

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

**Caracterização de asfaltenos e outros derivados do
petróleo por ESI($\pm$)FT-ICR MS**

Characterization of asphaltenes and others petroleum derivates by ESI($\pm$)FT-ICR MS

Fernanda Endringer Pinto

Tese de Doutorado em Química

**Vitória
2019**

Fernanda Endringer Pinto

Caracterização de asfaltenos e outros derivados do petróleo
por ESI(±)FT-ICR MS

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

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Química do Petróleo e Biocombustíveis

Orientador: Prof. Dr. Wanderson Romão

VITÓRIA

2019

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

P659c Pinto, Fernanda Endringer, 1980-
Caracterização de asfaltenos e outros derivados do petróleo por
ESI(±) FT-ICR MS / Fernanda Endringer Pinto. - 2019.
149 f. : il.

Orientador: Wanderson Romão.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Petróleo. 2. Gasóleo de vácuo. 3. Asfaleno. 4.
Espectrometria de massa. I. Romão, Wanderson. II.
Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências
Exatas. III. Título.

CDU: 54

Caracterização de asfaltenos e outros derivados do petróleo por ESI(±)FT-ICR MS

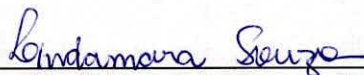
Fernanda Endringer Pinto

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências
Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a
obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada em 18/06/2019 por:



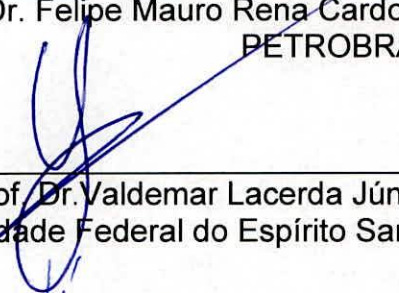
Prof. Dr. Wanderson Romão
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



Profª.Dra. Lindamara Maria de Souza
Multivix



Dr. Felipe Mauro Rena Cardoso
PETROBRAS



Prof. Dr. Valdemar Lacerda Júnior
Universidade Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Alvaro Cunha Neto
Universidade Federal do Espírito Santo

Tu, Senhor, guardarás em perfeita paz
aquele cujo propósito está firme,
porque em ti confia.

Isaías 26:3

AGRADECIMENTOS

Esses quatro anos de doutorado foram uma experiência única, de muito aprendizado, superação, novas amizades e enriquecimento pessoal e profissional. Finalizar essa tese me traz sentimentos conflitantes, de alegria pela conclusão desse trabalho e de saber que uma nova fase de conquistas se inicia; e também o sentimento de tristeza, por em breve não estar presente no dia a dia desse grupo de pesquisa que me cativou profundamente e que sempre terá um lugar especial em meu coração e em minhas memórias.

Aos que participaram comigo nessa caminhada, estão aqui meus agradecimentos:

Obrigada à Deus pelo dom da vida, por ter me conduzido por este caminho, por me dar força e determinação nos momentos que precisei. Obrigada por me dar uma família linda que sempre esteve ao meu lado, nas minhas alegrias e dificuldades, ajudando em minhas escolhas.

Agradeço ao meu orientador Prof. Dr. Wanderson Romão, por toda orientação, dedicação e entusiasmo pela pesquisa. Agradeço também por suas cobranças, são elas que nos fazem profissionais de sucesso. Obrigada pela amizade e compreensão em momentos difíceis e, principalmente, por ter acreditado em minha capacidade. Posso dizer que cresci muito nesse período que estive sob sua orientação.

À CAPES e ao CNPq, pelo apoio financeiro que se fez através da bolsa de doutorado no Brasil e da bolsa do doutorado sanduíche no exterior.

Agradeço à FAPES, UFES, PPGQUI, LabPetro, NCQP e PETROBRAS pelo incentivo à pesquisa, financiamento e disponibilidade dos equipamentos e estrutura física dos laboratórios, tendo sido essenciais para a conclusão deste trabalho.

Um enorme agradecimento ao Prof. Dr. Valdemar Lacerda Junior pelo aprendizado e apoio em diversas questões. Ao Prof. Dr. Christian Janfelt, por ter me recebido em seu laboratório pelo período do doutorado sanduíche no exterior, obrigada pelos enormes ensinamentos sobre MALDI-MSI.

Aos amigos que fiz na Dinamarca nesse período: Andreas, Anne Mette, Charlotte, Gintare, Mariam, Meghan, Patricia e muitos outros aqui não citados,

obrigada por me acolherem e mostrarem a cultura e belezas desse país lindo. Foi uma experiência enriquecedora.

Agradeço de forma especial aos Drs. Sreedhar Subramanian, Sébastien Simon, Johan Sjöblom e Carlos Fernando P. M. Silva, pelos questionamentos a respeito das amostras estudadas neste trabalho, nos dando a oportunidade de desenvolver esse estudo.

Obrigada ao meu grupo de laboratório Petroleômica e Forense (minha família de coração) por terem me acolhido de forma tão especial, tornando o dia a dia do laboratório alegre e agradável. À Lilian e Heloa, por serem as primeiras a me receberem, me fazendo sentir acolhida e por todo conhecimento técnico transmitido sobre nosso bebezão (FT-ICR MS). À Nayara e Lindamara por me ouvirem, consolarem e darem bons conselhos. Ao Bruno, Camila, Clebson, Eliane, Flávia, Heloisa, João, Natã, Radygia, Rayana e Thales por todos os momentos compartilhados. Todos são muito especiais para mim. Aos novatos André, Fernanda, Iago, Jadson, Juliana e Layla, que se sintam tão amados nesse grupo quanto eu fui.

Meus agradecimentos aos colegas do NCQP, em especial ao Carlão e a Suzy, e a todos os professores do PPGQUI, por me auxiliarem nos momentos que precisei.

Obrigada, mãe, por sempre cuidar de mim, pelo seu amor incondicional, carinho e afeto. Agradeço a Sra. e ao papai (*in memorian*), por serem exemplos de humildade e união, nos mostrando que sempre podemos ser grandiosos em nossas ações.

Às minhas irmãs Denise e Mara, pelo incentivo, amor e cumplicidade. Obrigada por estarem ao meu lado sempre, mesmo eu estando longe.

Aos meus lindos sobrinhos, Iara, Benício, Lucas e Letícia, por serem bênçãos em nossas vidas, trazendo alegrias e muito amor.

Obrigada Lourdes, por todo apoio, cuidando dos meus meninos com muito carinho e dedicação quando eu não pude estar presente. Obrigada Sr. Jader (*in memorian*), Luiz, Lilian, Osair e família pelo imenso apoio e compreensão.

E por último agradeço aos amores da minha vida, Rodrigo e Logan, vocês são quem me movem todos os dias da minha vida. Hoje, depois dessa longa trajetória, sei que ter vocês ao meu lado são a essência para que minha vida seja mais acolhedora, alegre e produtiva. Obrigada por me amarem e estarem sempre ao meu lado, me

incentivando e impulsionando para sempre buscar mais conhecimento e um futuro melhor para nossas vidas. Obrigada por compreenderem que minha ausência muitas vezes foi necessária para alcançar meus objetivos.

Em especial agradeço ao Prof. Wanderson, Denise, Eliane, Lilian e Natã pelo apoio na construção final desse trabalho.

Por fim, agradeço a todos que de uma forma ou de outra contribuíram não apenas para a minha tese, mas também para ser a pessoa quem eu sou.

“Dificuldades preparam pessoas comuns para destinos extraordinários.”

C.S. Lewis

Curriculum Vitae

Formação acadêmica

Doutoranda em Química – 2015 a 2019. Universidade Federal do Espírito Santo – UFES, Vitória - ES.

Mestra em Ciências Farmacêuticas – 2015. Universidade Vila Velha – UVV, Vila Velha - ES.

Bacharel em Farmácia, 2013. Universidade Vila Velha – UVV, Vila Velha - ES.

Atividades acadêmicas

Artigos para submissão

PINTO, F. E.; SOUZA, L. M.; TERRA, L. A.; SUBRAMANIAN, S.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J.; ROMÃO, W. *Asphaltenes subfractions characterization and calculation of their solubility parameter using ESI(-) FT-ICR MS data.*

Artigos publicados durante o doutorado

1. **PINTO, F. E.;** SILVA, C. F. P. M.; TOSE, L. V.; FIGUEIREDO, M. A. G.; SOUZA, W. C.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Evaluation of Adsorbent Materials for the Removal of Nitrogen Compounds in Vacuum Gas Oil by ESI(±)FT-ICR MS. *Energy & Fuels*, 31, 3454-3464, 2017.
2. **PINTO, F. E.;** BARROS, E. V.; TOSE, L. V.; SOUZA, L. M.; TERRA, L. A.; POPPI, R. J.; VAZ, B. G.; VASCONCELOS, G.; SUBRAMANIAN, S.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J.; ROMÃO, W. Fractionation of asphaltenes in n-hexane and on adsorption onto CaCO₃ and characterization by ESI(+)FT-ICR MS: Part I. *Fuel*, 210, 790-802, 2017.
3. ZORZENÃO, P. C. S.; MARIATH, R. M.; **PINTO, F. E.;** TOSE, L. V.; ROMÃO, W.; SANTOS, A. F.; SCHEER, A. P.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J.; YAMAMOTO, C. I. Asphaltenes subfractions extracted from Brazilian vacuum residue: Chemical characterization and stabilization of model water-in-oil (W/O) emulsions. *J. Pet. Sci. Eng.*, 160, 1-11, 2018.
4. SOUZA, L. M.; TOSE, L. V.; CARDOSO, F. M. R.; FLEMING, F. P.; **PINTO, F. E.;** KUSTER, R. M.; FILGUEIRAS, P. R.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Evaluating

- the effect of ion source gas (N₂, He, and synthetic air) on the ionization of hydrocarbon, condensed aromatic standards, and paraffin fractions by APCI(+)FT-ICR MS. *Fuel*, 225, 632-645, 2018.
5. DOMINGOS, D. V.; TOZZI, F. C.; BARROS, E. V.; **PINTO, F. E.**; SAD, C. M.; FILGUEIRAS, P. R.; LACERDA JR., V.; DIAS, H. P.; AQUIFE, G. M. F. V.; ROMÃO, W. Study of the Naphthenic Corrosion of AISI 316 and AISI 1020 Steels by Light, Scanning Electron and Atomic Force Microscopies (LM, SEM and AFM). *J. Bras. Chem. Soc.*, 29, 2244-2253, 2018.
 6. DIAS, H.; BARROS, E.; SAD, C.; YAPUCHURA, E.; GOMES, A.; MOURA, R.; **PINTO, F. E.**; DOMINGOS, D.; AQUIFE, G.; LACERDA JR., V.; ROMÃO, W. Study of the Corrosive Behavior of the AISI 1020 Steel in Acid Crude Oil by Microscopic Techniques (LM, AFM and SEM/EDX) and Raman Spectroscopy. *J. Bras. Chem. Soc.*, 29, 1690-1700, 2018.
 7. TOSE, L. V.; SILVA, S. R.; BARROS, E. V.; SOUZA, L. M.; **PINTO, F. E.**; PALOMINO, D. K.; FREITAS, J. C. C.; THOMPSON, C. J.; VAZ, B. G.; LACERDA JR., V.; ROMÃO, W. APCI (+) FT-ICR MS Analysis of Hydrocarbons Using Isooctane as Ionizing Reagent-A Comparison with HTGC-FID, GC× GC-MS and NMR. *J. Braz. Chem. Soc.*, 30(5), 997-1009, 2019.
 8. BARROS, E.; DIAS, H.; **PINTO, F. E.**; GOMES, A. O.; MOURA, R. R.; CUNHA NETO, A.; FREITAS, J. C. C.; AQUIFE, G.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Characterization of naphthenic acids in thermally degraded petroleum by ESI(-)-FT-ICR MS and ¹H NMR after solid phase extraction (SPE) and liquid/liquid extraction *Energy & Fuels*, 32, 3, 2878-2888, 2018.
 9. OLIVEIRA, B. G.; COSTA, H. B.; VENTURA, J. A.; KONDRATYUK, T. P.; BARROSO, M. E. S.; CORREIA, R. M.; PIMENTEL, E. F.; **PINTO, F. E.**; ENDRINGER, D. C.; ROMÃO, W. Chemical Profile of Mango (*Mangifera indica* L.) using Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI-MS). *Food Chemistry*, 204, 37 - 45, 2016.
 10. OGAWA, E. M.; COSTA, H. B.; VENTURA, J. A.; CAETANO, L. C. S.; **PINTO, F. E.**; OLIVEIRA, B. G.; BARROSO, M. E. S.; SCHERER, R.; ENDRINGER, D. C.; ROMÃO, W. Chemical Profile of Pineapple cv. Vitória in Different Maturation Stages using Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *J. Sci. Food Agri.*, 98 (3), 1105-1116, 2018.
 11. SILVA, V.; ALVES, A. L. V.; ROSA, M. N.; SILVA, L. R. V.; MELENDEZ, M.;

- CURY, F.; GOMES, I. N. F.; TANSINI, A.; LONGATO, G. B.; MARTINHO, O.; OLIVEIRA, B. G.; **PINTO, F. E.**; ROMÃO, W.; RIBEIRO, R. I. M. A.; REIS, R. M. Hexane partition from *Annona crassiflora* Mart. promotes cytotoxicity and apoptosis on human cervical cancer cell lines. *Invest. New Drugs*, 1-14, 2018.
12. SANTOS, K. M.; GOMES, I. N. F.; SILVA-OLIVEIRA, R. J.; **PINTO, F. E.**; OLIVEIRA, B. G.; CHAGAS, R. C. R.; ROMÃO, W.; REIS, R. M. V.; RIBEIRO, R. I. M. A. *Bauhinia variegata* candida Fraction Induces Tumor Cell Death by Activation of Caspase-3, RIP, and TNF-R1 and Inhibits Cell Migration and Invasion In Vitro. *Biomed Res. Int.*, 1-10, 2018.
13. ALMEIDA, C. M.; SALES, D. D.; TOSATO, F.; SANTOS, N. A.; ALLOCHIO FILHO, J. F.; MACRINO, C. J.; **PINTO, F. E.**; FILGUEIRAS, P. R.; ROMÃO, W. Study of chemical profile and of lines crossing using blue and black ink pens by LDI (+) MS AND LDI (+) imaging. *Microchemical Journal* ACCEPTED May 04, 2019.
14. ALMEIDA, C. M.; **PINTO, F. E.**; SANTOS, N. A.; SOUZA, L. M.; MERLO, B. B.; THOMPSON, C. J.; ROMÃO, W. Designer drugs analysis by LDI (+), MALDI (+) and MALDI (+) Imaging coupled to FT-ICR MS. *Microchemical Journal*, submitted March 12, 2019.
15. SANTO, N. A.; SOUZA, L. M.; **PINTO, F. E.**; MACRINO, C. J.; ALMEIDA, C. M.; MERLO, B. B.; FILGUEIRAS, P. R.; ORTIZ, R.S.; MOHANA-BORGES, R.; ROMÃO, W. LDI and MALDI-FT-ICR imaging MS in Cannabis leaves: optimization and study of spatial distribution of cannabinoids. *Anal. Methods*, 11, 1757, 2019.

Apresentação de trabalhos em Congressos

1. V ENCAQUI – 9 a 12 de novembro de 2015, Vitória, ES (Participação e apresentação de poster)
2. PetroPhase 2016 – 19 a 23 de junho de 2016, Elsinore, Dinamarca (Participação e apresentação de poster)
3. 6th BrMASS CONFERENCE – 10 a 14 de 2016, Rio de Janeiro, RJ (Participação e apresentação oral)
4. VI ENCAQUI – 29 de outubro a 1 de novembro de 2017 (Participação e apresentação de poster)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Distribuição percentual das reservas provadas de petróleo e (b) distribuição percentual da produção de petróleo por estado.....	27
Figura 2. Distribuição percentual da produção de petróleo nacional por bacia.....	27
Figura 3. Compostos presentes no petróleo: parafina e seus isômeros (a e b), parafinas cíclicas e compostos aromáticos (c e d).	28
Figura 4. Movimento ciclotrônico de íons. Íons circulam num plano perpendicular ao campo magnético B. Nota-se que a orbita dos íons positivo e negativo ocorrem em sentido opostos. Figura extraída de Marshall e Hendrickson, 2002.	35
Figura 5. Esquema de funcionamento de uma célula ICR. Extraída de Schrader e Klein, 2004.	35
Figura 6. Conversão do movimento ciclotrônico (a) incoerente em um (b) coerente (detectável). Extraída de Marshall, Hendrickson e Jackson, 1998.....	36
Figura 7. Distribuições para a classe HC em função das frações solúveis: (a) distribuição DBE e (b) distribuição do número de carbonos. Adaptado de Rogel e Witt (2016).....	40
Figura 8. Esquema para as micelas dos asfaltenos proposto pelos autores Pfeiffer e Saal.	42
Figura 9. Modelos estruturais moleculares propostos para os asfaltenos na literatura: (a) modelo Continental ou Ilha e (b) modelo Arquipélago.....	44
Figura 10. Amostras de asfaltenos adicionado de 0,1 % v/v de NH ₄ OH (a) e 0,05 % v/v de NH ₄ OH (b).	55
Figura 11. Espectros de ESI(+)FT-ICR dos asfaltenos bruto e subfrações obtidas por fracionamento em n-hexano (I) e em CaCO ₃ (II).....	57
Figura 12. Distribuição de classe geradas a partir dos dados de ESI(+)FT-ICR MS para os asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas por fracionamento em n-hexano (a) e fracionamento em CaCO ₃ (b).	59
Figura 13. Distribuição da abundância relativa de DBE para as classes N[H] (a), N ₂ [H] (b) e NO[H] (c) para os asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas por fracionamento em n-hexano.....	60
Figura 14. Distribuição da abundância relativa de DBE para as classes N[H] (a), N ₂ [H] (b) e NO[H] (c) para os asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas por fracionamento em CaCO ₃	62

Figura 15. Curvas de intensidade vs distribuição de DBE para as classes mais abundantes (N[H] e N ₂ [H]) para os asfaltenos e subfrações obtidas pelo fracionamento em n-hexano (I) e em CaCO ₃ (II). Exemplos de possíveis estruturas são dados no lado direito da figura.	63
Figura 16. DBE vs número de carbono para as classes N[H] (a), N ₂ [H] (b) e NO[H] (c) para os asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas pelo fracionamento em n-hexano.	65
Figura 17. DBE vs número de carbono para as classes N[H] (a e d), N ₂ [H] (b e e) e NO[H] (c e f) para os asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas pelo fracionamento em CaCO ₃	66
Figura 18. Diagramas de van Krevelen para espécies contendo N _x gerados a partir de dados ESI(+)-FT-ICR MS dos asfaltenos bruto e suas respectivas subfrações obtidas pelo fracionamento em n-hexano e em CaCO ₃	69
Figura 19. Diagramas de van Krevelen para espécies contendo N _x O _y gerados a partir de dados de ESI(+)-FT-ICR MS dos asfaltenos bruto e suas respectivas subfrações obtidas pelo fracionamento em n-hexano e em CaCO ₃	71
Figura 20. Parâmetros de solubilidade versus número de átomos de carbono para as classes N[H], N ₂ [H] e NO[H] para as subfrações obtidas pelo fracionamento em n-hexano (I) e em CaCO ₃ (II).	73
Figura 21. Distribuição dos parâmetros de solubilidade para as classes N[H] e N ₂ [H] para os asfaltenos bruto e subfrações obtidas pelo fracionamento em n-hexano (I) e em CaCO ₃ (II).	74
Figura 22. Espectros de massas de ESI(-) FT-ICR dos asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas por fracionamento em n-hexano (I) e em CaCO ₃ (II).	76
Figura 23. Distribuição de classes gerada a partir de dados ESI(-) FT-ICR MS para os asfaltenos bruto e subfrações obtidas pelo fracionamento em n-hexano (a) e em CaCO ₃ (b).	78
Figura 24. Distribuição da abundância relativa da DBE para as classes O ₂ [H] (a e d), N[H] (b e e) e NO ₂ [H] (c e f) para os asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas por fracionamento em n-hexano (I) e em CaCO ₃ (II).	80
Figura 25. Curvas de intensidade vs distribuição de DBE para a classe O ₂ [H] para os asfaltenos e subfrações obtidas pelo fracionamento em n-hexano (I) e em CaCO ₃ (II).	81

Figura 26. Gráficos de DBE vs número de carbono para as classes N[H], NO ₂ [H] e O ₂ [H] para os asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas pelo fracionamento em n-hexano.....	82
Figura 27. Gráficos de DBE vs número de carbono para as classes NO ₂ [H] e O ₂ [H] para os asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas por fracionamento em CaCO ₃ ..	83
Figura 28. Diagramas de van Krevelen para as espécies N _x O _y e O _x , geradas a partir dos dados ESI(-) FT-ICR MS dos asfaltenos bruto e suas respectivas subfrações obtidas pelo fracionamento em n-hexano (I) e em CaCO ₃ (II)	85
Figura 29. Parâmetros de solubilidade versus número de átomos de carbono para as classes NO ₂ [H] e O ₂ [H] e para as subfrações obtidas pelo fracionamento em n-hexano (I) e em CaCO ₃ (II).....	86
Figura 30. Distribuição dos parâmetros de solubilidade para as classes NO ₂ [H] e O ₂ [H] para os asfaltenos bruto e subfrações obtidas pelo fracionamento em n-hexano (I) e em CaCO ₃ (II).	87
Figura 31. Compostos nitrogenados: (a) espécies não-básicas e (b) espécies básicas.....	90
Figura 32. Espectros de massa de ESI(+)FT-ICR do GOV original e suas amostras tratadas com argila em diferentes tempos de ruptura e temperaturas.....	99
Figura 33. Espectros de massa de ESI(+)FT-ICR do GOV original e suas amostras tratadas com sílica em diferentes tempos de ruptura e temperaturas.....	100
Figura 34. Distribuição de classe dos dados de ESI(+)FT-ICR MS para o GOV original e suas frações tratadas com (a) argila e (b) sílica	103
Figura 35. Distribuição de DBE das classes (a) N[H] e (b) N ₂ [H] do GOV original e GOV tratado com argila. Estruturas propostas de espécie nitrogenadas são representadas para alguns DBEs	105
Figura 36. Distribuição de DBE das classes (a) N[H] e (b) N ₂ [H] do GOV original e GOV tratado com sílica. Estruturas propostas de espécie de nitrogênio são representadas para alguns DBEs	106
Figura 37. DBE versus NC para os compostos de classe N[H] do GOV original (a) e GOV tratado com argila (b-i) em diferentes tempos e temperaturas de adsorção.....	108
Figura 38. DBE versus NC para os compostos de classe N[H] do (a) GOV original e GOV tratado com sílica (b-i) em diferentes tempos e temperaturas de adsorção.....	109

