.

STROUD, B. K., 1925, "Use of Barites as a Mud Laden Fluid", *Oil Weekly*, pp. 29-30.

SUFALL, C. K., 1960, "Water Shutoff Techniques in Air or Gas Drilling", *API Drill. Proc. Prac.*, pp.74-77.

SWAN, J. C., 1923, "Method of Drilling Wells", u. S. Patent No 1,455,010.

SWEENEY, P., 1866, U. S. Patent Records, U. S. Patent No 51,902.

SYNTHETIC drilling fluids meets deepwater challenge. Disponível em www.iadc.org/dcpi/dc-mayjune03/May3-Halliburton.pdf. Acesso em 20 DE junho de 2003.

TISSOT, B. P., WELTE, D. H., 1984, *Petroleum Formation and Ocurrence*. 2 ed., Berlin, Springer Verlag.

UNL – Universidade de Nova Lisboa. 2001. Capítulo 5.2. Análise de componentes principais. Departamento de Química. Disponível em <http://www.dq.fct.unl.pt/gof/chem10.html>. Acesso em 11 de dezembro de 2002.

UREY, H. C., LOWENSTAN, H. A., EPSTEIN, S., McKINNEY, C. R., 1951, "Measurement of paleo-temperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark and Southeastern United States", *Bull. Geol. Soc. Am.*, v. 93, pp.399.

VAN GRAAS, G.; DAHLGREN, S.; MILLS, N.; SOLLIE, F., 1997, "The effects of drilling mud contamination on the quality of geological measurement". Abstracts. In: *18th International Meeting on Organic Geochemistry*, Maastricht, v. 1, pp. 115-116, The Netherlands.

WORLDOIL.COM. The oilfied information source.

Disponível em <www.worldoil.com/TechTables/Fluids_Desc.asp> Acesso em 10 de outubro de 2001

World oil (2002). *Exploration, Drilling and Production*, Classification of drilling fluids, v.223, n. 6, Gulf Publishing Company.

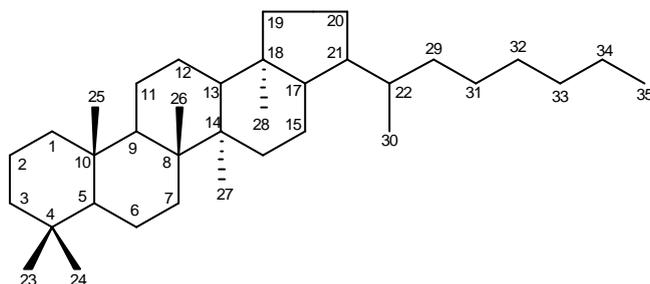
WILLS, J. Environmental Effects of Drilling Waste Discharges. *Environmental Effects of Drilling Fluid Additives*. Disponível em <<http://www.ofshore-environment.com/additives.html>>. Acesso em 15 de outubro de 2001.

Anexo I

A nomenclatura de terpanos e esteranos baseou-se em:

PETERS, K. E.; MOLDOVAN, J. M., "Introduction to biological markers". In: Prentice Hall (eds), *The Biomaker guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, 1 ed., capítulo 1, Editora Prentice Hall, 1993.

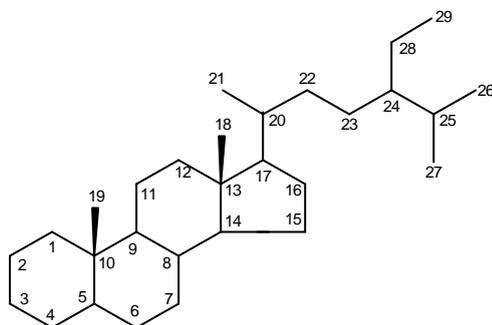
Identificação de Terpanos (m/z 191)



Terpanos	F.Mol	Abreviatura
1- Terpano tricíclico em C19	C ₁₉ H ₃₄	TR19
2- Terpano tricíclico em C20	C ₂₀ H ₃₆	TR20
3- Terpano tricíclico em C21	C ₂₁ H ₃₈	TR21
4- Terpano tricíclico em C22	C ₂₂ H ₄₀	TR22
5- Terpano tricíclico em C23	C ₂₃ H ₄₂	TR23
6- Terpano tricíclico em C24	C ₂₄ H ₄₄	TR24
7- Terpano tricíclico em C25	C ₂₅ H ₄₆	
8- Terpano tetracíclico em C24	C ₂₄ H ₄₂	TET24
9- Terpano tricíclico em C26 (S/R)	C ₂₆ H ₄₈	TR26A e TR26B
10- Terpano tricíclico em C28 (S/R)	C ₂₈ H ₅₂	TR28A e TR28B
11- Terpano tricíclico em C29 (S/R)	C ₂₉ H ₅₄	TR29A e TR29B
12- 18? (H),22,29,30-Trisnorneohopano (Ts)	C ₂₇ H ₄₆	TS
13- 17? (H),18? (H), 21? (H),25,28,30- Trisnorhopano	C ₂₇ H ₄₆	
14- 17? (H), 22, 29, 30 – Trisnorhopano (Tm)	C ₂₇ H ₄₆	TM

