MAPEAMENTO MULTIVARIADO DE ASSINATURAS ESPECTRAIS DE PETRÓLEOS POR ATR-FTIR

Lucimara Ribeiro Venial, Flaviane Mendonça Ambrozim, Ester Ramos Pancieri, Elcy Disneth Serna Copete, Poliany de Oliveira Barbosa, Maristela de Araújo Vicente, Maria de Fátima Pereira dos Santos.

Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Programa de Pós-Graduação em Energia, CEUNES, São Mateus, ES, Brasil. E-mail do autor remetente: venialluci@gmail.com, flaviane.ambrozim@ufes.br, pancierire@gmail.com, elcy.copete@edu.ufes.br, poliany.barbosa@ufes.br, maristela.vicente@ufes.br, maria.f.santos@ufes.br.

Resumo
Petróleos brutos apresentam alta heterogeneidade composicional, e o reconhecimento de padrões de similaridade entre amostras é útil como etapa exploratória de caracterização. Neste trabalho, com o objetivo de reconhecer padrões de similaridade e apoiar a caracterização exploratória de petróleos, dados ATR-FTIR previamente tratados foram submetidos a mapeamento multivariado de assinaturas espectrais. A abordagem combinou análise de componentes principais (PCA), agrupamento hierárquico e interpretação de regiões espectrais de interesse. A organização no espaço multivariado evidenciou padrões não aleatórios de proximidade e separação, acompanhados por contrastes em regiões alifáticas, carbonílicas, aromáticas e de impressão digital. A concordância qualitativa entre projeção multivariada, relações de similaridade e inspeção espectral indicou que a informação vibracional pode apoiar o reconhecimento da heterogeneidade composicional. O mapeamento multivariado se mostrou uma etapa exploratória adequada para reconhecer estrutura interna no conjunto de amostras, com potencial de apoiar rotinas de triagem preliminar antes da calibração e classificação de petróleos brutos.
Palavras-chave: ATR-FTIR. Quimiometria. Análise multivariada. Assinatura espectral. Petróleo.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra - Química.

Introdução

Petróleos brutos apresentam elevada heterogeneidade em razão das diferentes proporções de hidrocarbonetos saturados e aromáticos, resinas, asfaltenos. Essa complexidade produz assinaturas vibracionais que refletem, de forma integrada, diferentes grupos funcionais presentes na matriz. A espectroscopia ATR-FTIR é particularmente útil nesse contexto por fornecer um perfil espectral rápido, com baixo consumo de amostra e reduzido preparo, permitindo explorar diferenças químicas entre materiais de composição complexa (Thomas, 2001; Coates, 2000).

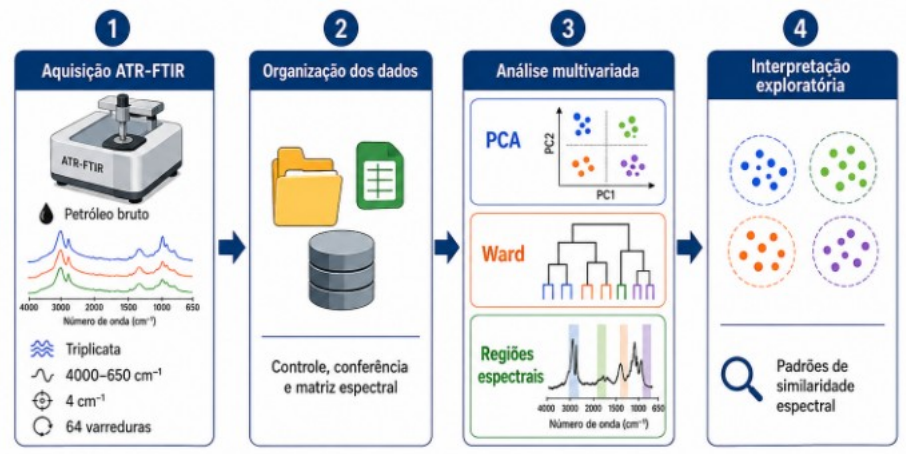
A interpretação direta de espectros contendo centenas de variáveis pode ser limitada pela sobreposição de bandas e pela correlação entre números de onda adjacentes. Métodos quimiométricos permitem reduzir essa dimensionalidade e transformar a informação espectral em representações mais compactas. A PCA descreve as principais direções de variabilidade do conjunto, enquanto técnicas de agrupamento hierárquico permitem examinar relações de similaridade entre amostras sem a necessidade de definir classes previamente (Wold; Esbensen; Geladi, 1987; Ward, 1963).