Figura 39. Diagramas de van Krevelen das espécies N_x geradas a partir dos dados ESI(+)FT-ICR MS das (a) amostras GOV original e (b-i) GOV tratado com argila em diferentes tempos de adsorção e temperatura.....	111
Figura 40. Diagramas de van Krevelen das espécies N_x geradas a partir dos dados ESI(+)FT-ICR MS das (a) amostras GOV original e (b-i) GOV tratado com sílica em diferentes tempos de adsorção e temperatura	112
Figura 41. Espectros de massa obtidos por ESI(-) FT-ICR do GOV original e suas amostras tratadas com sílica em diferentes tempos de ruptura e temperaturas.....	114
Figura 42. Espectros de massa obtidos por ESI(-) FT-ICR do GOV original e suas amostras tratadas com argila em diferentes tempos de ruptura e temperaturas.....	115
Figura 43. Distribuição de classes dos dados de ESI(-)FT-ICR MS para o GOV original e suas frações tratadas com (a) argila e (b) sílica	117
Figura 44. Diagrama de DBE versus NC para os compostos de classe N[H] dos dados obtidos por ESI(-)FT-ICR MS do (a) GOV original GOV tratado com (b-i) argila e (j-q) sílica em diferentes tempos e temperaturas de adsorção	119

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Frações obtidas do petróleo de acordo com a faixa de ebulição de seus compostos.....	29
Quadro 2. Técnicas aplicadas nos estudos dos asfaltenos e derivados do petróleo, informações obtidas e referências.....	31
Quadro 3. Relação de alguns estudos que aplicaram diferentes fontes de ionização na caracterização de asfaltenos e derivados de petróleo.....	37
Quadro 4. Composição elementar média dos asfaltenos.	43
Quadro 5. Relação de referências na literatura que defendem a existência de diferentes modelos estruturais para os asfaltenos.....	45
Quadro 6. Análise elementar dos asfaltenos bruto e subfrações obtidas do fracionamento em n-hexano e em CaCO_3	53
Quadro 7. Caracterização dos adsorventes argila e sílica utilizados na remoção dos compostos nitrogenados.	95
Quadro 8. Teor de nitrogênio total das amostras coletadas das curvas de ruptura de argila e sílica a 80 °C e 150 °C em diferentes tempos.	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APPI	Fotoionização a pressão atmosférica (<i>Atmospheric pressure photoionization</i>)
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
DBE	Equivalentes de ligações duplas e anéis (<i>Rings plus double bonds</i> ou <i>ring and double bond equivalente</i>)
ES	Espírito Santo
ESI	Ionização por eletrospray (<i>Electrospray ionization</i>)
FCC	Craqueamento catalítico em leito fluidizado (<i>Fluid catalytic cracking</i>)
FD	Despolarização de fluorescência resolvida no tempo (<i>Time-resolved fluorescence depolarization</i> ou <i>fluorescence depolarization</i>)
FT-ICR MS	Espectrometria de massas de ressonância ciclôtrônica de íons com transformada de Fourier (<i>Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry</i>)
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (<i>Fourier transform infrared spectroscopy</i>)
GLP	Gás liquefeito de petróleo
GOV	Gasóleo de vácuo
GPC	Cromatografia de permeação em gel (<i>Gel permeation chromatography</i>)
HDS	Hidrossulferização
HDT	Hidrotratamento
LDI	Dessorção/ionização por laser (<i>Laser desorption/ionization</i>)
MALDI-MS	Espectrometria de massas por dessorção/ionização a laser auxiliada por matriz (<i>Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry</i>)
MS	Espectrometria de massas (<i>Mass spectrometry</i>)
NIR	Espectrometria de infravermelho próximo (<i>Near infrared spectroscopy</i>)

PAHs	Hidrocarbonetos poliaromáticos (<i>Polyaromatic hydrocarbons</i>)
RJ	Rio de Janeiro
RMN	Ressonância magnética nuclear
RMN de ^1H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio ¹
SP	São Paulo
VPO	Osmometria de pressão de vapor (<i>Vapor pressure osmometry</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

bbl/d	Barris por dia
°C	Graus Celsius
cm	Centímetros
Da	Daltons
g	grama
Hz	Hertz (frequência)
M	Mega-point
m	Metros
MPa	Mega pascal
<i>m/z</i>	Razão massa carga (<i>Mass-to-charge ratio</i>)
mg	Miligramas
min	Minutos
mL	Mililitros
M_w	Massa molecular média (<i>Average molecular weight</i>)
ppm	Parte por milhão
T	Tesla
V	Volt
<i>vs</i>	<i>Versus</i>
µg	Micrograma
µL	Microlitros
δ	Parâmetro de solubilidade
ρ	Densidade
kV	quilovolt

% m/m Porcentagem em massa

% v/v Porcentagem em volume

RESUMO

A técnica de eletrospray no modo de ionização positivo e negativo, ESI ($\pm$), acoplada a espectrometria de massa de ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR MS) proporciona preferivelmente a ionização de constituintes polares com uma ultra alta resolução e exatidão de massa. O objetivo desta pesquisa foi caracterizar asfaltenos e gasóleos de vácuo (GOV) por ESI($\pm$)FT-ICR MS. Foram analisadas três subfrações de asfaltenos obtidas da precipitação parcial em função de volumes de *n*-hexano/petróleo bruto (3,5V, 3,5–6V e 6–40V) e três subfrações obtidas do fracionamento por adsorção em CaCO₃ (não-adsorvida, adsorvida e irreversivelmente adsorvida), além dos asfaltenos originais. A determinação dos parâmetros de solubilidade (δ), calculados a partir dos dados gerados por ESI($\pm$), foram realizados para as amostras de asfaltenos. Os dados de ESI($\pm$) mostraram que compostos polares com menor número de carbono foram encontrados principalmente para a subfração irreversivelmente adsorvida, enquanto a subfração 6-40V apresentou um perfil mais aromático que as demais amostras desse grupo. Os δ obtidos por ESI(+) para as subfrações produzidas em *n*-hexano mostraram uma sobreposição de espécies N_x indicando uma menor tendência a precipitar em hidrocarbonetos em relação as subfrações produzidas em CaCO₃. As últimas apresentaram um desvio para maior δ nos dois modos de ionização, indicando que o fracionamento em CaCO₃ foi capaz de produzir subfrações mais distintas entre si, com diferentes δ , aromaticidade e polaridade. As amostras de GOV consistiram em GOV original e o GOV tratado com argila e sílica obtidos a partir de curvas de ruptura em tempos entre 60 a 420 min e dois níveis de temperatura (80 e 150 °C). As análises ESI($\pm$) do GOV e suas frações indicaram que a remoção de compostos nitrogenados pela argila foi mais eficiente a temperaturas mais elevadas (150 °C). Por outro lado, a sílica mostrou uma maior capacidade de adsorção em temperaturas moderadas (80 °C). Esses resultados indicam que o mecanismo preferencial de adsorção da argila é provavelmente um processo de quimissorção, enquanto o principal mecanismo de adsorção da sílica está relacionado à fisissorção. Ambos os processos exibiram melhor desempenho em menores tempos de ruptura, por exemplo, a 60 min. A distribuição de classes mostrou uma remoção preferencial de compostos das classes N[H] e N₂[H] com baixo número de carbono (< C₂₆) para ESI(+). Entretanto, os dados do ESI(-) mostraram que, embora os adsorventes, como a argila, apresentem sítios ácidos e adsorvem seletivamente espécies básicas de nitrogênio, observa-se claramente uma grande redução de espécies não-básicas de nitrogênio, como o carbazol e seus análogos nas amostras de GOV tratadas com argila a 150 °C e com sílica a 80 e 150 °C. A aplicação do ESI($\pm$)FT-ICR MS na análise de petróleo e derivados facilitou a comparação específica de compostos entre as amostras, devido a capacidade do equipamento monitorar milhares de espécies presentes no petróleo, com uma alta precisão e resolução de massa, sendo também promissora na determinação de diferentes mecanismos de reação.

Palavras Chave: ESI, FT-ICR MS, Petroleômica, Asfaltenos, Fracionamento, Parâmetro de solubilidade, Gasóleo de vácuo, Adsorventes, Remoção de nitrogenados

ABSTRACT

Positive and negative ion-mode electrospray (ESI($\pm$)) technique coupled to Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) preferably provides ionization of polar constituents with ultra-high resolution and mass accuracy. The purpose of this research was to characterize asphaltenes and vacuum gasoil (VGO) by ESI($\pm$)FT-ICR MS. Three asphaltenes subfractions obtained from precipitation with different *n*-hexane/crude oil ratios (3.5V, 3.5–6V, and 6–40V), and three subfractions obtained from adsorption onto CaCO₃ (non-adsorbed, adsorbed, and irreversibly adsorbed), besides the original asphaltenes were analyzed. With the data generated from the ESI($\pm$), solubility parameters (δ) were calculated. ESI($\pm$) data showed that polar compounds species with lower carbon numbers were mainly found for the irreversibly adsorbed subfraction, while the subfraction 6-40V presented a more aromatic profile than of remaining subfractions. The δ obtained from the ESI(+) results showed an overlapping of N_x species indicating that subfractions produced in *n*-hexane had a lower tendency to precipitate in hydrocarbons in relation to subfractions produced onto CaCO₃. The last presented a shift to higher δ for both ionization modes ESI($\pm$), indicating that the fractionation onto CaCO₃ was able to produce more distinct subfractions, with different δ , aromaticity, and polarity. The VGO samples consisted of VGO original and VGO treated with clay and silica obtain from breakthrough curves on two temperature levels (80 and 150 °C) and different rupture times (from 60 to 420 min). ESI($\pm$) analyses of GOV and their fractions indicated that the removal of nitrogen compounds by the clay adsorbent was enhanced when the temperature was higher (150 °C). Conversely, silica has shown a rich adsorption capacity at moderate temperatures (80 °C). This result corroborates the existence of two different adsorption mechanisms. The clay adsorption mechanism is likely a chemisorption process, while the silica adsorption mechanism is related to physisorption. Both processes displayed better performance in short rupture times, for example, at 60 min. Class distribution showed a preferential removal of N[H] and N₂[H] compounds with low carbon numbers (< C₂₆) for ESI(+). However, the ESI(–) data showed that, although adsorbents, such as clay, present acid sites and selectively adsorb basic nitrogen species, a great reduction of non-basic nitrogen species, such as carbazole and its analogues, is clearly observed mainly for VGO samples treated with clay at 150 °C and with silica at 80 and 150 °C. The application of ESI ($\pm$) FT-ICR MS in the analysis of petroleum and derivatives facilitated the specific comparison of compounds between the samples, due to the ability of the equipment to monitor thousands of species present in the oil, with a high precision and mass resolution, as well a promise tool in the determination of different reaction mechanisms.

Keyword: ESI, FT-ICR MS, Petroleomics, Asphaltenes, Fractionation, Solubility parameter, Vacuum gasoil, Adsorbent, Nitrogen removal

SUMÁRIO

Capítulo 1: INTRODUÇÃO	26
1.1. Petróleo	26
1.2. Técnicas aplicadas nos estudos dos asfaltenos e derivados do petróleo	30
1.2.1. Espectrometria de Massas	33
1.2.1.1. Aplicações do FT-ICR MS	36
Capítulo 2. ASFALTENOS	41
2.1. Introdução	41
2.1.1. Parâmetro de solubilidade	46
2.1.2. Fracionamento.....	48
2.2. Problemática.....	50
2.3. Objetivos.....	51
2.4. Metodologia.....	51
2.4.1. Reagentes.....	51
2.4.2. Amostras.....	51
2.4.3. Análises por ESI(±)FT-ICR MS	54
2.4.3.1. Preparo dos asfaltenos para as análises por ESI(±)FT-ICR MS	54
2.4.3.2. Processamento dos dados por ESI(±) FT-ICR MS	55
2.4.4. Determinação do parâmetro de solubilidade para os asfaltenos	56
2.5. Resultados e discussão	56
2.5.1. Análises por ESI(+) FT-ICR MS e determinação do parâmetro de solubilidade.....	56
2.5.2. Análises por ESI(-) FT-ICR MS e determinação do parâmetro de solubilidade	75
2.6. Conclusão.....	87
Capítulo 3: GASÓLEO	89
3.1. Introdução	89
3.1.1. Material adsorventes	92
3.2. Problemática.....	94
3.3. Objetivos.....	94
3.4. Metodologia.....	94
3.4.1. Reagentes.....	94
3.4.2. Amostras.....	94
3.4.3. Análises por ESI(±)FT-ICR MS	96
3.4.3.1. Preparo dos gasóleos para as análises por ESI(±) FT-ICR MS	96
3.4.3.2. Processamento dos dados por ESI(±) FT-ICR MS	97
3.5. Resultados e discussão	97
3.5.1. Análises por ESI(+) FT-ICR MS	97

3.5.2.	Análises por ESI(-) FT-ICR MS	113
3.6.	Conclusão.....	120
4.	CONCLUSÃO GERAL.....	121
5.	REFERÊNCIAS	122
	APÊNDICE.....	139

Capítulo 1: INTRODUÇÃO

1.1. Petróleo

Relatos do uso do petróleo pelo homem são datados desde os tempos bíblicos, quando eram utilizados para fins diversos, como calefação de embarcações, pavimentação, fonte bélica, entre outros.¹ A exploração do petróleo em escala industrial iniciou nos Estados Unidos, em 1859, tendo um grande avanço industrial no século 20. No Brasil, a primeira exploração do petróleo foi relatada em 1858, porém o avanço do país nessa área só foi possível em torno de 1953, com a criação da PETROBRAS.²

De acordo com o Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível de 2018,³ no ano de 2017, com um volume de 12,8 bilhões de barris, o Brasil ocupou a 15ª posição no ranking mundial de reservas provadas de petróleo, comparados aos 1,7 trilhão de barris no mundo. Na produção mundial, sustentou a 10ª posição, produzindo 2,7 milhões de barris/dia (bbl/d), que representa 3 % do total mundial (92,6 milhões de bbl/dia). Quanto ao consumo mundial de petróleo, foram consumidos 98,2 milhões de bbl/d, estando o Brasil no sétimo lugar, consumindo cerca de 3 milhões de bbl/d, representando 3,1 % do total mundial.

Em escala nacional, o Rio de Janeiro (RJ), em 2017, foi o estado detentor do maior volume de reservas provadas de petróleo, seguido do Espírito Santo (ES) e São Paulo (SP). O RJ também foi o maior estado produtor (1,8 milhão de bbl/d), sendo o ES o segundo (377,4 mil bbl/d), e SP o terceiro (329 mil bbl/d) (**Figura 1**).³

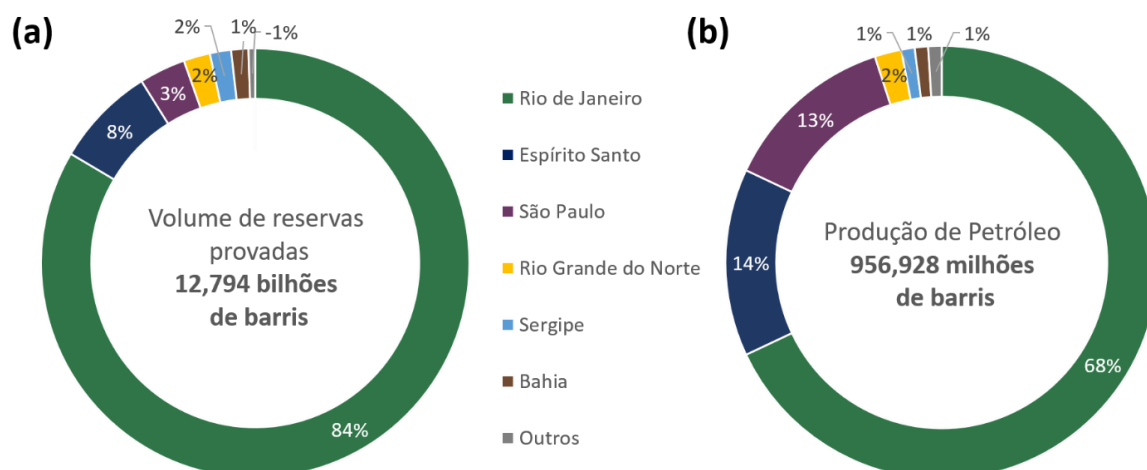


Figura 1. (a) Distribuição percentual das reservas provadas de petróleo e (b) distribuição percentual da produção de petróleo por estado

Dados de março de 2019, do Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural,⁴ relatam que 50 consorciados atuam na exploração de petróleo e gás natural no Brasil. No entanto, a PETROBRAS continua sendo o concessionário que mais produz petróleo e gás natural. No Brasil temos 12 bacias sedimentares localizadas em 10 estados brasileiros, sendo a bacia de Santos a que mais produziu no mês de março de 2019, com um aumento de 8 % comparado ao mesmo período em 2018. Nesse período a produção mensal foi de 2,560 milhões bbl/d, comparado a 2,557 milhões bbl/d no mesmo mês em 2018 (**Figura 2**).

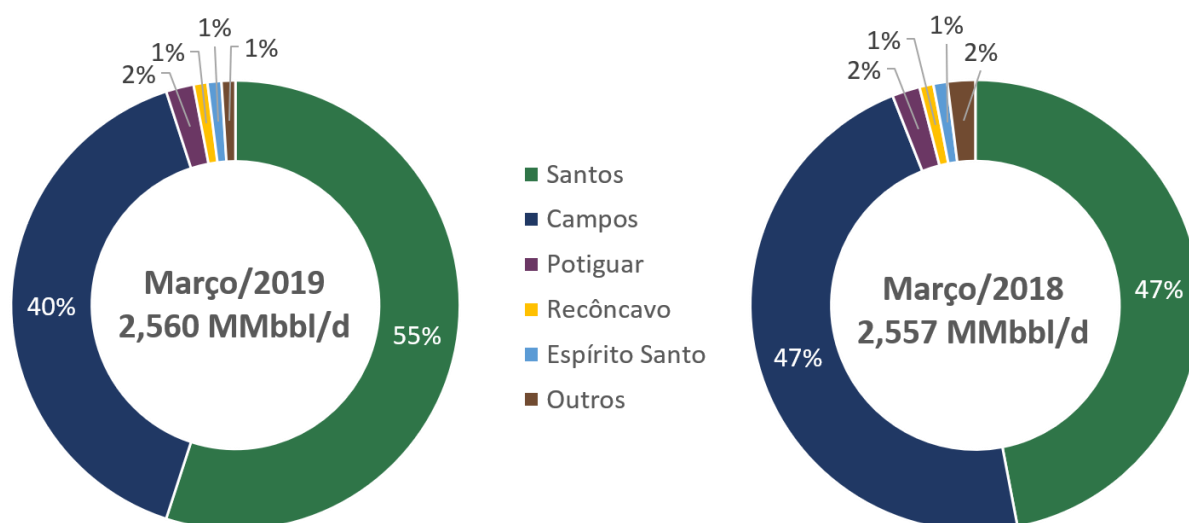


Figura 2. Distribuição percentual da produção de petróleo nacional por bacia

O petróleo tem origem orgânica e composição complexa, sendo constituído por centenas de moléculas de hidrocarbonetos que podem variar de tamanho, pequenas (C_1) a grandes (C_{300} ou mais). As parafinas e seus isômeros (**Figura 3 a e b**) são os principais compostos presente no óleo, contendo também as parafinas cíclicas e os compostos aromáticos (**Figura 3 c e d**).⁵ Além de hidrocarbonetos, estão presentes no óleo, em menor porcentagem, heteroátomos como, enxofre (S), nitrogênio (N), oxigênio (O) e traços de alguns metais pesados como, níquel, ferro, cobre e vanádio.^{6,7}

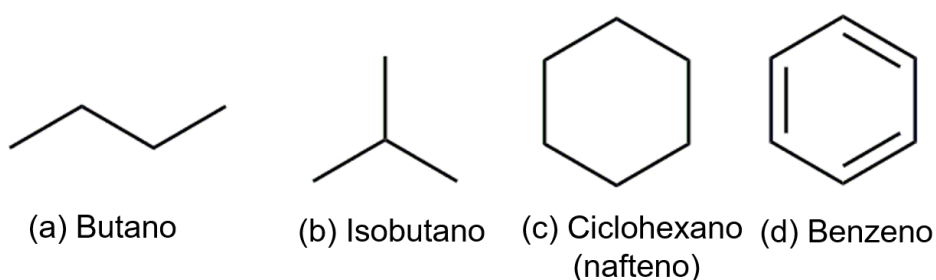


Figura 3. Compostos presentes no petróleo: parafina e seus isômeros (a e b), parafinas cíclicas e compostos aromáticos (c e d).

Baseado nessa constituição, o petróleo bruto é dividido em três principais grupos de composto que são os hidrocarbonetos saturados, que compreendem as parafinas e os naftenos; os hidrocarbonetos aromáticos, que abrangem os aromáticos, naftenoaromáticos e os compostos cíclicos sulfurados; e as resinas e os asfaltenos, onde estão incluídos os compostos policíclicos de massa molecular alta que apresentam átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre.^{7,8}

Devido a sua complexa composição, a separação do petróleo em componentes puros ou em misturas conhecidas é inviável e praticamente impossível, assim, ele é normalmente separado de acordo com a faixa de ebulição dos compostos, sendo as frações mais típicas obtidas descritas no **quadro 1**, o qual foi adaptado de Thomas (2001).⁹

Quadro 1. Frações obtidas do petróleo de acordo com a faixa de ebulição de seus compostos.