15- 17? (H), 18? (H), 21? (H), 25,28,30 Trisnormoretano	$C_{27}H_{46}$	
16- 17? (H),22,29,30 Trisnorhopano	$C_{27}H_{46}$	
17- 17? (H), - C28 demetilado no anel A/B	$C_{28}H_{48}$	H28_NOR25H
18- 17? (H), 18? (H), 21? (H),28,30- Bisnorhopano	$C_{28}H_{48}$	
19- 17? (H) – C29 demetilado no anel A/B	$C_{29}H_{50}$	H29
20- 17? (H), 21? (H), 30-Norhopano	$C_{29}H_{50}$	
21- 17? (H),21? (H),30-Normoretano	$C_{29}H_{50}$	
22- 17? (H), 21? (H)- Hopano	$C_{30}H_{52}$	
23- 17? (H), 21? (H)-Moretano	$C_{30}H_{52}$	
24- 17? (H), 21? (H)-Homohopano (22S)	$C_{31}H_{54}$	H31S
25- 17? (H), 21? (H)-Homohopano (22R)	$C_{31}H_{54}$	H31R
26- Gamacerano	$C_{30}H_{52}$	GAM
27- 17? (H), 21? (H)- Homomoretano	$C_{31}H_{54}$	
28- 17? (H), 21? (H)- Bishomohopano (22S)	$C_{32}H_{56}$	H32S
29- 17? (H), 21? (H)- Bishomohopano (22R)	$C_{32}H_{56}$	H32R
30- 17? (H), 21? (H)- Bishomomoretano	$C_{32}H_{56}$	
31- 17? (H), 21? (H)- Trishomohopano (22S)	$C_{33}H_{58}$	H33S
32- 17? (H), 21? (H)- Trishomohopano (22R)	$C_{33}H_{58}$	H33R
33- 17? (H), 21? (H)- Trishomomoretano	$C_{33}H_{58}$	
34- 17? (H), 21? (H)- Tetrakishomohopano (22S)	$C_{34}H_{60}$	H34S
35- 17? (H), 21? (H)- Tetrakishomohopano (22R)	$C_{34}H_{60}$	H34R
36- 17? (H), 21? (H)- Tetrakishomomoretano	$C_{34}H_{60}$	
37- 17? (H), 21? (H)- Pentakishomohopano (22S)	$C_{35}H_{62}$	H35S
38- 17? (H), 21? (H)- Pentakishomohopano (22R)	$C_{35}H_{62}$	H35R
39- 17? (H), 21? (H)- Pentakishomomoretano	$C_{35}H_{62}$	

Identificação de Esteranos (m/z 217)



Esteranos	F.Mol	Abreviatura
1- 13? (H), 17? (H)-Diacolestano (20S)	C ₂₇ H ₄₈	DIA27S
2- 13? (H), 17? (H)-Diacolestano (20R)	C ₂₇ H ₄₈	DIA27R
3- 13? (H), 17? (H)-Diacolestano (20S)	C ₂₇ H ₄₈	DIA27S2
4- 13? (H), 17? (H)-Diacolestano (20R)	C ₂₇ H ₄₈	DIA27R2
5- 13? (H), 17? (H),24-metil-Diacolestano (20S)	C ₂₈ H ₅₀	
6- provavelmente diastereoisômero 24R/S		
7- não identificado		
8- não identificado		
9- 13? (H), 17? (H),24-metil-Diacolestano (20R)	C ₂₈ H ₅₀	
10- provavelmente diastereoisômero 24R/S		
11- 13? (H), 17? (H)-24-metil-Diacolestano (20S)	C ₂₈ H ₅₀	
12- 5? (H),14? (H),17? (H)-Colestano (20S)	C ₂₇ H ₄₈	C27S
13- 5? (H),14? (H),17? (H)-Colestano (20R) + 13? (H),17? (H),24-etil-Diacolestano (20S)	C ₂₇ H ₄₈ C ₂₉ H ₅₂	C27ABBR C27ABBS
14- 5? (H),14? (H),17? (H)-Colestano (20S) + 13? (H),17? (H),24-metil-Diacolestano (20R)	C ₂₇ H ₄₈ C ₂₈ H ₅₀	
15- 5? (H),14? (H),17? (H)-Colestano (20S)	C ₂₇ H ₄₈	C27R
16- 13? (H),17? (H),17? (H)-24-etil-Diacolestano (20R)	C ₂₉ H ₅₂	
17- não identificado		

18- 13? (H),17? (H),24-etil-Diacolestano (20S)	C ₂₉ H ₅₂	
19- não identificado		
20- 5? (H),14? (H),17? (H), 24-metil-Colestano (20S)	C ₂₈ H ₅₀	C28S
21- 5? (H),14? (H),17? (H), 24-metil-Colestano (20R) +	C ₂₈ H ₅₀	C28BBR
13? (H),17? (H), 24-etil-Diacolestano (20R)	C ₂₉ H ₅₂	
22- 5? (H),14? (H),17? (H), 24-metil-Colestano (20S)	C ₂₈ H ₅₀	C28BBS
23- 5? (H),14? (H),17? (H), 24-metil-Colestano (20R)	C ₂₈ H ₅₀	C28R
24- 5? (H),14? (H),17? (H), 24-etil-Colestano (20S)	C ₂₉ H ₅₂	C29S
25- 5? (H),14? (H),17? (H), 24-etil-Colestano (20R)	C ₂₉ H ₅₂	C29BBR
26- 5? (H),14? (H),17? (H), 24-etil-Colestano (20S)	C ₂₉ H ₅₂	C29BBS
27- 5? (H),14? (H),17? (H), 24-etil-Colestano (20R)	C ₂₉ H ₅₂	C29R