O mapeamento multivariado pode, portanto, ser utilizado como etapa exploratória, reconhecer assinaturas espectrais e identificar regiões que contribuem para a diferenciação de amostras (Hashemi-Nasab; Parastar, 2020). Essa abordagem é especialmente relevante antes da construção de modelos supervisionados, pois permite avaliar a estrutura interna do conjunto e formular hipóteses químicas sem antecipar relações causais (Morais et al., 2020). Assim, o objetivo deste trabalho foi mapear padrões multivariados em espectros ATR-FTIR de petróleos, avaliando a organização das amostras, a similaridade espectral e a contribuição de regiões vibracionais de interesse para a estrutura observada.

Metodologia

Foram utilizados espectros ATR-FTIR de amostras de petróleo bruto obtidos em triplicata, com aquisição na faixa de 4000 a 650 cm^{-1}, resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras por espectro (Figura 1).

Figura 1 - Fluxo exploratório da análise multivariada de espectros ATR-FTIR de petróleo bruto: (1) aquisição dos espectros ATR-FTIR em triplicata; (2) controle, conferência, organização e construção da matriz espectral; (3) análise multivariada por PCA, agrupamento hierárquico pelo método de Ward e inspeção de regiões espectrais de interesse; (4) interpretação exploratória dos padrões de similaridade.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2026).

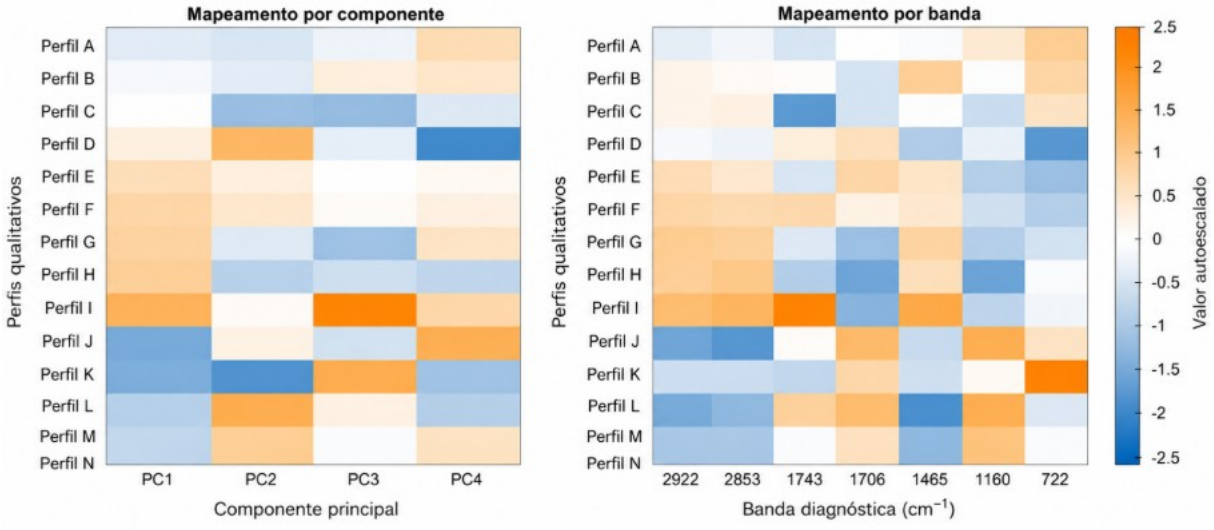
Após controle e organização dos dados, foi empregada uma matriz espectral previamente tratada por estratégia de pré-processamento estabelecida em avaliação metodológica independente. A análise concentrou-se na exploração multivariada da matriz processada, empregando análise de componentes principais, agrupamento hierárquico pelo método de Ward e inspeção de regiões espectrais de interesse. A interpretação foi conduzida em caráter exploratório, origem geológica ou propriedades físico-químicas específicas.

A análise foi conduzida de forma exploratória. Os agrupamentos e contrastes observados foram interpretados como padrões de similaridade espectral. Essa escolha reduz o risco de extrapolação e preserva a função do mapeamento como ferramenta de reconhecimento de padrões.

Resultados

A projeção multivariada evidenciou organização estruturada dos perfis ATR-FTIR, indicando diferenças sistemáticas capazes de produzir regiões de proximidade e separação no espaço reduzido. A distribuição foi interpretada em caráter exploratório, com foco na existência de estrutura espectral. A Figura 2 sintetiza, de forma anonimizada, a organização qualitativa dos scores e as respostas relativas em bandas diagnósticas, permitindo visualizar padrões convergentes sem revelar a identidade das amostras.