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada
Gás residual	—	C ₁ - C ₂
Gás liquefeito de petróleo (GLP)	Até 40	C ₃ - C ₄
Gasolina	40 - 175	C ₅ - C ₁₀
Querosene	175 - 235	C ₁₁ - C ₁₂
Gasóleo leve	235 – 305	C ₁₃ - C ₁₇
Gasóleo pesado	305 - 400	C ₁₈ - C ₂₅
Lubrificantes	400 - 510	C ₂₆ - C ₃₈
Resíduos	Acima de 510	C ₃₈ +

Fonte: Extraído de Thomas, J. E. (2001)⁹

A invenção de motores a vapor levou a revolução industrial do século XIX, motivando a busca a combustíveis fósseis para gerar vapor, como também a produção de aço. Com o desenvolvimento de motores com combustão interna que exigiam o uso de energia derivada do petróleo, iniciou-se a segunda revolução industrial.⁵ O uso dos produtos petrolíferos, então usados como energia para motores de combustão interna, começam a ser inseridos como base e fonte de alguns produtos químicos e farmacêuticos, como também na produção de materiais como: plásticos, borrachas sintéticas, adesivos, entre outros. A necessidade de frações de petróleo de maior qualidade para as indústrias, leva ao desenvolvimento da indústria de refino de petróleo.^{6,9}

No entanto, o crescimento da demanda global de energia levou ao declínio das reservas de óleos convencionais, aumentando assim a exploração de reservas de óleos não-convencionais,¹⁰ os quais são óleos mais pesados, ricos em compostos heteroatômicos e alifáticos, como resinas e asfaltenos e apresentam características físico-químicas como alta viscosidade, alto peso molecular, maiores concentrações de nitrogênio, enxofre e acidez.^{5,10} Tais propriedades dificultam o transporte e a recuperação desses óleos, principalmente devido à grande parte das refinarias do

mundo serem projetadas para o processamento de óleos mais leves.^{5,10} Apesar dos impactos gerados por esses óleos atípicos, seu baixo custo pode ser vantajoso para a refinaria. Dessa forma com o processamento adequado, onde processos existentes possam ser utilizados ou tecnologias combinadas, é possível extrair frações mais leves de petróleo pesado.⁵

1.2. Técnicas aplicadas nos estudos dos asfaltenos e derivados do petróleo

De acordo com a literatura, várias técnicas analíticas são aplicadas para investigar diferentes propriedades do petróleo e suas frações. No **quadro 2** observa-se uma relação de algumas técnicas empregadas, as informações obtidas e as referências que as utilizaram. Como por exemplo, a análise elementar para determinar a composição elementar;^{11,12} a espectrometria de emissão de plasma para a análise de elementos metálicos presentes nas frações;¹³ a espectrometria de infravermelho próximo (NIR) para estudos de precipitação;¹⁴ a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR),^{11,15} ressonância magnética nuclear (RMN),^{11,15} espalhamento de raio-x a baixo ângulo,¹⁶ a microscopia de tunelamento por varredura,¹⁷ despolarização da fluorescência resolvida no tempo (FD),^{18,19} entre outras, para determinar grupos funcionais e estrutura química. Como também a espectrometria de massas (MS), utilizada na determinação da estrutura química,^{20,21} sendo também empregada para determinar o massa molecular média (M_w), a composição química e grau de aromaticidade.²²⁻²⁴ Além da MS, técnicas como VPO,²⁵ cromatografia de permeação em gel (GPC),^{11,12} e FD^{18,19} já foram aplicadas na determinação do M_w .

Quadro 2. Técnicas aplicadas nos estudos dos asfaltenos e derivados do petróleo, informações obtidas e referências.

TÉCNICA	INFORMAÇÃO	REFERÊNCIA
Análise elementar	Composição elementar e razão H/C	Xu <i>et al.</i> , 2014 ¹²
Espectrometria de Emissão de Plasma (ICP)	Determinação de elementos metálicos	Subramanian <i>et al.</i> , 2017 ¹³
Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT IR)	Grupos funcionais/ Estrutura química	Subramanian <i>et al.</i> , 2017 ¹³
Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	Grupos funcionais/ Estrutura química/ Dinâmica/ Interação molecular	Fossen <i>et al.</i> , 2011, ¹⁵ Oliveira <i>et al.</i> , 2014 ²⁶
Espectroscopia de Fotoelétrons por Raios-X (XPS)	Grupos funcionais/ Estrutura química	Sun <i>et al.</i> , 2015 ¹¹
Espectroscopia Raman	Grupos funcionais/ Estrutura química	Riedeman <i>et al.</i> , 2016 ²⁷
Espectrometria de infravermelho próximo (NIR)	Precipitação	Melendez-Alvarez <i>et al.</i> , 2016 ¹⁴
Osmometria de Pressão de Vapor (VPO)	M _w	Yarranton <i>et al.</i> , 2013 ²⁵
Cromatografia de Permeação de Gel (GPC)	M _w	Sun <i>et al.</i> , 2015 ¹¹
Despolarização de Fluorescência (FD)	M _w	Groenzin e Mullins, 2007 ¹⁹
Espectrometria de Massas (MS)	M _w Estrutura química Composição química	Rogel e Witt, 2017 ²⁸

Fonte: Pinto, F. E. (2019)

Xu *et al.*,¹² em 2014, estudaram modelos de estrutura molecular para asfaltenos providos de dois diferentes tipos de bio-óleos, um bruto e um bio-óleo modificado, o qual foi tratado sob diferentes pressões e temperatura em um ambiente de CO. A composição elementar foi determinada por análise elementar, o M_w por GPC. A fórmula molecular média foi calculada pelos principais grupos funcionais dos asfaltenos determinados por FT-IR e pelos valores obtidos da análise elementar e M_w . Os modelos estruturais foram estabelecidos baseados em parâmetros estruturais obtidos por ressonância magnética nuclear de hidrogênio¹ (RMN de ^1H) e RMN de carbono -13 (^{13}C RMN). Os resultados revelaram modelos estruturais semelhantes entre o bio-óleo bruto e o modificado, se diferenciando apenas em alguns parâmetros. Um menor teor de oxigênio ($40,35 \rightarrow 22,05 \%$) e M_w ($890 \rightarrow 738$ Da), e maior aromaticidade para o bio-óleo modificado foi observado comparado com o bio-óleo bruto.¹²

Através da aplicação de diversas técnicas convencionais como análise elementar, GPC, FT-IR, RMN de ^1H e espectroscopia de fotoelétrons por raios-X, Sun *et al.* (2015)¹¹ caracterizaram asfaltenos obtidos do carvão. Foi observado que os asfaltenos fracionados do carvão são compostos por anéis aromáticos fundidos contendo heteroátomos, alquil e cicloalquil constituintes. Menores valores de M_w , maior aromaticidade, maiores teores de heteroátomos e cadeias laterais alifáticas menores foram observados para os asfaltenos do carvão em comparação com os asfaltenos obtidos do petróleo.

Badre *et al.*¹⁸ e Groenzin e Mullins¹⁹ utilizaram a técnica de FD para determinar o M_w e a estrutura molecular de asfaltenos de diferentes origens. Badre *et al.*,¹⁸ através das análises de FD compararam os resultados obtidos de três diferentes tipos de asfaltenos: um originado do carvão, um do petróleo e outro do betume. Entre os três, os asfaltenos originados do carvão apresentaram um menor M_w (535 Da) comparado com os demais. No entanto, os autores relatam que todos os asfaltenos estudados apresentaram uma estrutura pequena de um único hidrocarboneto poliaromático (PAH) por molécula, sugerindo uma estrutura do tipo continental. Também é colocado em discussão que os maiores valores de M_w obtidos por técnicas como VPO e cromatografia de exclusão por tamanho devem levar em consideração a formação de agregados, visto que essas técnicas utilizam soluções para suas medições, logo o M_w reportado é possível que seja a massa do agregado e não o M_w das moléculas.¹⁸

Com o mesmo propósito de prever o M_w e a estrutura molecular, Groenzin e Mullins¹⁹ aplicaram a FD na caracterização de uma grande variedade de asfaltenos originados do petróleo bruto e de resíduo de vácuo. Os resultados mostraram valores de M_w de aproximadamente 750 Da para todos os asfaltenos estudados, estando de acordo com valores apresentados na literatura obtidos por outras técnicas, como por exemplo RMN.²⁹ Quanto a estrutura, foi atribuído uma faixa de 4 a 10 anéis por molécula de asfaleno, resultados estes similares aos descritos na literatura.¹⁹

1.2.1. Espectrometria de Massas

Numerosas técnicas analíticas podem ser aplicadas à caracterização de petróleo e seus derivados, contudo, a espectrometria de massas de ultra-alta resolução e alta precisão vem sendo frequentemente usada na caracterização não só de petróleo e seus derivados, mas também em uma grande variedade de amostras.^{30,31-40} Fornecendo informações sobre a composição elementar de amostras complexas, permitindo diferenciar milhares de espécies em um único espectro.^{41,42}

As fontes de ionização transferem as espécies iônicas em solução para a fase gasosa anteriormente a sua análise pelo espectrômetro de massas.⁴³ Íons podem ser gerados a partir da ionização de uma molécula neutra na fase gasosa, através de ejeção de elétrons, captura eletrônica, protonação, desprotonação, formação de aduto ou pela transferência de uma espécie carregada a partir de uma fase condensada para a fase gasosa.⁴³

Diferentes fontes de ionização estão disponíveis no mercado que podem ser acopladas a um espectrômetro de massas. Algumas técnicas são muito enérgicas, gerando fragmentações extensivas, limitando seu uso para determinados tipos de analitos. Outras são mais suaves, causando menos fragmentações, assim a energia interna transferida durante o processo de ionização como também as propriedades físico-químicas do analito devem ser levados em consideração na escolha da fonte.⁴³

A ionização no modo positivo e negativo por eletrospray (ESI ($\pm$)) acoplada à Espectrometria de massas de ressonância ciclônica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR MS) fornece preferencialmente a ionização de constituintes polares, com uma ultra alta resolução e precisão em massa, definindo uma composição elementar única ($C_cH_hN_nO_oS_s$) para cada sinal, bem como seu grau de aromaticidade ou equivalentes de ligações duplas e anéis (DBE). Assim, uma matriz complexa de petróleo bruto pode ser interpretada através da construção de diagramas

de classes, DBE versus intensidade, gráficos de DBE versus número de carbonos (NC) e de van Krevelen.^{33,37,44}

A FT-ICR MS fundamenta-se no comportamento de íons com baixa velocidade submetido a um intenso campo magnético uniforme, onde assumem um movimento circular (movimento ciclotrônico) (**Figura 4**) através de uma frequência. Dentro do campo magnético, o íon é submetido a duas forças, F e F' ,^{43,45,46} que podem ser expressas como nas equações (**eqs.**) 1 e 2:

$$\text{Força Centrípeta: } F = qvB \quad (1)$$

$$\text{Força Centífuga: } F' = mv^2/r \quad (2)$$

Onde, F é a equação referente à força eletromagnética, tendo q como carga, v como velocidade e B como campo magnético uniforme. Na equação seguinte (**eq. 3**), F' representa a equação do movimento circular uniforme, onde m é a massa e r o raio da trajetória circular do íon.^{43,45,46}

Em uma trajetória estável, as duas forças são iguais, assim temos:

$$F = F' \rightarrow qvB = \frac{mv^2}{r} \rightarrow v = \frac{qBr}{m} \quad (3)$$

Dessa forma podemos expressar a frequência ciclotrônica (ω) pela **eq. 4** abaixo:

$$\omega = \frac{qB}{m} \quad (4)$$

A equação final não inclui a velocidade do íon, portanto, íons com a mesma m/z têm a mesma frequência ciclotrônica, independentemente da sua velocidade.⁴⁶

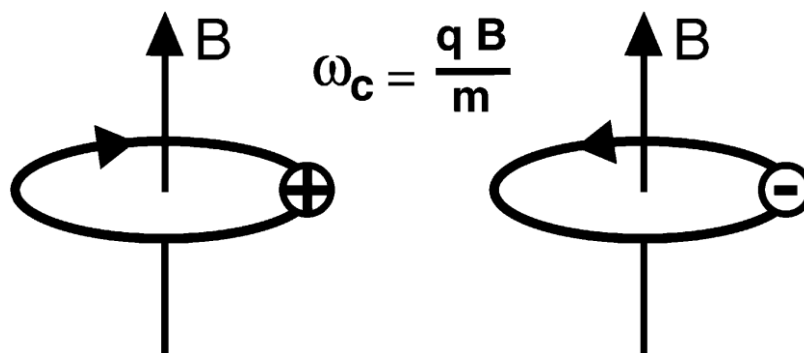


Figura 4. Movimento ciclotrônico de íons. Íons circulam num plano perpendicular ao campo magnético B. Nota-se que a órbita dos íons positivo e negativo ocorrem em sentido opostos. Figura extraída de Marshall e Hendrickson, 2002.⁴⁷

A configuração básica da célula de ressonância ciclotrônica de íons (ICR) consiste em três pares de placas, dispostas como um cubo, ou como cilindro em outros modelos de células.^{45,46} As placas da frente e da extremidade trabalham como placas de aprisionamento, mantendo os íons no interior da célula de ICR. As duas placas de excitação estão ligadas a um transmissor de radiofrequência (RF) que excitam os íons, e as placas de detecção registram o movimento dos íons (**Figura 5**).^{43,45,46}

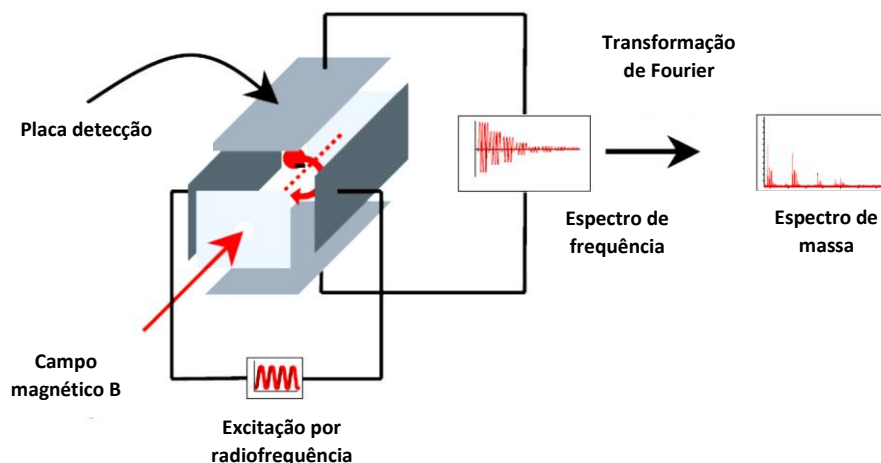


Figura 5. Esquema de funcionamento de uma célula ICR. Extraída de Schrader e Klein, 2004.⁴⁶

Como descrito acima, a espectrometria de ICR fundamenta-se no movimento ciclotrônico em um campo magnético uniforme.^{43,45,46} Os íons são detectados por uma célula de ICR, localizada dentro de um magneto supercondutor com uma intensidade

de campo fixo. O campo magnético é orientado pelo eixo central da célula (eixo z), fazendo com que os íons executem o movimento ciclotrônico no plano centrado no eixo cilíndrico.^{43,45,46}

Os íons gerados são armazenados dentro dessa célula de ICR. Quando a rádio frequência enviada para a célula se iguala a frequência ciclotrônica, os íons ganham energia, mudam para uma órbita maior e geram um movimento de íons coerente e detectável (**Figure 6**).⁴⁶ Este movimento é detectado, transformado em sinal, que é detectado para todos os íons aproximadamente na mesma órbita, porém em frequências diferentes para cada íon. Após um curto período de tempo, os íons perdem energia e retornam para uma órbita mais baixa. Os sinais então são convertidos em um espectro de razão abundância pela m/z .^{43,45,46}

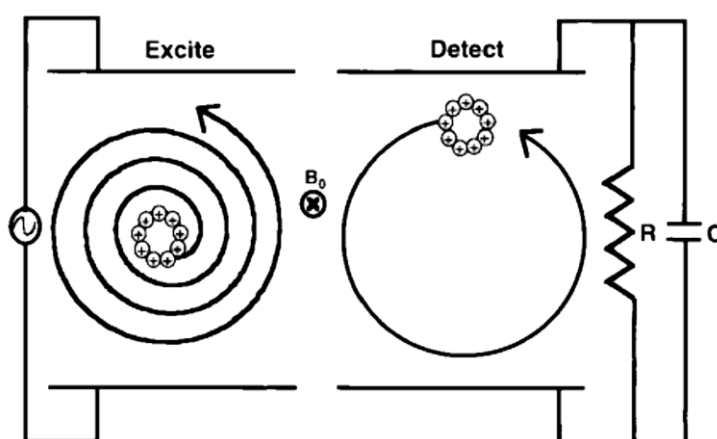


Figura 6. Conversão do movimento ciclotrônico (a) incoerente em um (b) coerente (detectável). Extraída de Marshall, Hendrickson e Jackson, 1998.⁴⁵

1.2.1.1. Aplicações do FT-ICR MS

Desde o desenvolvimento da FT-ICR MS por Comisarow e Marshall em 1974, um crescente número de estudos na área de petroleômica (área de estudos que determina a relação entre a composição química do petróleo e suas propriedades e características) vem sendo desenvolvidos.^{48,23}

Na literatura, diferentes fontes de ionização já foram utilizadas na caracterização de asfaltenos e outros derivados do petróleo, como pode ser observado no **quadro 3**, sendo as fontes de ESI e fotoionização a pressão atmosférica (APPI) as mais aplicadas.

Quadro 3. Relação de alguns estudos que aplicaram diferentes fontes de ionização na caracterização de asfaltenos e derivados de petróleo.

FONTE	REFERÊNCIA
Ionização por Eletrospray (ESI)	Zhu <i>et al.</i> , 2011 ³⁰ Pudenzi <i>et al.</i> , 2018 ⁴⁹ Carvalho <i>et al.</i> , 2017 ⁵⁰ Zhang <i>et al.</i> , 2017 ⁵¹ Gaspar <i>et al.</i> , 2012 ⁵² Klein <i>et al.</i> , 2006 ⁵³
Fotoionização por pressão atmosférica (APPI)	Pudenzi <i>et al.</i> , 2018 ⁴⁹ Chacón-Patino <i>et al.</i> , 2018 ²¹ Nascimento <i>et al.</i> , 2016 ³³ Rogel <i>et al.</i> , 2015 ⁵⁴ Kim <i>et al.</i> , 2011 ⁵⁵ Ruger <i>et al.</i> , 2018 ⁵⁶ Gaspar <i>et al.</i> , 2012 ⁵²
Ionização química à pressão atmosférica (APCI)	Ruger <i>et al.</i> , 2018 ⁵⁶ Pereira <i>et al.</i> , 2014 ³⁴ Gaspar <i>et al.</i> , 2012 ⁵²
Dessorção/ionização por laser (LDI)	Rogel <i>et al.</i> , 2015 ⁵⁴ Pereira <i>et al.</i> , 2014 ³⁴
Dessorção/ionização a laser auxiliada por matriz (MALDI)	Pereira <i>et al.</i> , 2014 ³⁴

Fonte: Pinto, F. E. (2019)

A aplicação do FT-ICR MS em petroleômica foi realizada pela primeira vez por Guan *et al.* (1994),⁵⁷ que utilizaram a ionização de elétrons para caracterizar uma fração aromática neutra do gasóleo, tendo como principal objetivo do estudo estabelecer que o uso do FT-ICR MS fornecia a melhor resolução e precisão de massa disponível para a análise de misturas complexas. O estudo demonstrou que o equipamento foi capaz de diferenciar hidrocarbonetos de compostos contendo heteroátomos com um erro de massa de aproximadamente 1 ppm.

Em asfaltenos, a aplicação da técnica foi publicada pela primeira vez em 2006, por Alan Marshall e colaboradores, no qual a fonte de ESI(±) foi utilizada, para determinar as diferenças químicas entre asfaltenos obtidos pela precipitação com heptano e asfaltenos obtidos da despressurização de óleo vivo, do mesmo poço. Os resultados mostraram que os asfaltenos precipitados com heptano apresentaram maiores valores de DBE comparado com os asfaltenos da despressurização, no entanto este último apresentou maior abundância de espécies sulfuradas, sendo

concluído que os asfaltenos obtidos de óleos vivos e mortos apresentam diferenças claras de composição.⁵³

Em um estudo mais recente, Carvalho *et al.* (2017),⁵⁰ utilizaram ESI(±)FT-ICR MS para caracterizar frações de asfaltenos solúveis e insolúveis em N-metil-2-pirrolidona, comparando esses resultados com parâmetros de aromaticidade obtidos a partir de FT-IR, RMN de ^1H e espectroscopia de fluorescência. Os resultados mostraram uma boa correlação entre as técnicas aplicadas, fornecendo informações químicas a nível molecular. Os dados de FT-IR, RMN de ^1H e espectroscopia de fluorescência mostraram que a fração solúvel apresentou um caráter mais polar e aromático, enquanto a fração insolúvel exibiu um caráter mais apolar, sendo esse perfil confirmado pela presença de um maior número de hidrocarbonetos alquílicos e naftênicos. Os resultados de ESI(±) mostraram que a fração de asfaltenos solúveis apresentou uma maior proporção de espécies heteroatômicas e maior aromaticidade (maiores valores de DBE) quando comparados com a fração insolúvel, sendo a eficiência do método de fracionamento comprovado pelos diferentes perfis obtidos para a fração solúvel e insolúvel através de todas as técnicas aplicadas.⁵⁰

Nascimento *et al.* (2016)³³ utilizaram o APPI, além de outras técnicas como análise elementar e RMN de ^1H para caracterizar os asfaltenos bruto e as três subfrações de asfaltenos obtidas pela adsorção em sílica e para avaliar a eficiência do método de fracionamento. Os resultados de APPI revelaram que as subfrações apresentaram um M_w entre 426 a 509 Da. Os asfaltenos bruto e a subfração não-adsorvida apresentaram maior aromaticidade em comparação com as demais subfrações, estando esses resultados de acordo com os resultados observados pela análise elementar e RMN de ^1H . Os autores concluíram que as subfrações com menor conteúdo de hidrogênios aromáticos foram preferencialmente adsorvida pelas partículas de sílica, sendo que a eficiência do método foi evidenciada pela menor concentração de PAHs observadas nas frações adsorvida e irreversivelmente adsorvida na sílica, como também o aumento da aromaticidade e da razão C/H na subfração não-adsorvida pela sílica.³³

Rogel *et al.* (2015)⁵⁴ utilizaram as fontes de dessorção/ionização por laser (LDI) e APPI acopladas a um FT-ICR MS para analisar frações solúveis de asfaltenos extraídas de petróleo bruto (solúveis em heptano, solúveis em CH_2Cl_2 : *n*-heptano (15:85, v:v), solúveis em CH_2Cl_2 : *n*-heptano (30:70 v:v), solúveis em CH_2Cl_2 , solúveis em CH_2Cl_2 : CH_3OH (90:10 v:v) e a fração composta pelo material remanescente

extraído com CH_2Cl_2 : CH_3OH (90:10 v:v) a temperaturas altas, 120 °C), e correlacionaram as informações de composição obtidas por essas fontes com o comportamento macroscópico, tendo como principal interesse avaliar as mudanças de solubilidade em função do deslocamento composicional, dessa forma os parâmetros de solubilidade obtidos por FT-ICR MS foram comparados com outras técnicas.⁵⁴

Para determinar os parâmetros de solubilidade das frações de asfaltenos, Rogel *et al.* (2015)⁵⁴ utilizaram equações matemáticas para primeiro determinar a densidade, propriedade física relacionada com a solubilidade e razão H/C. Para tal, calculou-se a densidade de uma série de amostras de asfaltenos precipitados com heptano, cujo erro médio de 0,7 % no cálculo das densidades foi observado. Por fim, o parâmetro de solubilidade para as frações de asfaltenos foram calculados aplicando uma equação que correlaciona a densidade com o parâmetro de solubilidade para moléculas de hidrocarbonetos.⁵⁴ Os resultados mostraram que os valores obtidos por APPI foram mais consistentes com a literatura comparado com o LDI. Os parâmetros de solubilidade obtidos pelos dados de APPI (valores entre 20 e 23 MPa^{0,5}) apresentaram um deslocamento para maiores valores quando comparado com os valores obtidos por testes de perfil de solubilidade, contudo, os resultados de APPI se mostraram mais próximos dos valores dos testes de perfil de solubilidade quanto mais solúvel a fração, sendo este comportamento atribuído a ionização preferencial de moléculas mais aromáticas da amostra pelo APPI.⁵⁴

Em outro trabalho, Rogel e Witt (2016)²² utilizaram os dados composicionais de APPI FT-ICR MS obtidos das análises de frações de asfaltenos obtidos da extração com uma série de solventes para predizer propriedades físicas das amostras. Tais frações foram nomeadas: maltenos (solúveis em heptano); fração 1 (solúvel em 15:85 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -heptano); fração 2 (solúvel em 30:70 $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -heptano) e fração 3 (solúvel CH_2Cl_2). Nesse estudo, através do gráfico de distribuição de DBE para a classe de hidrocarbonetos (HC) em função das frações solúveis (**Figura 7 a**), observou-se que as frações menos solúveis apresentaram um deslocamento para maiores valores de DBE (maltenos → fração 1). Notou-se também que a distribuição de classes se torna mais estreita (maltenos → fração 3) quando a solubilidade em hidrocarbonetos diminui. Por meio do gráfico de distribuição do NC (**Figura 7 b**) foi observado um aumento na distribuição de número de carbonos para a classe HC quando as frações se tornam menos solúveis (maltenos → fração 3). Resultados similares foram

observados para as outras classes. Verificou-se que os valores médios calculados da razão H/C, da densidade e do M_w para as frações solúveis apresentaram valores muito similares aos valores obtidos por outras técnicas, assim esse resultado mostra que os dados de APPI fornecem acesso a um grande número de moléculas de asfaltenos que podem ser usadas para prever propriedades dos asfaltenos.²²

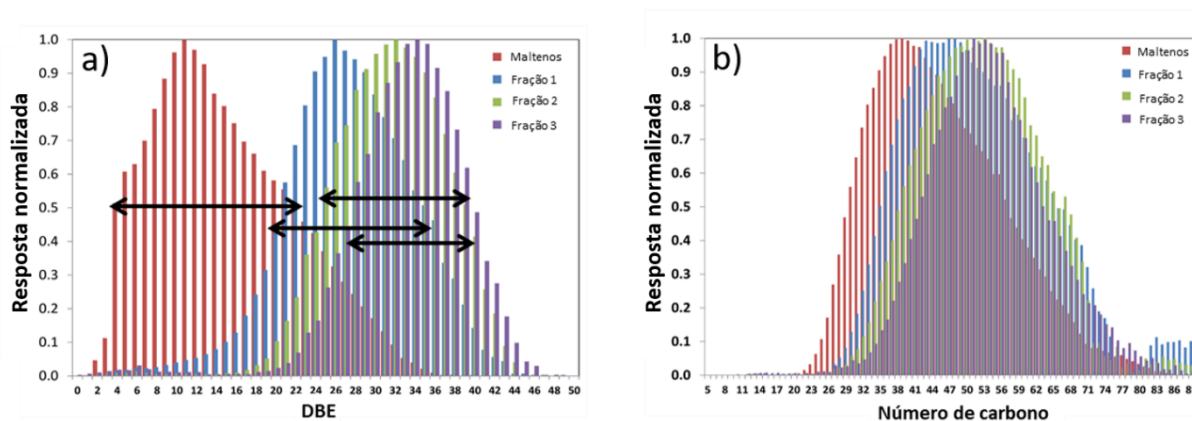


Figura 7. Distribuições para a classe HC em função das frações solúveis: (a) distribuição DBE e (b) distribuição do número de carbonos. Adaptado de Rogel e Witt (2016)²²

Capítulo 2. ASFALTENOS

2.1. Introdução

A palavra asfaleno foi previamente definida pelo pesquisador Boussingault em 1837 após estudar betumes em um processo de separação por destilação, ao qual nomeou os constituintes insolúveis em éter como “asfaltenos”, devido sua semelhança ao asfalto original, e os constituintes oleosos voláteis, solúveis em éter foram nomeados de petrolenos, dando a cada betume um grau de fluidez diferente pois observou que esses dois constituintes do betume variavam continuamente de fonte para fonte.^{58,59}

Um dos primeiros estudos de caracterização dos asfaltenos foi o de Marcusson (1931), que avaliou o comportamento de asfaltenos obtidos a partir do petróleo e do carvão ao cobri-los com éter e passando ácido clorídrico gasoso através da solução, sendo observado uma absorção semelhante do ácido clorídrico gasoso pelos dois materiais.^{58,59} No entanto, esta similaridade foi considerada equivocada por outros pesquisadores um século depois,^{59,60} que afirmaram que a semelhança entre esses dois materiais era somente quanto a definição do procedimento de separação, não havendo qualquer similitude na composição e no comportamento físico deles.^{59,60}

Outro trabalho pioneiro na caracterização dos asfaltenos foi o de Nellensteyn (1933), que descreveu um método de separação para os asfaltenos a partir do petróleo se baseando na solubilidade dessas espécies em tetracloreto de carbono. Os resultados sugeriram que os asfaltenos formavam um sistema coloidal, cujos hidrocarbonetos de alta massa molecular são adsorvidos na superfície de hidrocarbonetos de baixa massa molecular.^{58,59} O estudo de Nellensteyn deu origem a métodos mais modernos de precipitação de asfaltenos onde solventes como heptano e pentano são utilizados, os quais são aplicados até os dias atuais.⁵⁸

O estudo de Nellensteyn foi um marco nos estudos dos asfaltenos, dando início à primeira era de pesquisa dos mesmos, de 1933 a 1945. Essa era foi bidirecional, com estudos voltados as propriedades fundamentais das moléculas dos asfaltenos, como peso molecular, estrutura e outras características relacionadas a ele, sem a preocupação de relacionar suas propriedades com as operações de campo. Por outro lado, os engenheiros de campo buscavam investigar qual o impacto dessas espécies na produção, transporte e refino do petróleo.⁵⁸

Após o primeiro conceito criado por Nellensteyn, os pesquisadores Pfeiffer e Saal, em 1940,⁶¹ validaram o conceito coloidal ao descrever os asfaltenos como micelas, onde o núcleo seria composto por partículas de forte caráter aromático e maior massa molecular, circundadas por constituintes de menor caráter aromático e menor massa molecular, como pode ser observado no esquema para as micelas dos asfaltenos proposto pelos autores Pfeiffer e Saal (**Figura 8**).⁶¹

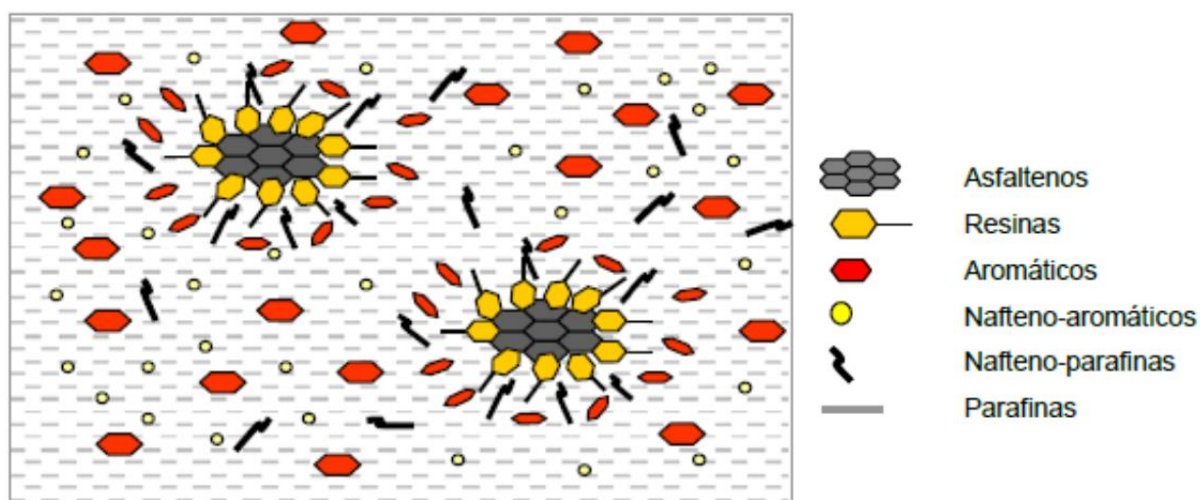


Figura 8. Esquema para as micelas dos asfaltenos proposto pelos autores Pfeiffer e Saal. Figura extraída de Carvalho (2016).⁶²

Posteriormente, Yen em 1967, baseado nos modelos de Nellensteyn e de Pfeiffer e Saal, sugeriu um modelo hierárquico para a estrutura dos asfaltenos, onde as micelas de asfaltenos, que seriam sistemas de anéis aromáticos fundidos, formavam agregados quando a concentração fosse suficientemente alta. Este modelo foi denominado Modelo Yen,^{63,64} sendo mais tarde confirmado por outros pesquisadores.^{65,66}

A segunda era dos asfaltenos iniciou-se por volta de 1965, com o avanço tecnológico. Assim essa era foi marcada pelo uso de técnicas microscópicas, sendo o trabalho de Dwiggins considerado o pioneiro.⁵⁸ Em seu estudo, Dwiggins investigou o sistema coloidal do petróleo utilizando a técnica de dispersão de raios-X a baixo ângulo, e comparou seus resultados com os de outros estudos que utilizaram ultracentrífuga. Ele conclui que os coloides eram polidispersos, não eram afetados por temperaturas altas, mas seu tamanho poderia ser alterado drasticamente por alguns solventes.⁶⁷

Após séculos de estudos, o asfalteno é considerado a fração menos solúvel em hidrocarbonetos, a mais pesada e mais polar do óleo bruto,^{68,69} podendo ser obtida a partir do fracionamento do petróleo com solventes alifáticos, tais como *n*-heptano e *n*-pentano.⁷⁰ Em termos operacionais, é definida pelas suas características de solubilidade, sendo considerada a fração do óleo bruto insolúvel em solventes alifáticos e solúvel em solventes aromáticos, tais como benzeno e tolueno.^{18,71}

Sua composição elementar, que avalia de forma geral a natureza dos asfaltenos, colaborando na determinação de sua estrutura molecular, já foi vastamente estudada e é bem definida na literatura (**quadro 4**). No entanto, o conteúdo de heteroátomos pode variar, influenciado pelas variações locais e regionais das formações geológicas próximas.^{70,72,73} Essa variação é observada principalmente quanto a proporção de oxigênio e enxofre.

Quadro 4. Composição elementar média dos asfaltenos.

Elementos	Porcentagem (%)
Carbonos (C)	85 ± 3
Hidrogênio (H)	10,5 ± 1
Nitrogênio (N)	0,5 ± 3
Oxigênio (O)	0,3 ± 5
Enxofre (S)	0,3 ± 10
Razão C:H	1,0 a 1,5

Fonte: Extraído de Speight, J.G. (2007)⁷⁰

O M_w , propriedade fundamental de qualquer composto químico, tem um impacto direto na estrutura e nas propriedades físicas dos asfaltenos, como solubilidade, densidade, comportamento de fase, entre outros,¹⁹ também pode sofrer variações conforme a origem do óleo bruto, podendo variar numa faixa de 500 a 1000 Da.⁶⁹ Porém há um consenso geral de que o M_w apresenta valores menores que 1000 Da, sendo o valor mais aceito na literatura de 750 Da.^{19,74}

No entanto, ainda há controvérsias quanto ao valor do M_w atribuído aos asfaltenos. Valores na literatura diferem de uma ordem de 10 em magnitude,^{18,19} sendo

a forma com que as unidades químicas estão interligadas um dos maiores questionamentos. O debate quanto aos valores de M_w levanta a questão sobre a estrutura dos asfaltenos, pois essa propriedade é dependente do M_w .^{18,19}

Na literatura são propostos dois modelos estruturais moleculares, ilha ou continental e o arquipélago (**Figura 9**). O primeiro, consiste em um único PAH, de 4 a 10 anéis fundidos com cadeias alifáticas ligadas a ele, onde a agregação dessas moléculas ocorre principalmente por interações de empilhamento π - π . O modelo arquipélago, consiste em pequenos anéis fundidos de dois a três PAHs, ligados entre si por cadeias alifáticas ou naftênicas, e supõe que a agregação seja resultado de diversas forças intermoleculares estabilizadoras, como ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e interações ácido-base, além de empilhamento π - π , entre outros.^{69,71,73,75-77}

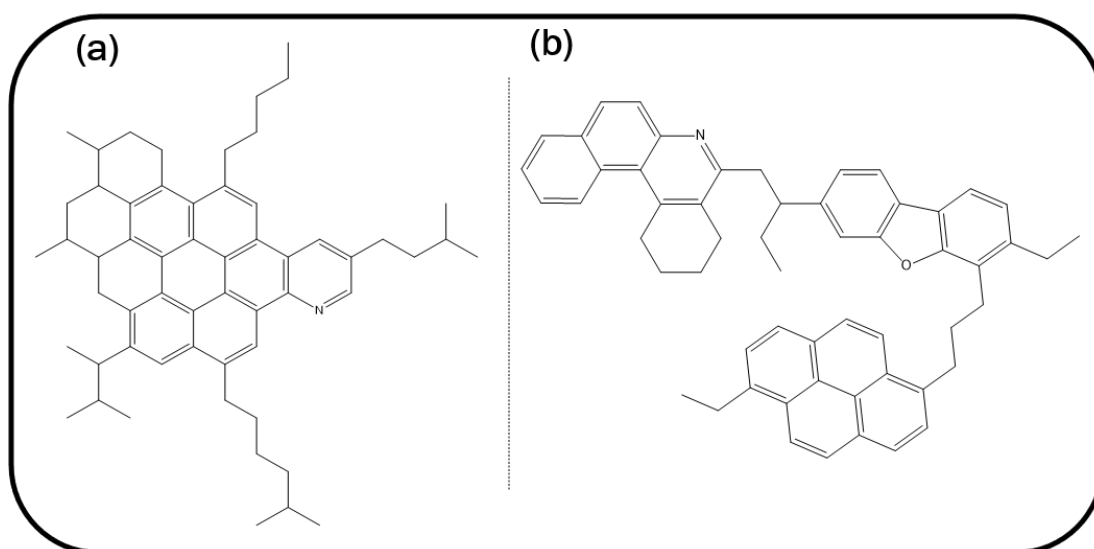


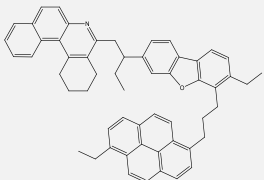
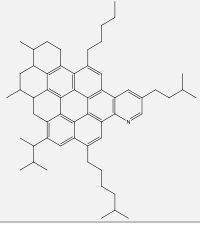
Figura 9. Modelos estruturais moleculares propostos para os asfaltenos na literatura: (a) modelo Continental ou Ilha e (b) modelo Arquipélago.

Dados os valores reportados de M_w , os modelos propostos e as diferentes propriedades físicas e químicas observadas, o modelo mais aceito na literatura é o continental, sendo sustentado por vários métodos físicos e analíticos.^{69,75,76} Por FD, Groenzin e Mullins (2007)¹⁹ mostraram que a estrutura dos asfaltenos possuem somente um grupo cromóforo, o que seria consistente com um menor M_w , não sendo coerente com o modelo arquipélago, que teria uma grande estrutura polimérica. Pela absorção eletrônica observou-se que o sistema de 2 a 3 PAHs (modelo arquipélago)

seria incolor, no entanto, seria incoerente concordar com isso, pois asfaltenos possuem uma cor intensa. Outro ponto seria à propriedade de adesão dos asfaltenos, atribuída a uma grande área estrutural capaz de manter uma ligação mais forte com a superfície, no qual o modelo arquipélago é contestado novamente por ser um sistema de pequenos anéis aromáticos não possuindo assim uma forte adesão superficial.¹⁹

No entanto, para alguns autores,^{77,78} certas propriedades dos asfaltenos, tais como agregação heterogênea e a composição molecular de produtos da pirólise, não são coerentes com o modelo continental, assim, existe a hipótese dessas estruturas coexistirem nos asfaltenos, onde as propriedades físico-químicas dos asfaltenos, inconsistentes com base no modelo continental, são atribuídas a presença de estruturas do tipo arquipélago.^{21,71,79} No **quadro 5** observa-se os diferentes grupos de pesquisas que são favoráveis aos diferentes modelos estruturais propostos na literatura. Em relação ao tamanho dessas estruturas, a literatura sustenta a ideia de que a estrutura típica dos asfaltenos contenha de 4 a 10 anéis aromáticos.^{18,63}

Quadro 5. Relação de referências na literatura que defendem a existência de diferentes modelos estruturais para os asfaltenos.