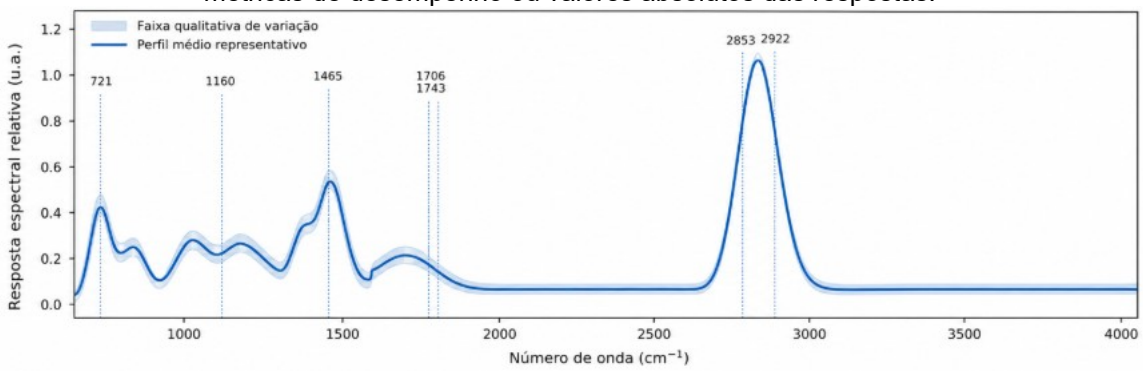
Figura 2 - Mapas qualitativos de scores em componentes principais e de respostas relativas em bandas diagnósticas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2026).

O agrupamento hierárquico apresentou tendências compatíveis com a organização observada pela PCA, reforçando relações de similaridade interna entre os perfis espectrais analisados. Em complemento, a Figura 3 mostra qualitativamente as regiões de maior contraste espectral, evidenciando que as diferenças entre perfis se distribuem ao longo de múltiplas faixas do espectro.

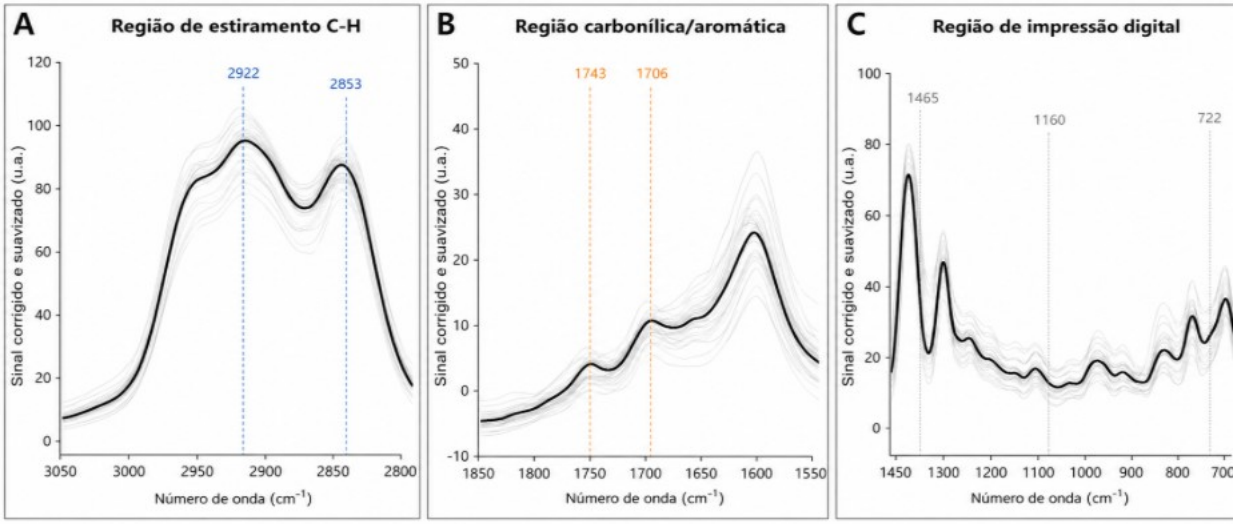
Figura 3 - Representação qualitativa das regiões de maior contraste espectral. O perfil e a faixa de variação são ilustrativos e apoiam a interpretação química sem revelar composição de grupos, métricas de desempenho ou valores absolutos das respostas.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2026).

A interpretação espectral indicou que a diferenciação multivariada não se restringe a uma única banda. Como apresentado na Figura 5, as ampliações das regiões de estiramento C-H, carbonílica/aromática e de impressão digital revelam feições distintas entre perfis e fornecem suporte químico à leitura multivariada. Essa leitura evidencia que a diferenciação espectral entre os perfis analisados decorre de contribuições distribuídas ao longo de múltiplas regiões vibracionais, e não de uma única banda isolada.