MODELO	REFERÊNCIA
Arquipélago 	Gray (2003) ⁸⁰ Strausz <i>et al.</i> (2008) ⁷⁸ Ruger <i>et al.</i> (2018) ²⁰
Continental 	Mullins (2010) ⁶⁴ Badre <i>et al.</i> (2006) ¹⁸ Sabbah <i>et al.</i> (2018) ⁷³
Arquipélago e Continental	Podgorski <i>et al.</i> (2013) ⁸¹ Schuler <i>et al.</i> (2017) ⁷⁹ Chacón-Patino <i>et al.</i> (2018) ^{Erro! Indicador não definido.}

Fonte: Pinto, F. E. (2019)

2.1.1. Parâmetro de solubilidade

O conceito de parâmetro de solubilidade (δ) foi inicialmente desenvolvido por Scatchard e posteriormente ampliado por Hildebrand e Scott. Originalmente sendo desenvolvido para aplicações no estado líquido.^{82,83} O δ associado a teoria adequada pode fornecer por exemplo, estimativas das propriedades termodinâmicas de soluções e características de solubilidade de sistemas.⁸⁴

O δ de um líquido é definido como sendo a raiz quadrada da densidade de energia coesiva (CED), a qual é definida como a razão entre a energia de vaporização e o volume molar, estando ambas na mesma temperatura (**eq. 5**).⁸⁴

$$\delta_t = CED^{1/2} = \frac{\Delta E_v^{1/2}}{V} \quad (5)$$

onde ΔE_v é a energia de vaporização e V é o volume molar. A ΔE_v pode ser calculada conforme a **eq. 6**:

$$\Delta E_v = \Delta H_v - RT \quad (6)$$

onde ΔH_v é o calor de vaporização, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. Baseados na **eq. 6**, o parâmetro de solubilidade pode ser reescrito conforme a **eq. 7**.^{83,84}

$$\delta = \frac{\Delta H_v - RT^{1/2}}{V} \quad (7)$$

Assim, para determinar o δ de um líquido requer somente saber a energia de vaporização e o volume molar do líquido. No entanto, para materiais sólidos, o conceito de parâmetro de solubilidade, cujo estado de referência é uma substância líquida, não pode ser aplicado diretamente sendo necessário utilizar um líquido sub-resfriado hipotético abaixo do ponto de fusão da substância como referência.^{82,85,86} Com a contribuição de outros pesquisadores essa limitação foi superada através do desenvolvimento de métodos para determinar o δ de sólidos.⁸²

Um desses métodos se baseia nos valores de densidade, que é uma propriedade física intimamente relacionada com a solubilidade, pois a partir dela pode-

se determinar experimentalmente por exemplo, a tensão interfacial e viscosidade.⁸⁷ O cálculo da densidade é baseado na correlação estabelecida entre os asfaltenos e suas frações solúveis, sendo possível prever as densidades dos asfaltenos com um erro de 0,7 %.⁵⁴ Assim, a densidade média para cada classe pode ser calculada através da determinação da densidade (ρ) para cada molécula de acordo com a **eq. 8**:^{54,88}

$$\rho = -0,064H + 1,6793 \quad (8)$$

onde H representa o conteúdo de nitrogênio. Uma correção de densidades sólidas deve ser realizada aplicando a **eq. 9** devido ao fato de a referência para o δ estar no estado líquido, sendo necessário aplicar uma relação entre a densidade do sólido e a densidade de um líquido hipotético como referência no ponto triplo:⁸⁹

$$\rho_s/\rho_L = 1,17 \quad (9)$$

Outra propriedade importante dos óleos é o índice de refração, que nos dá informações a respeito das interações intermoleculares em um sistema. A *one-third rule* (regra do um terço), relaciona o índice de refração com a densidade, a qual mostra que o índice de refração, dividido pela densidade é uma constante aproximadamente igual a um terço para diversas substâncias, recebendo o nome de *one-third rule* para lembrar esse valor aproximado para esta relação.⁸⁷

O parâmetro de solubilidade então pode ser calculado a partir da *one third rule*, que correlaciona densidade com o parâmetro de solubilidade para moléculas de hidrocarbonetos (**eq. 10**).

$$\delta = 17,347\rho + 2,904 \quad (10)$$

Onde δ é o parâmetro de solubilidade (MPa^{0,5}) e ρ é a densidade (g/cm³), sendo essa equação útil para a determinação do δ para sistemas complexos, como os asfaltenos, bem como é importante para determinar a estabilidade dos asfaltenos, prevendo ou minimizando os processos de precipitação descrito pelo comportamento de fase. Na literatura, valores de parâmetro de solubilidade na faixa de 17 a 23 MPa^{0,5} são descritos para asfaltenos.^{89,90}

2.1.2. Fracionamento

Devido à sua inerente complexidade, a análise de asfaltenos é uma tarefa difícil, sendo necessário a aplicação de métodos de fracionamento e separação dessa matriz em subfrações, com o objetivo de facilitar a análise destas complexas espécies moleculares,⁹¹ pois suas subfrações tornam-se mais uniformes, em termos de composição e propriedades físico-químicas.⁹² De um modo geral, estes métodos usam amostras de asfaltenos anteriormente precipitado a partir do contato do petróleo bruto com alcanos,⁹² fracionados com uma combinação de diferentes solventes em diferentes volumes.^{89,93} Seu fracionamento pode basear-se também nas propriedades de adsorção dos mesmos em diferentes superfícies (minerais e metálicas).⁹⁴

Vários exemplos de fracionamento de asfaltenos são descritos na literatura. Em 1998, Tojima *et al.*⁹⁵ desenvolveram um método de fracionamento utilizando extração líquido-líquido em heptano:tolueno (35:65, 25:75, 18:82 v/v) em condições de refluxo e foram capazes de recuperar quatro frações de asfalto (A, B, C, D) por ultracentrifugação, as quais foram caracterizadas pela razão H/C, aromaticidade de carbono por RMN de ¹H, M_w e por osmometria de pressão de vapor (VPO). A fração 'A', menos solúvel, foi classificada como a mais pesada, baixa razão H/C, e a mais aromática em comparação com as outras frações (B, C e D), que foram classificadas em mais leves.⁹⁵

Seguindo o método desenvolvido por Tojima *et al.* (1998),⁹⁵ Okhotnikova *et al.* (2011)⁹⁶ derivaram cinco subfrações de asfaltenos. No entanto, estudaram apenas aquelas que precipitaram em adição mínimas e máximas de agente precipitante (65% e 90 %, respectivamente). Essas frações foram caracterizadas por espectroscopia de ressonância paramagnética de elétrons, análise térmica, análises calorimétricas e microscopia de força atômica. Os resultados das análises exibiram o mesmo comportamento descrito por Tojima *et al.* (1998),⁹⁵ onde a primeira subfração precipitada apresentou a maior distribuição de M_w e elevada aromaticidade. No entanto, a última apresentou comportamento exatamente oposto a primeira, sendo denominada de subfração de menor M_w.⁹⁶

Trejo *et al.* (2004)⁹⁷ também empregou essa mesma técnica, observando o mesmo comportamento nas primeiras e subsequentes subfrações, como descrito nos trabalhos previamente citados.^{95,96} Em tal estudo, as amostras foram caracterizados

por análise elementar, absorção atômica, análises de VPO e RMN. Em outro estudo de Trejo e Ancheyta (2007),⁹⁸ a mistura de solvente binário também foi aplicada para fracionar o petróleo bruto Maya hidratado, sendo as subfrações caracterizadas por análise elementar, absorção atômica e espectrometria de massas por dessorção/ionização a laser auxiliada por matriz (MALDI-MS). Os resultados mostraram que as subfrações exibiram as mesmas características citadas em estudos anteriores,⁹⁵⁻⁹⁷ onde a primeira subfração obtida apresentou a menor razão H/C, indicando a presença de mais compostos aromáticos.⁹⁸

Em 2007, Fossen *et al.*⁹⁹ isolaram subfrações de asfaltenos diretamente do óleo bruto precipitando-as sucessivamente com uma crescente razão de *n*-pentano em relação ao petróleo bruto. Foram precipitadas quatro subfrações (3:1; 10:1, 15:1, 20:1 % v/v de *n*-pentano:petróleo bruto), as quais foram caracterizadas por NIR e estudos de tensão interfacial. Sendo concluído que a subfração 3:1 apresentou-se menos solúvel e a subfração de 15:1 a mais solúvel. Em relação à tensão interfacial a subfração 10:1 exibiu atividade interfacial mais elevada do que as demais subfrações.

Em 2013, Petrova *et al.*⁹² propuseram um esquema de fracionamento onde um concentrado resina-asfaltenos foi precipitado a partir de resíduo de óleo misturado a acetona em uma proporção de 3:1 % v/v (acetona:resíduo). Posteriormente, duas frações (concentrado resina-asfaltenos e óleo desasfaltado) foram isoladas com *n*-heptano (1:40 v/v *n*-heptano:resíduo). Em seguida, quatro subfrações de asfaltenos foram obtidas através de um sistema de refluxo equipado com uma mistura de resíduo:*n*-heptano:tolueno (1:85:1 v/v), e analisadas por FT-IR, MALDI-MS, e espectrofotometria de UV. Os resultados mostraram que as subfrações se diferenciaram principalmente quanto ao grau de aromaticidade e a distribuição do M_w .⁹²

Em recente trabalho, Subramanian *et al.* (2016)⁹⁴ propuseram um método de fracionamento para os asfaltenos com base em sua adsorção em carbonato de cálcio (CaCO_3). Foram obtidas três subfrações: asfaltenos não-adsorvido (Bulk), asfaltenos adsorvido e asfaltenos irreversivelmente adsorvido. Técnicas de espectrometria de UV, análise elementar e FT-IR foram utilizadas para caracterizar essas subfrações e os resultados indicaram que as amostras exibiram absorbância diferentes na banda de 1700 cm^{-1} , correspondendo à presença do grupo carbonila, ácido carboxílico ou

grupos derivados, as quais estavam mais concentradas na fração asfaltenos irreversivelmente adsorvido.

2.2. Problemática

As reservas de óleos convencionais vêm sofrendo um declínio na natureza devido à extensa produção que sofrem, assim, a exploração de óleo pesado vem aumentando. Esses óleos são caracterizados por proporções elevadas de asfaltenos, composto que está associado a diversos problemas na indústria do petróleo, altas concentrações de enxofre, nitrogênio, acidez e alta viscosidade.⁴¹

Os primeiros relatos de problemas relacionados aos asfaltenos na indústria petrolífera ocorreram com o desenvolvimento de técnicas de craqueamento térmico, a partir de 1961, o qual devido a alterações de temperatura e pressão que ocorrem no processo, ocasionam a precipitação dos asfaltenos, dificultando o armazenamento, transporte e propriedades de queima dos combustíveis. Desde então, vem sendo associado a tais problemas, o qual tornou-se ainda mais problemático com o aumento do processamento de petróleos mais pesados.¹⁰⁰

Os asfaltenos tem uma tendência natural a flocular, agregar, precipitar e se depositar em diferentes tipos de superfícies,⁷² tendo um impacto negativo em várias etapas da operação petrolífera, tais como produção, transporte, refino entre outros.^{58,101} Sua floculação gera agregados que precipitam e se depositam, causando a obstrução dos poros das rochas de formação, válvulas, bombas e em etapas do processo de refino, transporte e estocagem.¹⁰²

Apesar de muitos desses problemas ainda não serem totalmente explicados ou compreendidos, os asfaltenos estão relacionados com o aumento da viscosidade do óleo, dificultando o transporte e processamento. É uma molécula resistente ao craqueamento, sendo associada a diminuição do rendimento dos produtos destilados do petróleo. De difícil degradação, devido a presença de elementos metálicos em suas moléculas, tornam-se um grande problema para a gestão de resíduos de petróleo.

Devido aos problemas acima citados, a indústria busca uma melhor compreensão da composição do óleo e comportamento dos asfaltenos, através da prevenção de deposição de asfaltenos, com o intuito de aprimorar o processo de

produção. Diante do exposto, é importante desvendar a estrutura molecular dos asfaltenos, seus agregados e o mecanismo de formação dos mesmos. Assim, o estudo desses compostos é de suma importância na otimização da produção e transporte de óleos que possuem proporções elevadas de asfaltenos.

2.3. Objetivos

- Caracterizar por ESI(±)FT-ICR MS uma amostra de asfaltenos bruto e seis subfrações obtidas a partir desses asfaltenos original;
- A partir dos dados gerados por ESI(±)FT-ICR MS prever os parâmetros de solubilidade das amostras;
- Correlacionar os resultados gerados por ESI(±)FT-ICR MS com os parâmetros de solubilidade.

2.4. Metodologia

2.4.1. Reagentes

Metanol (99,9 %, MeOH), trifluoroacetato de sódio (98 %, NaTFA), ácido fórmico (99 %, HCOOH) e hidróxido de amônio (98 %, NH₄OH) todos da marca Sigma-Aldrich Chemicals (St. Louis, MO, USA), diclorometano (99,9%, CH₂Cl₂) foi adquirido da Merck® (Darmstadt, Alemanha) e tolueno (98 %) da marca Vetec® Química Fina Ltda (Rio de Janeiro-Brasil) foram os reagentes empregados nas análises de ESI(±)FT-ICR MS e utilizados como recebidos, sem qualquer purificação adicional.

2.4.2. Amostras

Neste estudo, sete amostras de asfaltenos foram caracterizadas, as quais foram fornecidas pelo laboratório Ugelstad da Universidade de Ciência e Tecnologia da Noruega (Norwegian University of Science and Technology, NTNU). O petróleo bruto do qual os asfaltenos foram extraídos é originado da Norwegian Continental Shelf. As amostras foram nomeadas de: asfaltenos bruto, o qual deu origem as subfrações 3,5V, 3,5-6V, 6-40V, subfracionadas por precipitação parcial em função de volumes de *n*-hexano; e as subfrações asfaltenos não-adsorvida, adsorvida e irreversivelmente adsorvida, obtidas através de um método de fracionamento por

adsorção em CaCO_3 . As metodologias de extração e fracionamento dos asfaltenos foram realizadas pelo laboratório Ugelstad da NTNU e a descrição detalhada desses métodos podem ser encontradas em Subramanian *et al.* (2016)⁹⁴ e Subramanian *et al.* (2017)¹³. Informações sobre a análise elementar dos asfaltenos bruto e subfrações foram cedidas pelo laboratório Ugelstad e podem ser visualizados no **quadro 6**.

Quadro 6. Análise elementar dos asfaltenos bruto e subfrações obtidas do fracionamento em *n*-hexano e em CaCO₃.

Elementos	Subfrações						
	Asfaltenos bruto	3,5V	3,5-6V	6-40V	Não- adsorvida	Adsorvida	Irreversivelmente adsorvida
C (% m/m)	85,6	82,3	86,1	86,2	85,7	84,3	83,2
H (% m/m)	8,17	7,95	8,21	8,16	8,12	8,00	8,30
N (% m/m)	1,32	1,27	1,36	1,35	1,20	1,40	1,35
O (% m/m)	1,85	2,84	1,73	1,79	2,33	3,27	4,22
S (% m/m)	1,96	2,09	2,13	2,12	1,91	2,28	2,14
Total	98,90	96,45	99,53	99,62	99,26	99,25	99,41
Razão C/H	0,873	0,863	0,874	0,880	0,880	0,878	0,837
Rendimento (% massa)	-	27,4±0,8	32,3±0,9	40,3±1,2	51,2±0,5	29,9±1,4	17,1±0,6

Fonte: Extraído de Subramanian *et al.* (2016)⁹⁴; Subramanian *et al.* (2017)¹³

2.4.3. Análises por ESI(±)FT-ICR MS

As análises de FT-ICR MS foram realizadas em um equipamento híbrido de 9,4 T Q-FT-ICR MS (Solarix, Bruker Daltonics Bremen, Alemanha) equipado com uma fonte ESI comercialmente disponível (Bruker Daltonics) calibrada para operar em uma faixa de m/z 200–1200. Espectros de massa foram adquiridos utilizando o modo de ionização positivo (+) e negativo (-) para o ESI.

Cada espectro foi adquirido com acumulação de 200 varreduras com um domínio de tempo de 4M (*mega-point*). Todos os espectros de massa foram calibrados externamente usando uma solução de NaTFA de concentração $0,05 \text{ mg mL}^{-1}$ (m/z de 200 a 1200) e posteriormente foram internamente recalibrados no software DataAnalysis 4.0 (Bruker Daltonics) utilizando um conjunto de compostos alquilados homólogos mais abundantes para cada amostra. Um poder de resolução, $m/\Delta m_{50\%} = 465,000\text{--}610,000$ (o qual $\Delta m_{50\%}$ é a largura total do sinal na metade de sua altura máxima no m/z 400) e precisão de massa $< 1 \text{ ppm}$ forneceu as atribuições de fórmulas moleculares inequívocas para todos os íons moleculares.

2.4.3.1. Preparo dos asfaltenos para as análises por ESI(±)FT-ICR MS

Para as análises no modo ESI(+), as amostras foram diluídas a uma concentração de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ em uma solução de tolueno/metanol 50:50 (v/v) contendo 0,1 % v/v de HCOOH. As condições da fonte ESI(+) foram as seguintes: pressão do gás nebulizador de 1,4 bar, tensão capilar de -3,5 kV, temperatura do capilar de transferência de 250 °C, skimmer de 60 V e tensão de colisão de -55 V. Os íons foram acumulados na célula de colisão hexapolar com tempo de 0,1 s, seguido de transporte para a célula ICR através do sistema de guia de íons multipolar.

Para o modo ESI(-) uma metodologia diferente de diluição foi empregada devido a fácil precipitação dos asfaltenos (**Figura 10**) ao entrar em contato com a base e os solventes comumente usados. Assim, os asfaltenos e suas subfrações foram preparadas baseadas no estudo de Molnár-Guricza e Schrader (2015),⁴¹ com modificações. Dissolveu-se 1 mg da amostra em 2 mL de diclorometano, o qual foi sequencialmente diluído em uma solução de diclorometano/metanol (50:50 v/v) contendo 0,05 % v/v de NH_4OH , resultando em uma solução de concentração final de $0,25 \text{ mg mL}^{-1}$. As condições da fonte ESI(-) foram as seguintes: pressão do gás

nebulizador de 1,3 bar, voltagem do capilar de 3,2 kV, temperatura do capilar de transferência de 200 °C, skimmer de -30 V e tensão de colisão de 30 V. Os íons foram acumulados na célula de colisão hexapolar com tempo de 0,1 s seguido de transporte para a célula ICR através do sistema de guia de íons multipolar.

Para garantir a solubilidade de todas as amostras, a solução resultante foi sonicada por 5 minutos, e depois injetada por infusão direta a uma vazão de 10 $\mu\text{L min}^{-1}$ no ESI.

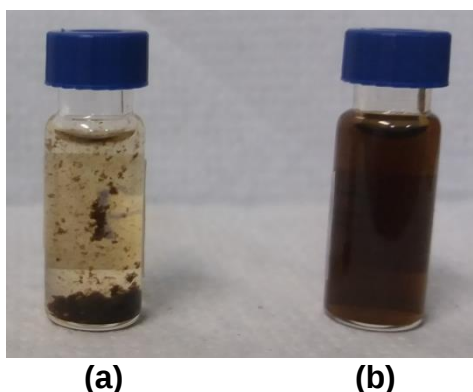


Figura 10. Amostras de asfaltenos adicionado de 0,1 % v/v de NH_4OH (a) e 0,05 % v/v de NH_4OH (b).

2.4.3.2. *Processamento dos dados por ESI(±) FT-ICR MS*

Os espectros de massa foram adquiridos e processados usando um algoritmo personalizado desenvolvido especificamente para processamento de dados de petróleo, Software Composer® (Sierra Analytics, Modesto, CA, EUA). O software DataAnalysis 4.0 (Bruker Daltonics) foi utilizado para a obtenção das imagens dos espectros. A composição elementar dos compostos foi determinada medindo os valores m/z , e o M_w obtido com base no valor centroide do perfil gaussiano. Gráficos com a distribuição dos compostos contendo heteroátomos e gráficos de distribuição de DBE foram construídos no Microsoft Excel®. Gráficos de DBE versus o NC e diagramas de van Krevelen foram construídos pelo Software Composer®. Tais gráficos foram criados para melhor visualização e interpretação dos dados. O grau de insaturação de cada molécula pode ser determinado diretamente do seu valor DBE de acordo com a **eq. 11**:

$$DBE = C - H / 2 + N / 2 + 1 \quad (11)$$

onde C, H e N são os números de átomos de carbono, hidrogênio e nitrogênio, respectivamente, na fórmula molecular.

2.4.4. Determinação do parâmetro de solubilidade para os asfaltenos

Os parâmetros de solubilidade foram obtidos com base no trabalho de Rogel *et al.* (2015),⁸⁸ onde estes avaliaram as características dos asfaltenos, ligando a composição química à solubilidade e ao comportamento térmico. De acordo com o trabalho, os parâmetros de solubilidade foram calculados usando a *one-third rule* que correlaciona densidade com parâmetro de solubilidade para moléculas de hidrocarbonetos (eq. 8).¹⁰³

As figuras de δ , distribuição dos δ e DBE normalizados foram construídos no software OriginPro8.

2.5. Resultados e discussão

2.5.1. Análises por ESI(+) FT-ICR MS e determinação do parâmetro de solubilidade

Vários estudos mostram que a análise de FT-ICR MS discrimina o perfil químico dos asfaltenos, onde um aumento ou supressão das classes de compostos pode ocorrer dependendo do método de ionização aplicado.^{34,52,104,105} A fonte de ESI ioniza prontamente compostos polares contendo átomos de nitrogênio e oxigênio. Contudo, um desafio maior é ionizar componentes pouco polares ou não polares.^{34,105}

Na **Figura 11** observa-se os espectros de massa ESI(+) FT-ICR dos asfaltenos bruto e subfrações obtidas por fracionamento em diferentes volumes de *n*-hexano (**Figura 11** a-d) e por fracionamento em CaCO₃ (**Figura 11** e-h). Em geral, os espectros de massa de ESI(+) FT-ICR (**Figura 11**) exibiram perfis de *m/z* 200-900 com *M_w* centrado em aproximadamente 493 Da para os asfaltenos bruto (**Figura 11** a, e). O *M_w* das subfrações obtidas a partir do fracionamento em *n*-hexano (**Figura 11** b-d) é centrado em aproximadamente 534 Da (**11** b), 528 Da (**11** c) e 508 Da (**11** d) (3,5V, 3,5-6V, e 6-40V, respectivamente). Os espectros de massa das amostras obtidas do fracionamento em CaCO₃ (**Figura 11** f-h) apresentou *M_w* centrado a aproximadamente 508 Da (**11** f), 399 Da (**8** g) e 442 Da (**11** h) (subfração não-adsorvida, adsorvida e irreversivelmente adsorvida, respectivamente). Os valores de *M_w* obedecem a seguinte ordem para o fracionamento em *n*-hexano: subfração 3,5V > subfração 3,5-6V > subfração 6-40V (**Figura 11** b-d). Já o fracionamento em CaCO₃ (**Figura 11** f-h), diminuiu na seguinte ordem: subfração não-adsorvida > irreversivelmente adsorvida > adsorvida.

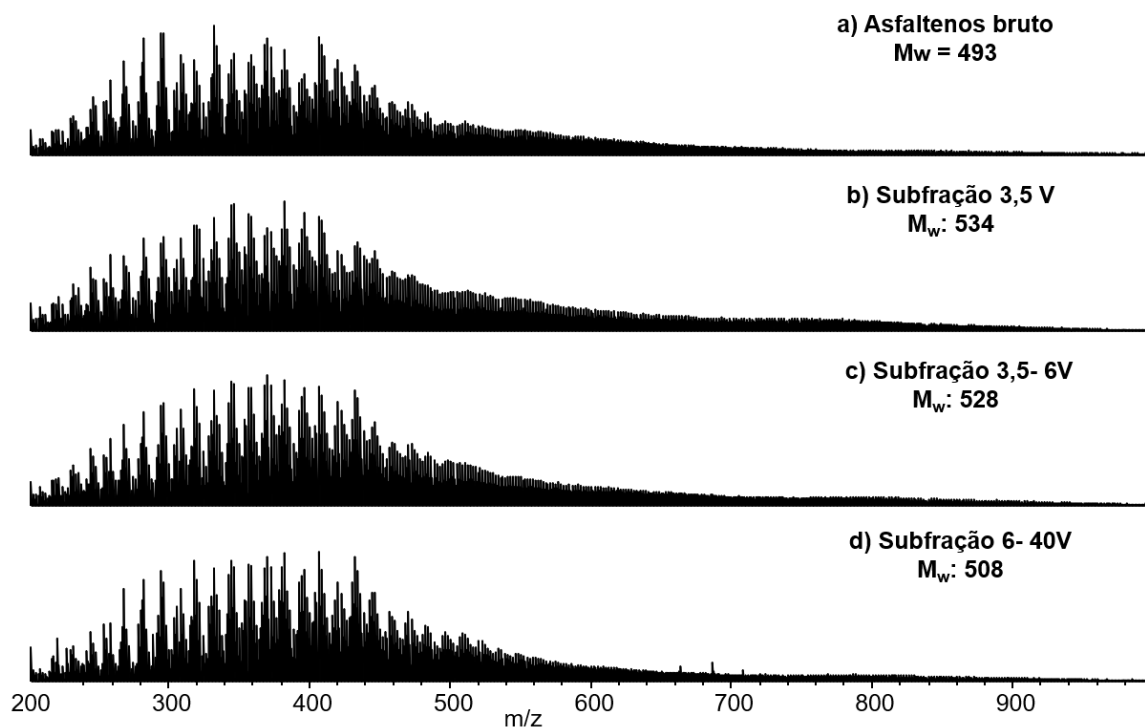
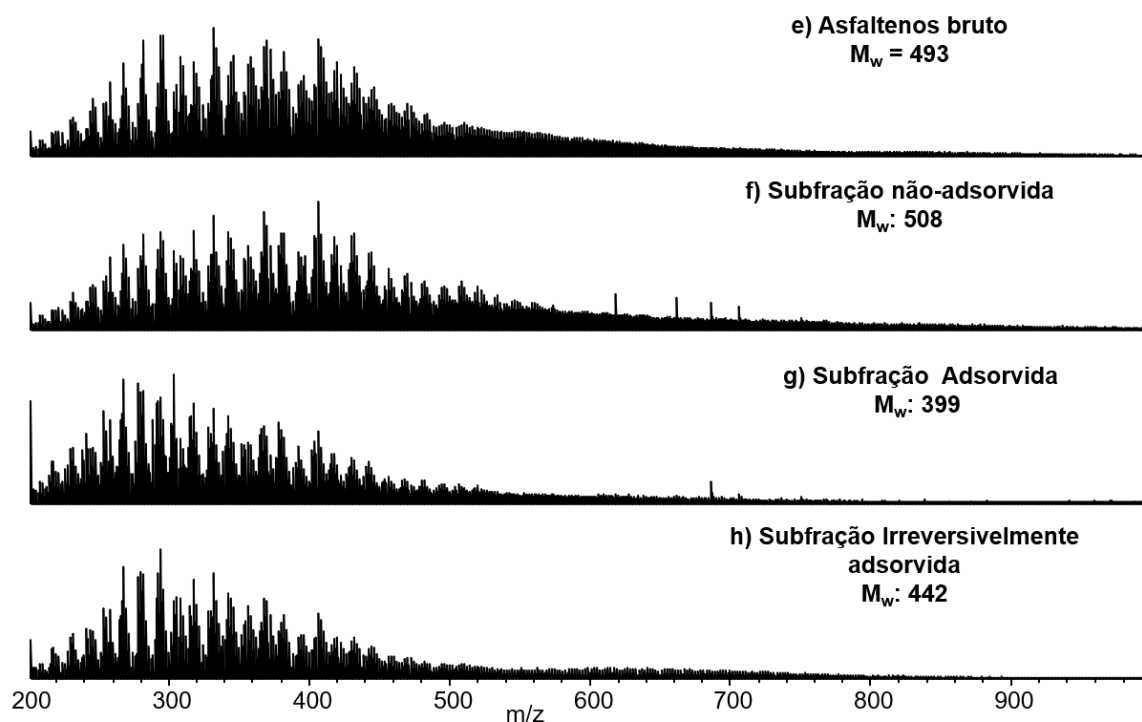
(I) Fracionamento em *n*-hexano**(II) Fracionamento em CaCO_3** 

Figura 11. Espectros de ESI(+)-FT-ICR dos asfaltenos bruto e subfrações obtidas por fracionamento em *n*-hexano (I) e em CaCO_3 (II).

A distribuição da classe de heteroátomos para os asfaltenos e subfrações podem ser visualizados na **Figura 12** a-b. A classe mais abundante detectada foi a classe N[H]^{*} seguindo as classes N₂ [H], NO [H] e HC [H]. A abundância relativa das classes de compostos apresentou uma pequena variação entre as amostras. Por exemplo, da subfração 3,5V à subfração 6–40V (**Figura 12** a), a classe N[H] diminuiu (80 % a 55 %), enquanto a classe N₂[H] aumentou (6 %-16 %). Um comportamento oposto é observado nas amostras obtidas pelo processo de adsorção (**Figura 12** b). Da subfração não-adsorvida à subfração irreversivelmente adsorvida, a classe N[H] aumentou (de 60 % para 67 %), enquanto a classe N₂[H] está diminuindo (de 26 % para 6 %). Um aumento da classe NO[H] foi observado em todas as amostras. Embora as subfrações 3,5V e irreversivelmente adsorvida apresentaram maiores porcentagem de oxigênio na análise elementar, esses compostos não foram ionizados no ESI(+), principalmente porque ESI(+) facilita a detecção de compostos básicos, suprimindo assim, a ionização de espécies menos básicas, como as classes O e O₂ e algumas classes mistas (NO e N₂O, etc.).^{106,107}

* CLASSE [H] é usado para designar classes de íons identificadas na forma protonada ou desprotonada.

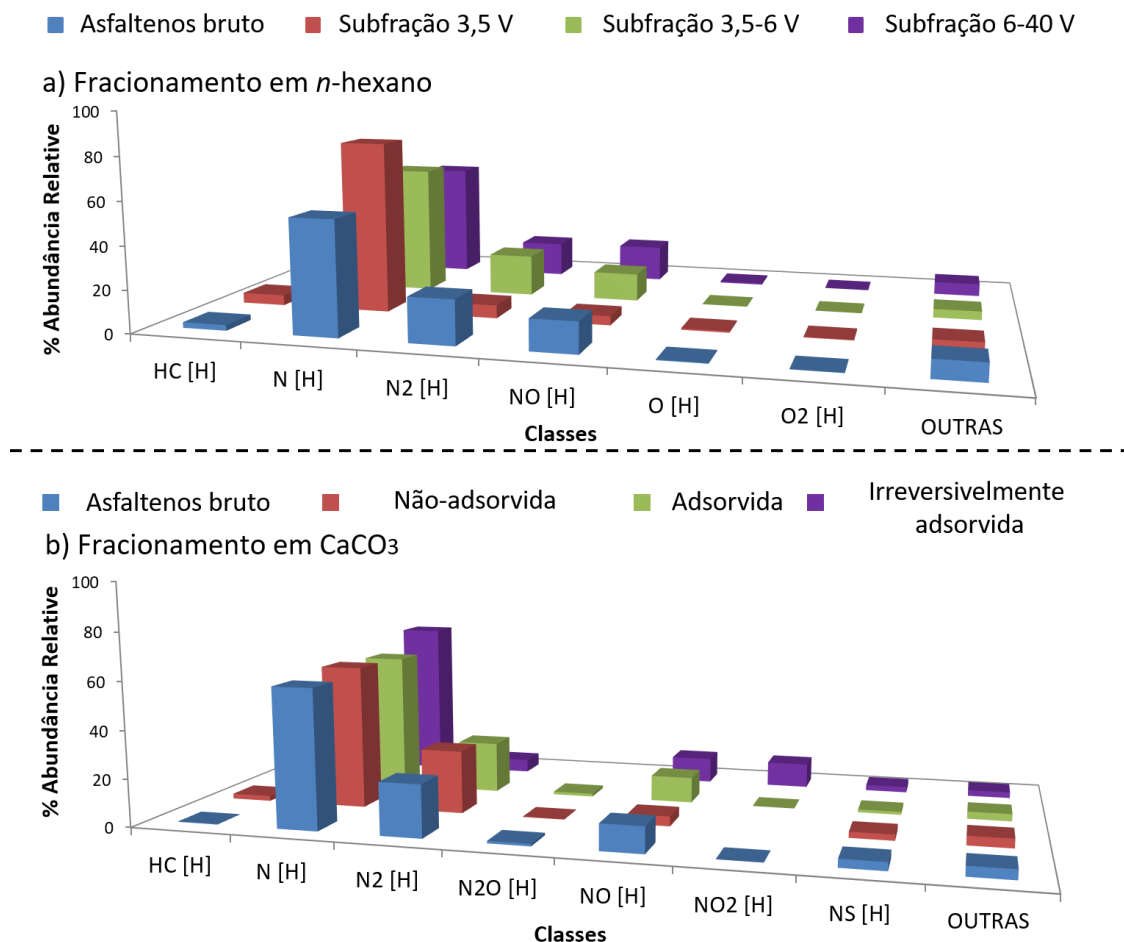


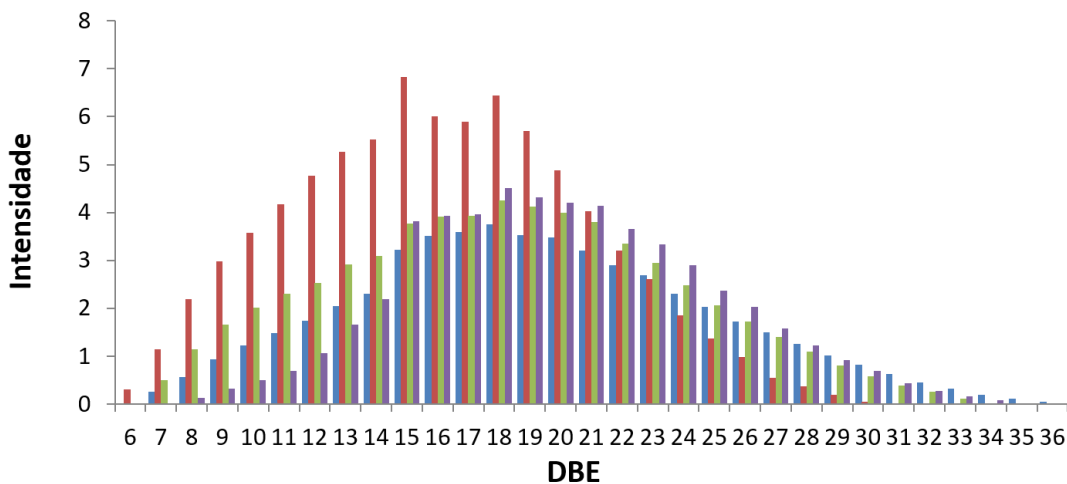
Figura 12. Distribuição de classe geradas a partir dos dados de ESI(+)-FT-ICR MS para os asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas por fracionamento em *n*-hexano (a) e fracionamento em CaCO₃ (b).

A **Figura 13** apresenta a distribuição da abundância relativa dos DBE das classes N[H], N₂[H] e NO[H] dos asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas pelo fracionamento em *n*-hexano. As subfrações 3,5–6V e 6–40V apresentaram um deslocamento para valores maiores de DBE para a classe N[H] (**Figura 13 a**) quando comparado com a 3,5V, exibindo uma distribuição DBE variando de 6 a 36, tendo DBE de abundância máxima centrado em 18. Tal deslocamento pode ser melhor visualizado quando os DBEs são normalizados, como mostra a **Figura 15**. Para as classes N₂[H] (**Figura 13 b**) e NO[H] (**Figura 13 c**), um comportamento similar é observado, no entanto, esse deslocamento do DBE é menor comparado com a classe N[H]. Dessa forma podemos inferir que essas duas subfrações apresentaram um perfil mais aromático do que a 3,5V, corroborando com os resultados apresentados no **quadro 6**, no qual menores valores da razão C/H foram relatados para a subfração 3,5V, podendo ser inferido que essa amostra apresenta um perfil menos aromático.

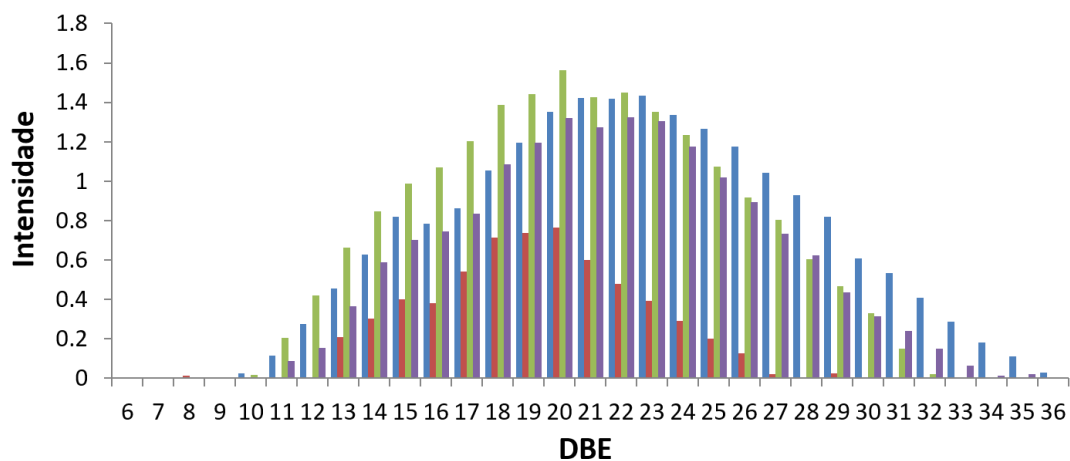
Fracionamento em *n*-hexano

■ Asfaltenos bruto ■ Subfração 3,5 V ■ Subfração 3,5-6 V ■ Subfração 6-40 V

a) Classe N[H]



b) Classe N₂[H]



c) Classe NO[H]

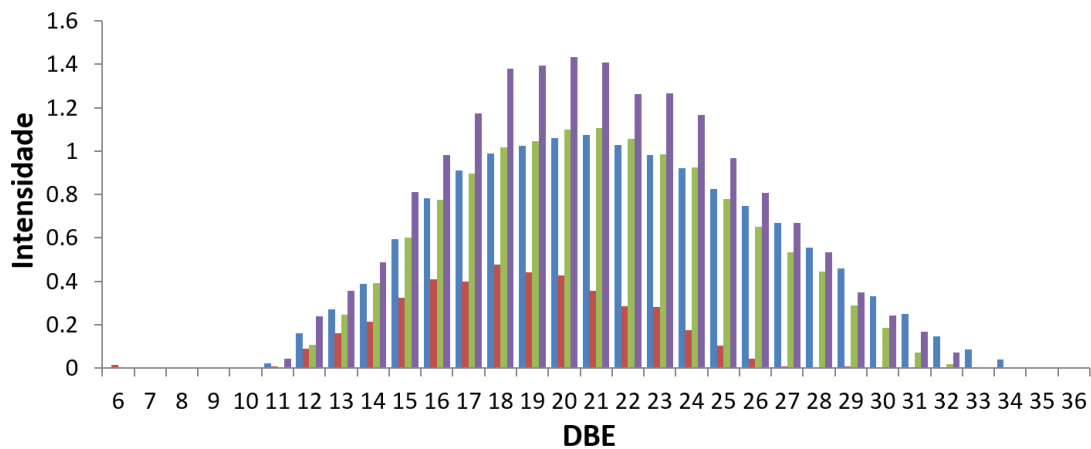


Figura 13. Distribuição da abundância relativa de DBE para as classes N[H] (a), N₂[H] (b) e NO[H] (c) para os asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas por fracionamento em *n*-hexano.

A **Figura 14** apresenta a distribuição da abundância relativa dos DBE das classes N[H], N₂[H] e NO[H] dos asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas pelo fracionamento em CaCO₃. Os asfaltenos bruto e subfração não-adsorvida apresentaram uma distribuição DBE semelhante e mais ampla para a classe N[H] (**Figura 14 a**), variando de 6 a 36, com abundância máxima centrada aproximadamente em DBE = 18-19. Por outro lado, as subfrações adsorvida e irreversivelmente adsorvida tiveram perfis similares entre si, exibindo uma menor distribuição de DBE, variando de 6 a 32, com abundância máxima centrada aproximadamente em DBE = 15-18. Para a classe N₂[H] (**Figura 14 b**), a distribuição de DBE difere significativamente entre as amostras, a qual a subfração irreversivelmente adsorvida apresentou menor intensidade da classe N₂[H] e deslocamento do DBE para maiores valores. Observando a distribuição de DBE para a classe NO[H] (**Figura 14 c**), observa-se que as subfrações adsorvida e irreversivelmente adsorvida apresentam um perfil semelhante, enquanto os asfaltenos bruto e subfração não-adsorvida exibem um perfil muito distinto entre elas, o qual um deslocamento para maiores valores de DBE é visualizado para a subfração não-adsorvida comparado as demais subfrações.

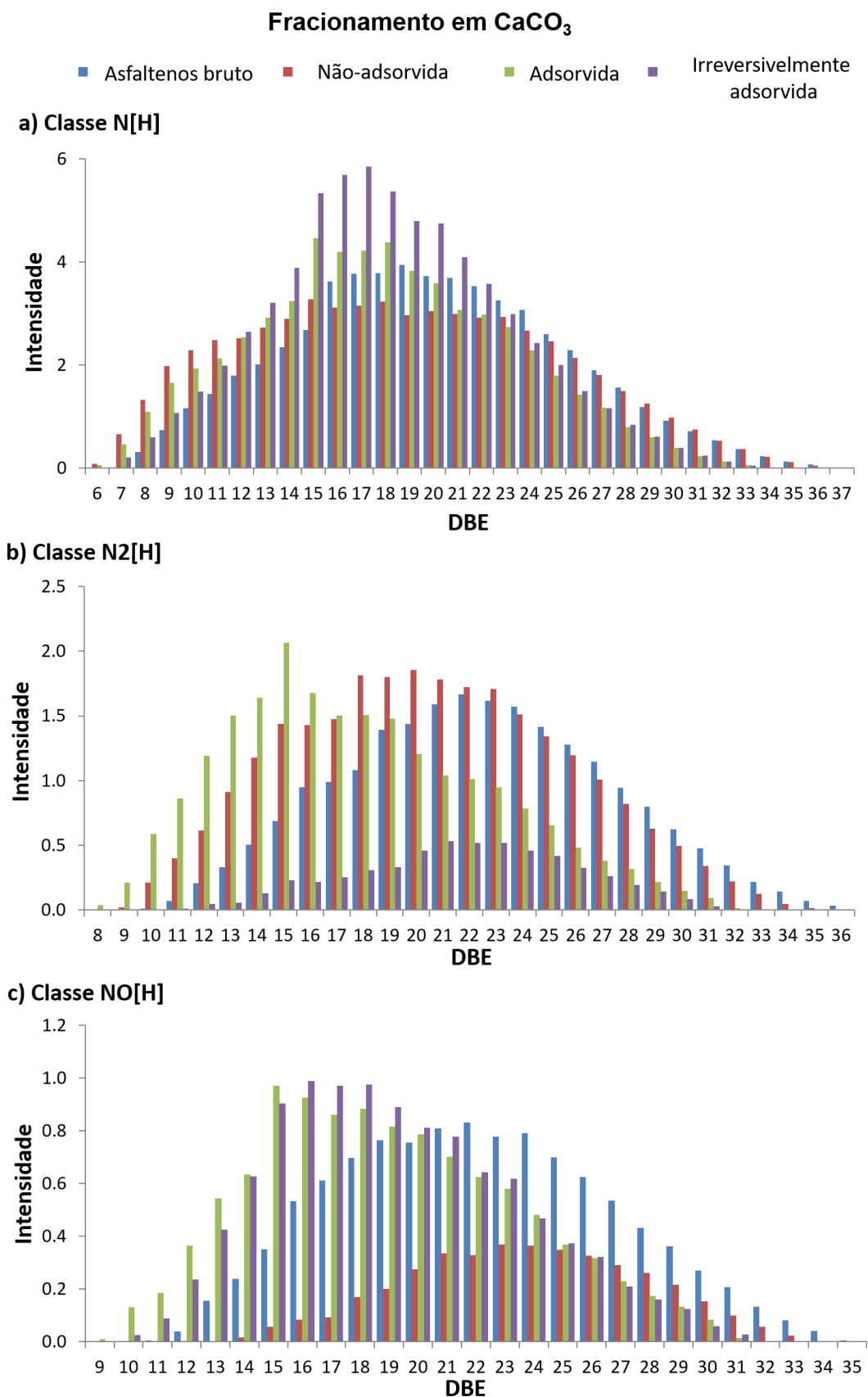


Figura 14. Distribuição da abundância relativa de DBE para as classes N[H] (a), N₂[H] (b) e NO[H] (c) para os asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas por fracionamento em CaCO_3 .

A distribuição DBE e NC foram associadas à parâmetros de solubilidade em hidrocarbonetos como relatado em um estudo de Rogel e Witt (2016).²² Estes usaram os dados gerados por APPI-FT-ICR MS para determinar o parâmetro de solubilidade e associar seus valores com as características moleculares das amostras. Notou-se que ao ocorrer um deslocamento para maiores valores de DBE ou uma menor faixa de distribuição, as frações tornaram-se menos solúveis em hidrocarbonetos leves.²² Ao analisar os dados das **Figuras 13 e 14** (classes N[H] e N₂[H]), uma menor distribuição de DBE é observada principalmente para as subfrações irreversivelmente adsorvida, adsorvida (para o fracionamento em CaCO₃), o que poderia indicar, uma menor solubilidade dessas subfrações em solventes alifáticos. O que poderia ser atribuído a menor presença de moléculas que auxiliam na estabilização dos asfaltenos. A faixa de distribuição de DBE entre as amostras também pode ser melhor visualizada quando os DBE são normalizados e ajustados como mostrado na **Figura 15**.