Figura 4 - Ampliação qualitativa de regiões espectrais associadas ao estiramento C-H, à região carbonílica/aromática e à impressão digital. As linhas cinzas representam perfis individuais e a linha preta representa a tendência média. As marcações em números de onda são referências interpretativas e a figura é apresentada em caráter generalista, sem exposição de métricas ou agrupamentos quantitativos.



Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2026).

Discussão

Os resultados demonstram que a associação entre ATR-FTIR e técnicas quimiométricas é adequada para explorar heterogeneidade em petróleos sem impor classes a priori (Washburn; Birdwell, 2013). Como sintetizado no fluxo da Figura 1, a PCA e o agrupamento hierárquico atuam de forma complementar: a primeira fornece uma representação compacta das principais direções de variação, enquanto o segundo examina relações de similaridade entre perfis. A convergência qualitativa dessas leituras aumenta a consistência da interpretação multivariada adotada.

A contribuição química das regiões espectrais deve ser interpretada com cautela, pois bandas de petróleo apresentam sobreposição e podem refletir simultaneamente diferentes espécies moleculares (Ren et al., 2019). Como indicado na Figura 2, a organização qualitativa dos scores em componentes principais e das respostas em bandas diagnósticas não aponta uma variável isolada como explicação única ao contrário, sugere que a diferenciação decorre de padrões combinados ao longo do espectro. Essa leitura integrada é reforçada pelas Figuras 3 e 4, que detalham contrastes médios e ampliações regionais associados às diferenças espectrais observadas.

Sob a perspectiva metodológica, o mapeamento multivariado constitui etapa intermediária entre o processamento espectral e a modelagem supervisionada. Ele permite verificar a presença de estrutura útil nos dados, reconhecer regiões espectrais relevantes e orientar estratégias posteriores de validação, mantendo claramente separadas a exploração de padrões e a futura predição de propriedades ou classificação de amostras (Coelho Neto et al., 2020; Mohammadi et al., 2023).

Conclusão

O mapeamento multivariado de espectros ATR-FTIR permitiu reconhecer padrões de similaridade e contraste entre amostras de petróleo e relacionar qualitativamente essa organização a diferentes regiões vibracionais. A combinação entre PCA, agrupamento hierárquico e interpretação espectral forneceu uma representação integrada da heterogeneidade do conjunto sem atribuir classes previamente ou divulgar a composição final dos agrupamentos. A abordagem se mostra adequada como etapa exploratória anterior à calibração e à classificação, mantendo relações com propriedades físico-químicas como hipóteses a serem confirmadas por determinações independentes. Nesse sentido, o mapeamento multivariado desenvolvido reforça seu potencial de aplicação na caracterização de petróleos brutos, podendo apoiar rotinas de controle de qualidade e triagem preliminar de amostras em contextos industriais e de pesquisa.

Referências

COATES, J. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. In: Encyclopedia of Analytical Chemistry. **Chichester: Wiley**, 2000. p. 10815-10837.

COELHO NETO, J. C. et al. ATR-FTIR combined with multivariate calibration for prediction of API gravity and physicochemical properties of Brazilian crude oils. **Fuel**, v. 275, 117794, 2020.

HASHEMI-NASAB, F.; PARASTAR, H. Pattern recognition analysis of gas chromatographic and infrared spectroscopic fingerprints of crude oil for source identification. **Microchemical Journal**, 2020. DOI: 10.1016/j.microc.2019.104326.

MOHAMMADI, M. et al. Robust PCA-MARS model for determining TAN and TBN of crude oil samples using ATR-FTIR spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 129, 103579, 2023.

MORAIS, C. L. M. et al. Tutorial: Multivariate classification for vibrational spectroscopy in biological samples. **Nature Protocols**, 2020. DOI: 10.1038/s41596-020-0322-8.

REN, R. et al. Identification of asphalt fingerprints based on ATR-FTIR spectroscopy and principal component-linear discriminant analysis. **Construction and Building Materials**, 2019. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.12.009.

THOMAS, J. E. (Ed.). Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.

WARD, J. H. Hierarchical grouping to optimize an objective function. **Journal of the American Statistical Association**, v. 58, p. 236-244, 1963.

WASHBURN, K.; BIRDWELL, J. Multivariate analysis of ATR-FTIR spectra for assessment of oil shale organic geochemical properties. **Organic Geochemistry**, 2013. DOI: 10.1016/j.orggeochem.2013.07.007.

WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal component analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 2, p. 37-52, 1987.

Agradecimentos

À Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), pelo apoio institucional, pela infraestrutura disponibilizada para realização do trabalho. Ao Laboratório de Preparo de amostras e Análises químicas (LaPaQUI) pelo suporte, e pela infraestrutura necessária para realização do trabalho. As professoras orientadoras Maria de Fátima e Maristela pela orientação e acompanhamento, e a todos que contribuíram direta e indiretamente. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.