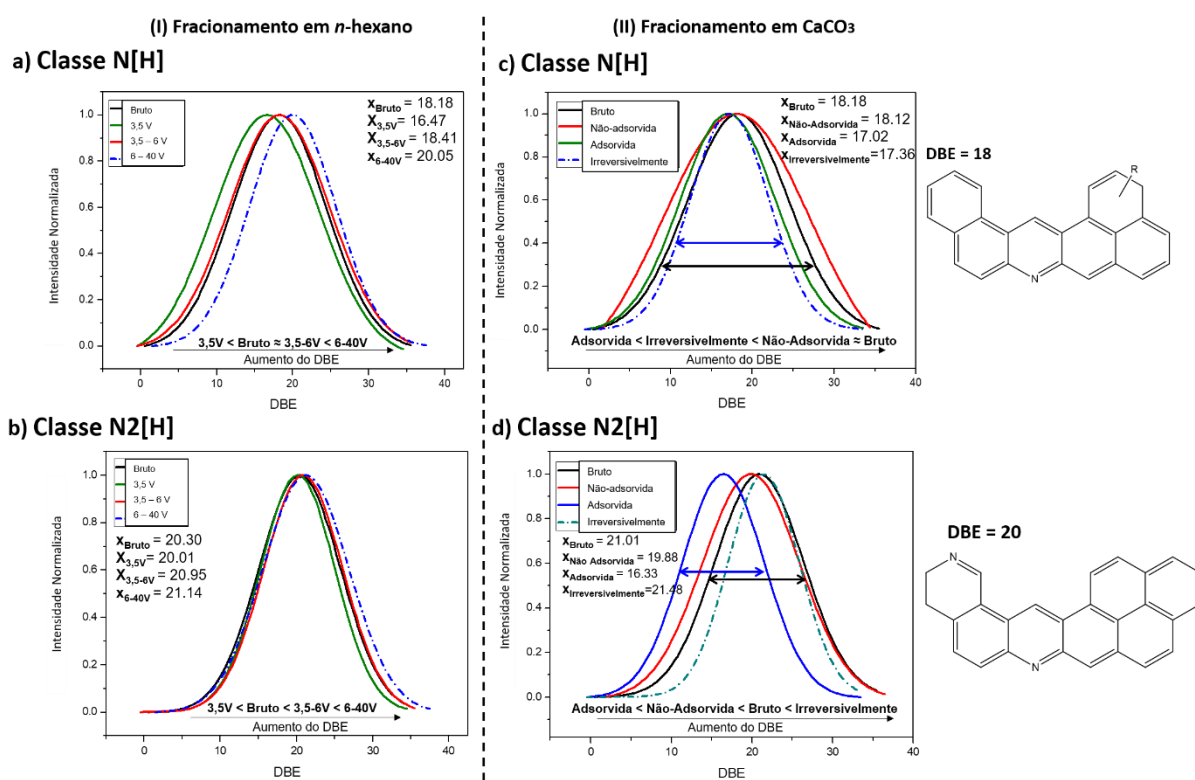


Figura 15. Curvas de intensidade vs distribuição de DBE para as classes mais abundantes (N[H] e N₂[H]) para os asfaltenos e subfrações obtidas pelo fracionamento em *n*-hexano (I) e em CaCO₃ (II). Exemplos de possíveis estruturas são dados no lado direito da figura.

Os gráficos DBE por NC também podem ser usados para avaliar o grau de aromaticidade.^{108,109} A **Figura 16** ilustra as classes mais abundantes (N[H], N₂[H] e NO[H]), detectadas pela fonte ESI(+), para os asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas pelo fracionamento em *n*-hexano. Para a maioria das amostras, a distribuição de DBE para a classe N[H], **Figura 16 a**, variou de DBE = 6 a 36 e NC entre C₁₂ e C₆₆. No entanto, a subfração 6–40V exibiu uma distribuição de DBE mais aromática, contendo DBE e NC variando de 8 a 36 e C₁₆ a C₆₂, respectivamente. O mesmo comportamento foi observado nas classes N₂[H] (**Figura 16b**) e NO[H] (**Figura 16 c**). Este fato pode ser melhor visualizado pelo gráfico de curva de intensidade vs DBE para as classes mais abundantes (**Figura 15**), o qual um deslocamento para maiores valores de DBE é observado para a subfração 6–40V (**Figura 15 a, b**), implicando um perfil mais aromático para essa amostra em comparação as restantes.⁵³

Analisando os gráficos de DBE vs NC para o fracionamento em CaCO₃, **Figura 17 d** observa-se um perfil similar da classe N[H] entre os asfaltenos bruto e subfração não-adsorvida, com distribuição de DBE variando de 6 a 36 e NC de C₁₄ a C₅₉. Por outro lado, as subfrações adsorvida e irreversivelmente adsorvida também apresentaram perfis semelhantes entre si, com distribuição de DBE variando de 6 a 32 e NC variando de C₁₄ a C₄₆, apresentando assim, uma menor distribuição de NC em comparação com os asfaltenos bruto e subfração não-adsorvida. Comportamento semelhante foi observado para as outras classes N₂[H] e NO[H] (**Figura 17 e, f**).

Para determinar o grau de aromaticidade, o conceito de inclinação planar foi aplicado. Uma linha diagonal conectando valores máximos de DBE para cada número de átomos de carbono foi traçado e o grau de aromaticidade foi obtido a partir das inclinações das linhas através do coeficiente angular da equação de regressão linear, em que um coeficiente maior implica maior grau de aromaticidade.¹⁰⁹ As linhas foram calculadas por regressão linear para N[H], N₂[H] e NO[H] e podem ser observadas nas **Figuras 16 e 17**. Os resultados mostram que para N[H], nas subfrações obtidas do fracionamento com *n*-hexano (**Figura 16 a**), a inclinação diminuiu na seguinte ordem consecutiva: 6–40V > asfaltenos bruto > 3,5–6V > 3,5V, semelhante a análise elementar (**quadro 6**, respectivamente). Para as subfrações obtidas do fracionamento em CaCO₃, a inclinação da reta para a classe N[H] (**Figura 17 d**) diminuiu na seguinte ordem: irreversivelmente adsorvida > não-adsorvida > asfaltenos bruto > adsorvida.

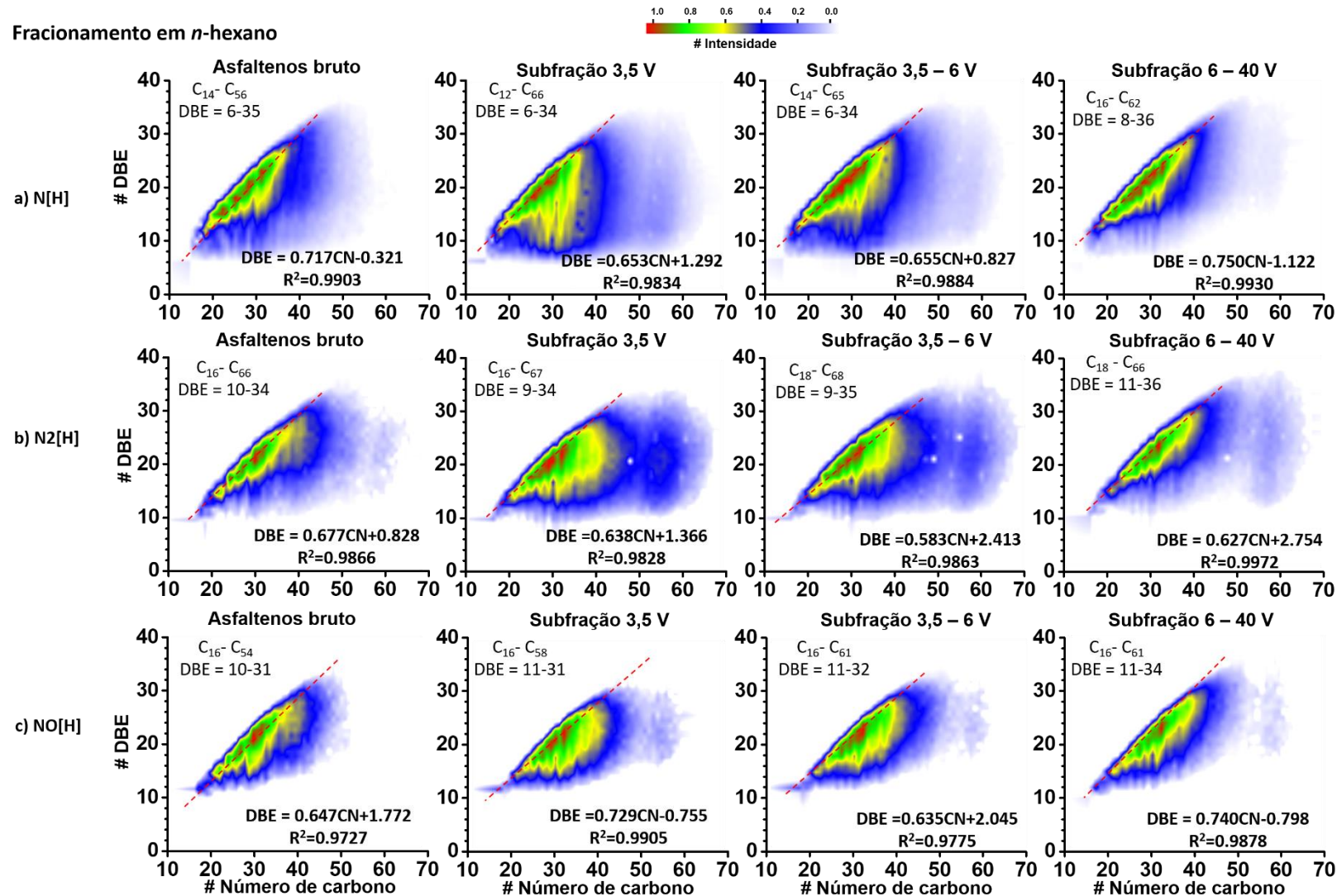


Figura 16. DBE vs número de carbono para as classes N[H] (a), N₂[H] (b) e NO[H] (c) para os asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas pelo fracionamento em *n*-hexano.

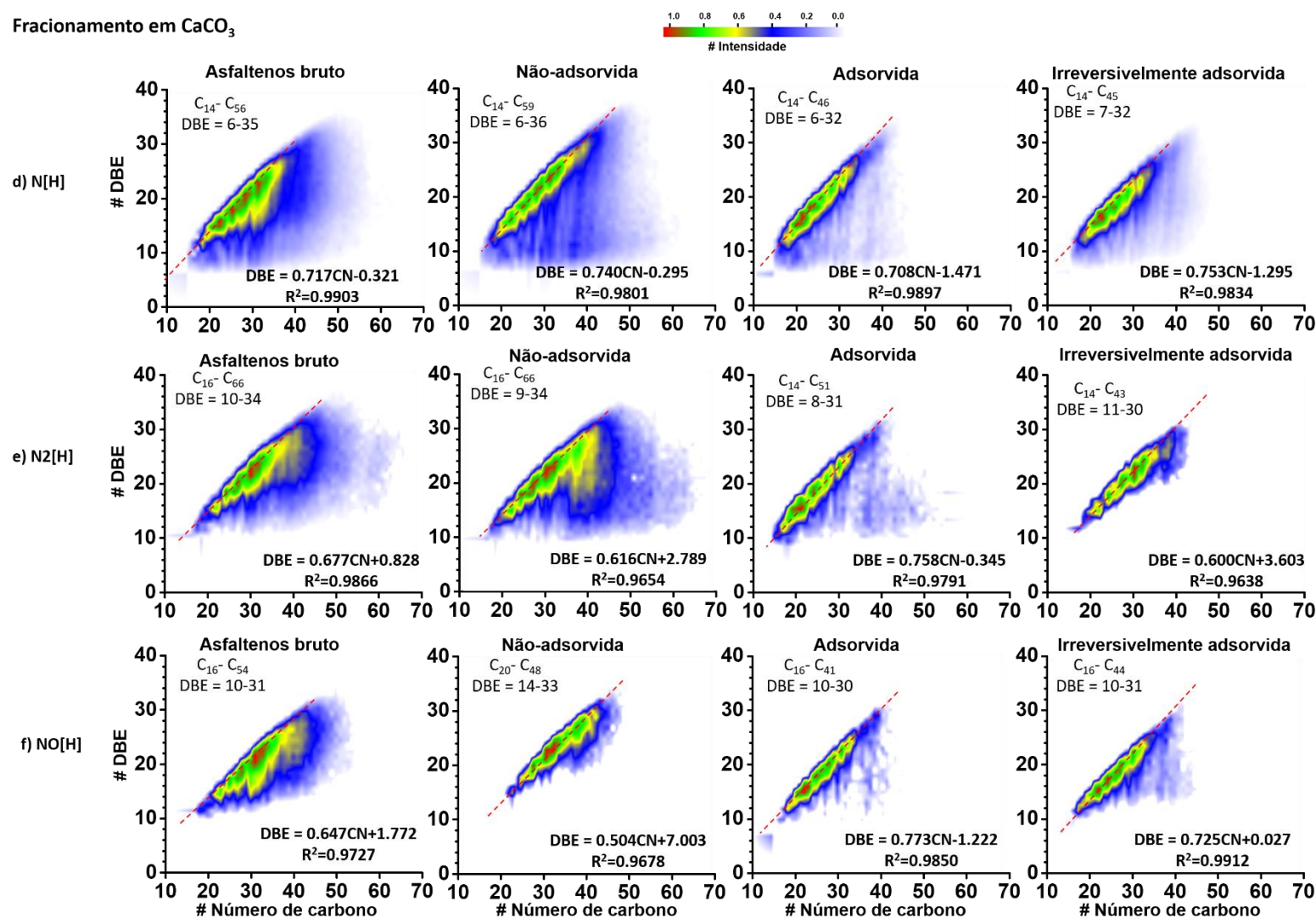
Fracionamento em CaCO_3 

Figura 17. DBE vs número de carbono para as classes N[H] (a e d), N₂[H] (b e e) e NO[H] (c e f) para os asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas pelo fracionamento em CaCO_3 .

O diagrama de van Krevelen também pode ajudar a elucidar a composição dos asfaltenos. Este diagrama foi criado primeiramente para estudar o carvão,¹¹⁰ mas desde então foram aplicados no estudo de muitas matérias-primas.^{22,34,111,112} O diagrama de van Krevelen consiste em gráfico que relacionam a razão molar H/C em função da razão heteroátomos/C. Nesses diagramas cada composto tem uma localização específica no gráfico,^{34,112} permitindo assim uma separação visual de classes de heteroátomos, tipos de DBE e padrões de alquilação.³⁴

A **Figura 18** ilustra o diagrama de van Krevelen das classes N_x detectadas durante as análises ESI(+) FT-ICR MS. A **Figura 18** (a-d) exhibe o perfil N_x das classes N_1 e N_2 para os asfaltenos bruto e subfrações obtidas no fracionamento em *n*-hexano. Para a classe N_1 , observa-se uma razão H/C variando de 0,4 a 1,8. A amostra 6–40V (**Figura 18** d) apresenta as espécies mais abundantes (representados por pontos verdes, amarelos e vermelhos) variando de 0,5 a 1,0, enquanto para a amostra 3,5V (**Figura 18** b), varia de 0,5 a 1,5. O deslocamento para uma menor razão H/C da subfração 6–40V sugere que esta possui mais compostos aromáticos do que as demais amostras, pois, quando a razão H/C diminui, o DBE aumenta.¹⁰⁹ A classe N_2 foi detectada em menor amplitude, com a razão H/C variando de 0,5 a 1,5.

Para as amostras obtidas no fracionamento em CaCO_3 (**Figura 18** e-h), o perfil N_x mostra, para a classe $N[H]$, uma razão H/C semelhante às amostras fracionadas em *n*-hexano, variando de 0,4 a 1,8. No entanto, os compostos mais abundantes apresentam um deslocamento para menores faixas da razão H/C, 0,5-0,9. Nota-se que entre as subfrações (**Figura 18** e-h) ocorreu uma diminuição das moléculas com menor DBE dos asfaltenos bruto para a subfração irreversivelmente adsorvida, indicando que as duas últimas subfrações (adsorvida e irreversivelmente adsorvida, **Figura 18** g-h) possuem poucos compostos com menores valores de DBEs. A classe $N_2[H]$ apresentou comportamento semelhante ao das subfrações obtidas a partir do fracionamento em *n*-hexano (**Figura 18** a-d).

O número de espécies de compostos polares (obtido a partir da soma de fórmulas moleculares atribuídas) observada para os asfaltenos bruto foi de 2914; enquanto as subfrações obtidas por fracionamento em *n*-hexano, os valores encontrados foram de 3458, 3572 e 3411 para as amostras 3,5V, 3,5–6V e 6–40V, respectivamente. Para as subfrações obtidas por fracionamento em CaCO_3 , o número de espécies polares detectadas foram de 2494, 1598 e 1614 para as amostras não-adsorvida, adsorvida e irreversivelmente adsorvida, respectivamente. Pelo número de

fórmulas moleculares atribuídas para cada amostra, poderíamos dizer que as subfrações 3,5–6V e não-adsorvida apresentaram um perfil predominantemente polar. No entanto, analisando o DBE vs NC (**Figura 17**), podemos concluir que a subfração irreversivelmente adsorvida apresentou maior intensidade de moléculas com menor teor de NC que as outras amostras. Nota-se pelo gráfico de van Krevelen para a classe N_xO_y (**Figura 19**) que a subfração irreversivelmente adsorvida apresentou maiores valores da razão N/C para a classe NO_2 , indicando maior quantidade de heteroátomos por carbono, o que também poderia ser atribuído a uma maior polaridade da subfração irreversivelmente adsorvida, sugerindo, portanto, que essa é a subfração mais polar entre os dois métodos de fracionamento estudados.

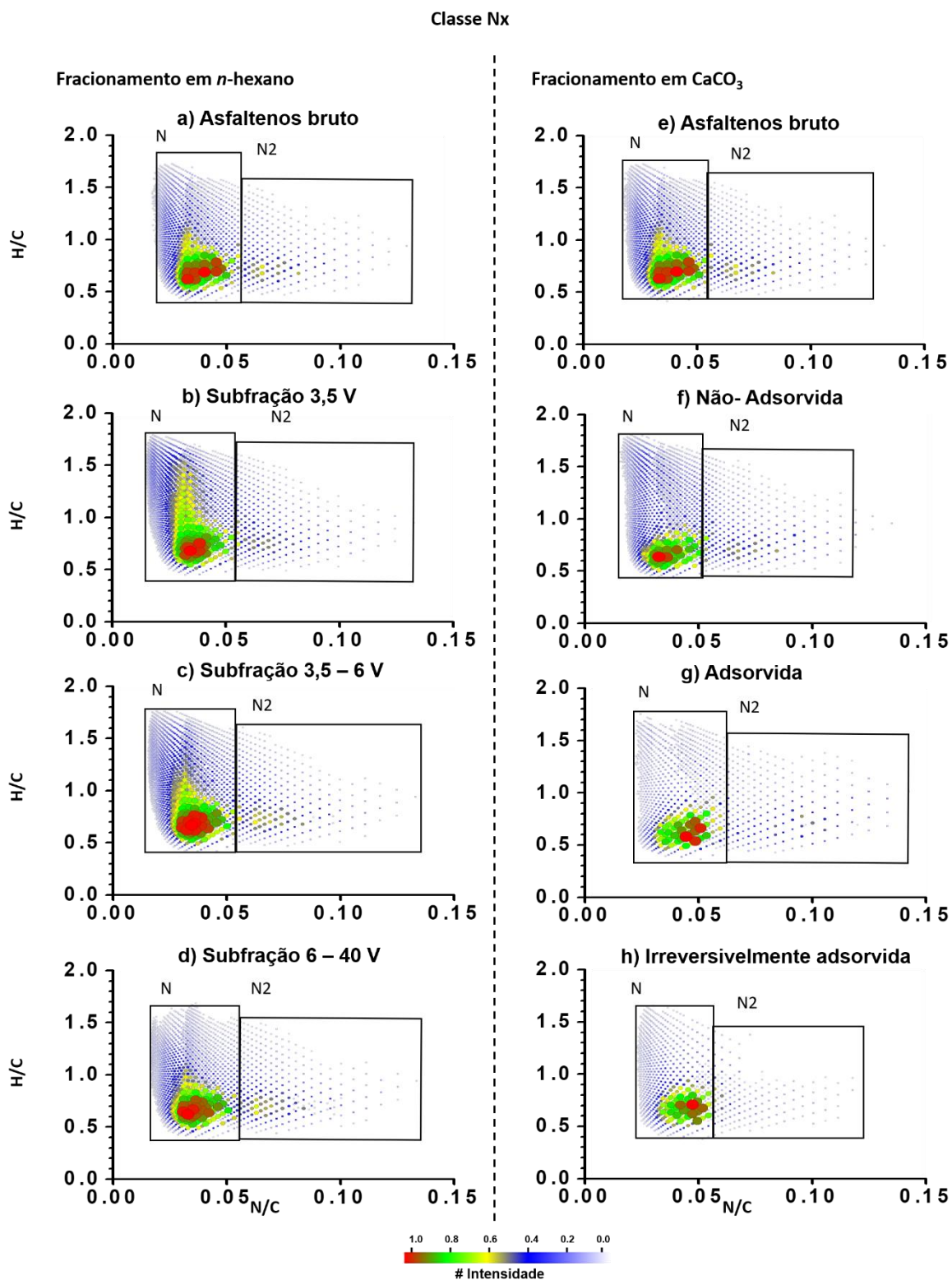


Figura 18. Diagramas de van Krevelen para espécies contendo N_x gerados a partir de dados ESI(+)-FT-ICR MS dos asfaltenos bruto e suas respectivas subfrações obtidas pelo fracionamento em n -hexano e em $CaCO_3$.

Na **Figura 19** (a-h), o perfil N_xO_y para todas as amostras é visualizado. A classe NO (**Figura 20** a-d) foi a classe mais abundante detectada nas amostras obtidas no fracionamento em *n*-hexano, com razão H/C variando de 0,5 a 1,5, apresentando comportamento similar ao da classe N[H]. A subfração 6–40V (**Figura 19** d) teve as espécies mais abundantes, variando 0,5 a 1,0, enquanto para a subfração 3,5V (**Figura 19** b) variou de 0,5 para 1,25. Uma menor amplitude para a classe N_2O foi observada para todas as amostras, com razão H/C variando de 0,6 a 1,1.

A **Figura 19** (e-h) exibe a distribuição dos compostos NO e NO_2 para as amostras obtidas do fracionamento em $CaCO_3$, onde uma grande diferença da razão H/C e O/C é observada. Nota-se que a subfração irreversivelmente adsorvida apresentou uma maior razão H/C, indicando que as espécies contendo átomos de NO possuem menor número de DBE. Por outro lado, as espécies NO_2 são altamente aromáticas, **Figura 19** h. Percebe-se que as subfrações produzidas utilizando o adsorvente $CaCO_3$, exibem um comportamento molecular distinto em relação à sua amostra original.^{54,94,113}

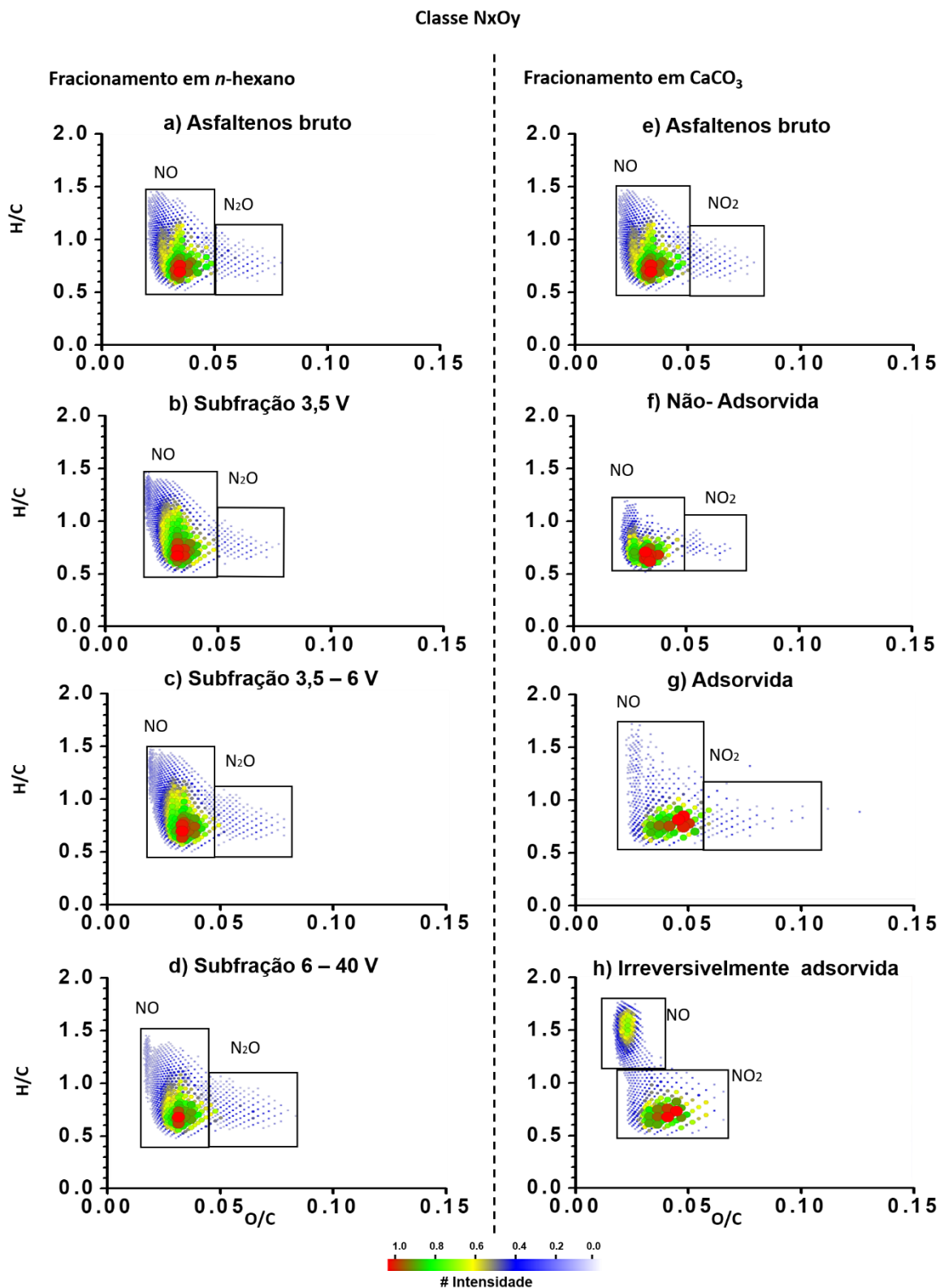


Figura 19. Diagramas de van Krevelen para espécies contendo N_xO_y gerados a partir de dados de ESI(+)-FT-ICR MS dos asfaltenos bruto e suas respectivas subfrações obtidas pelo fracionamento em *n*-hexano e em $CaCO_3$.

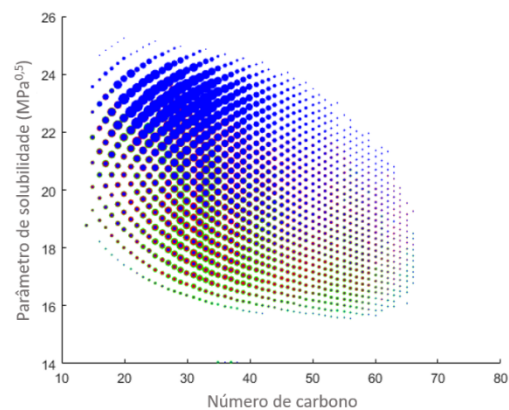
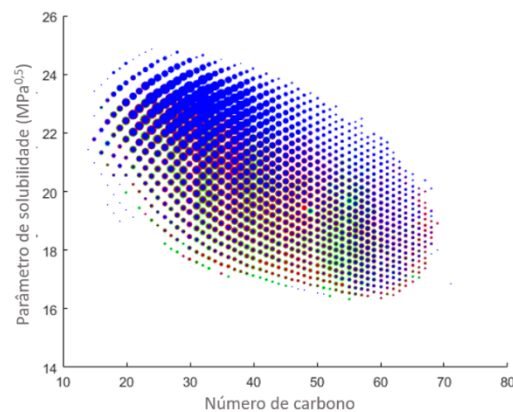
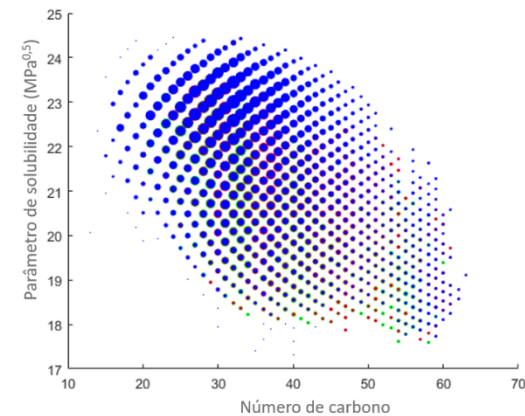
Gráficos de distribuição de parâmetros de solubilidade em função do tamanho da molécula para as classes N[H] e N₂[H] foram construídos usando as **eqs. (8), (9) e (10) (Figura 20)**. Como mencionado anteriormente, os asfaltenos que possuem maior deficiência de hidrogênio (isto é, maiores valores médios de DBE), têm maior parâmetros de solubilidade.^{54,89,112} Na **Figura 20**, observa-se que as subfrações com maiores parâmetros de solubilidade, sendo menos solúveis em hidrocarbonetos alifáticos, estão localizados no nível superior do gráfico e são associados a moléculas aromáticas. Enquanto as subfrações localizadas no nível inferior do gráfico têm parâmetros de solubilidade mais baixos, sendo mais solúvel em hidrocarbonetos alifáticos, podendo ser associadas a alcanos.⁵⁴ Os valores médios dos parâmetros de solubilidade foram entre 16 e 25 MPa^{0,5}, concordando com os valores relatados na literatura.⁵⁴

A **Figura 20(a)** mostra o parâmetro de solubilidade da classe N[H] para as subfrações obtidas a partir do fracionamento em *n*-hexano. Uma sobreposição das classes N entre as amostras é observada. No trabalho de Rogel *et al.* (2015),⁸⁸ afirma-se que uma maior sobreposição do parâmetro de solubilidade/número de carbono das mesmas classes entre as frações indica uma menor tendência para precipitar e, portanto, propriedades químicas semelhantes. A sobreposição da distribuição de parâmetros de solubilidade para a mesma classe pode ser melhor visualizada no gráfico de distribuição bidimensional para a classe N[H] (**Figura 21 a**). Resultados semelhantes foram encontrados para as classes N₂[H] (**Figuras 20 b e 21 b**) e NO[H] (**Figura 20 c**).

Os parâmetros de solubilidade das classes N[H] e N₂[H] das subfrações obtidas a partir do fracionamento em CaCO₃ podem ser visualizadas na **Figura 20 d-f**, respectivamente, onde a solubilidade aumenta na seguinte ordem: adsorvida < irreversivelmente adsorvida ~ não-adsorvida < asfaltenos bruto. Observa-se uma menor sobreposição entre as subfrações, onde um deslocamento para maiores valores de parâmetros de solubilidade pode ser visualizado para subfrações irreversivelmente adsorvida e adsorvida, um indicativo de que essas subfrações são menos solúveis em hidrocarbonetos alifáticos. Este deslocamento pode ser melhor visualizado entre as subfrações obtidas utilizando CaCO₃ ao analisar o gráfico bidimensional de distribuição do parâmetro de solubilidade (**Figura 21 c-d**). Comportamento semelhante foi observado para a classe NO[H] (**Figura 20 f**).

(I) Fracionamento em *n*-hexano

● Subfração 3,5V ● Subfração 3,5- 6V ● Subfração 6- 40V

a) Classe N[H]**b) Classe N₂[H]****c) Classe NO[H]****(II) Fracionamento em CaCO₃**

● Não-adsorvida ● Adsorvida ● Irreversivelmente adsorvida

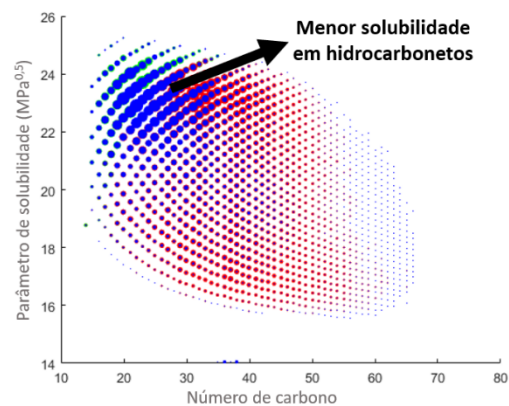
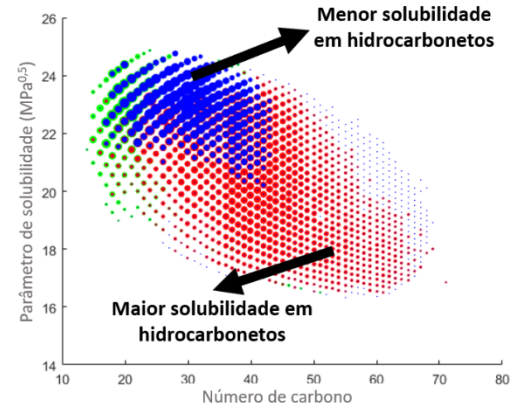
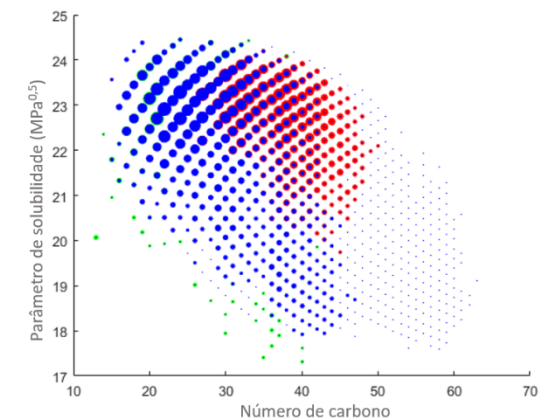
d) Classe N[H]**e) Classe N₂[H]****f) Classe NO[H]**

Figura 20. Parâmetros de solubilidade versus número de átomos de carbono para as classes N[H], N₂[H] e NO[H] para as subfrações obtidas pelo fracionamento em *n*-hexano (I) e em CaCO₃ (II).

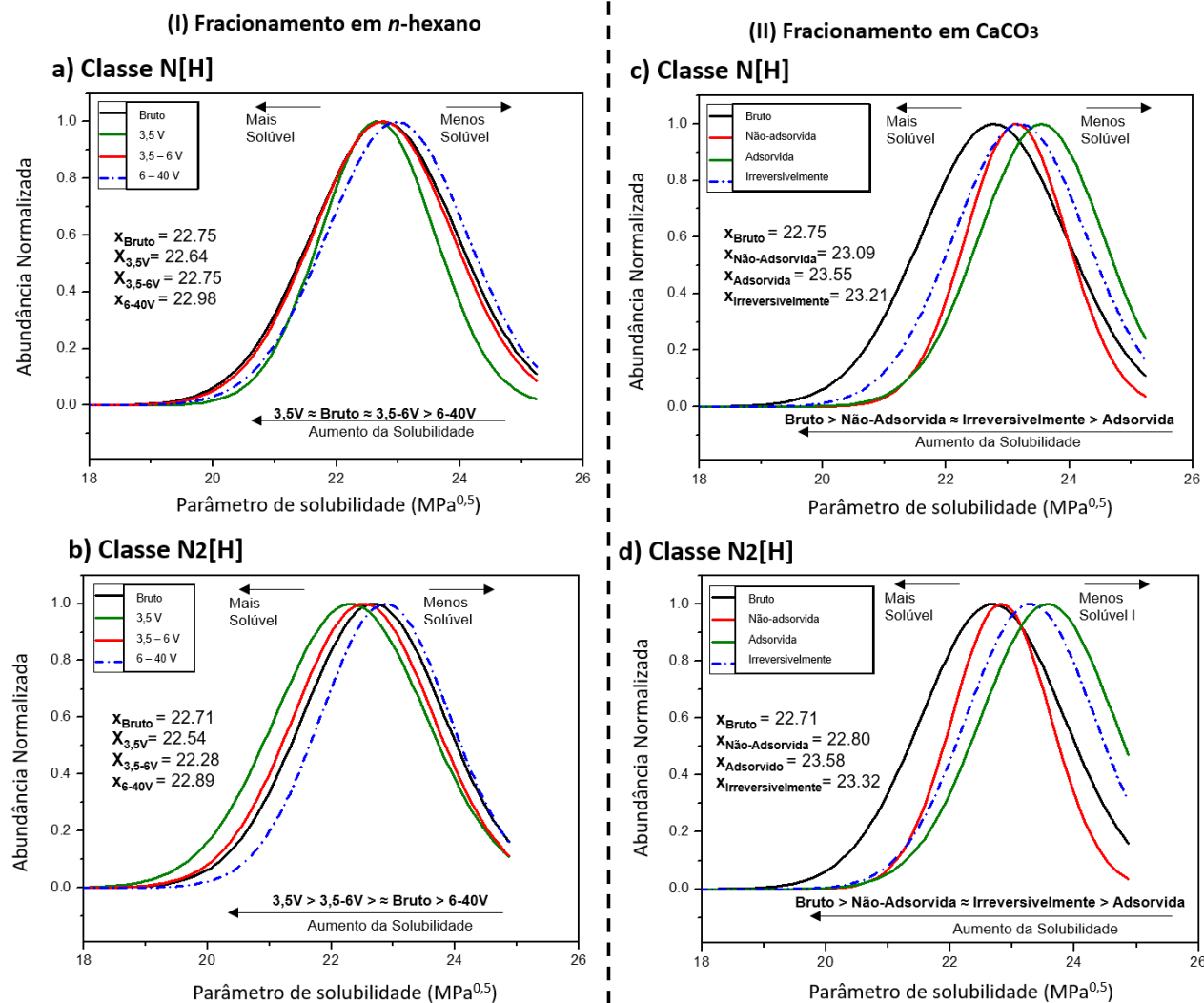


Figura 21. Distribuição dos parâmetros de solubilidade para as classes N[H] e N₂[H] para os asfaltenos bruto e subfrações obtidas pelo fracionamento em *n*-hexano (I) e em CaCO_3 (II).

2.5.2. Análises por ESI(-) FT-ICR MS e determinação do parâmetro de solubilidade

Os espectros de massa de ESI(-) FT-ICR (**Figura 22**) exibem perfis na faixa de m/z 250-700, com M_w centrados a aproximadamente 448 Da para os asfaltenos bruto (**Figura 22 a**). O M_w das amostras obtidas a partir do fracionamento em *n*-hexano obedece a seguinte ordem: subfração 6-40V > subfração 3,5V > subfração 3,5-6V (**Figura 22 b-d**), enquanto o fracionamento em CaCO₃ (**Figura 22 e-g**), a subfração irreversivelmente adsorvida apresentou maior M_w (518 Da) quando comparado com a subfração não-adsorvida (447 Da) e aos asfaltenos bruto. Observa-se que a subfração adsorvida não pode ser ionizada no modo negativo do ESI.

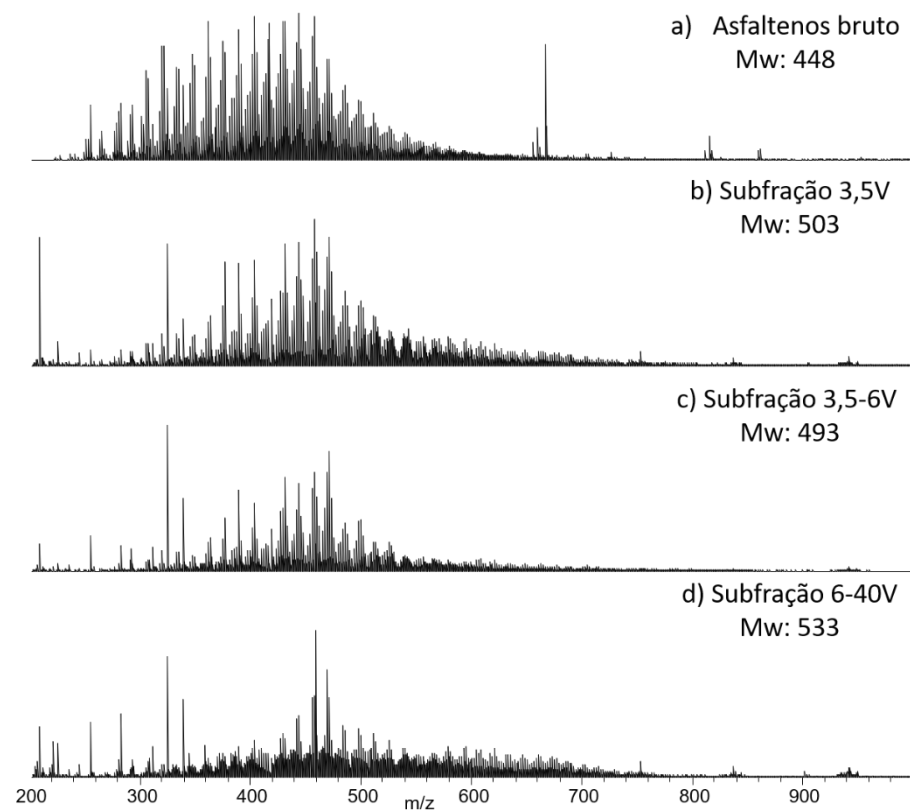
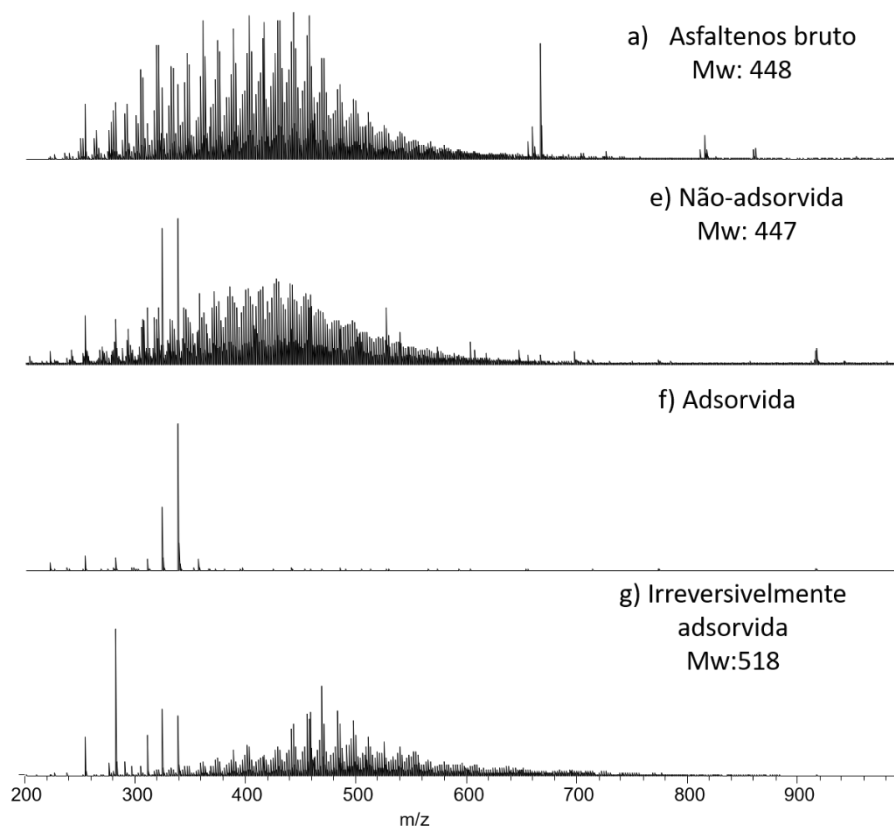
(I) Fracionamento em *n*-hexano**(II) Fracionamento em CaCO_3** 

Figura 22. Espectros de massas de ESI(-) FT-ICR dos asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas por fracionamento em *n*-hexano (I) e em CaCO_3 (II).

Na **Figura 23** temos a distribuição de classes de heteroátomos para os asfaltenos bruto e suas subfrações. O fracionamento em *n*-hexano (**Figura 23 a**) detectou em maior abundância espécies contendo múltiplos heteroátomos de oxigênio, como a classe O₂[H], seguida pela classe NO₂[H] e uma menor abundância da classe N[H]. As abundâncias relativas dessas classes de compostos apresentaram pequenas diferenças entre as subfrações, como pode ser visto na **Figura 23 a**. No entanto, um comportamento distinto foi observado para a classe NO[H], detectada significativamente (~13 %) apenas na subfração 6-40V. No fracionamento com CaCO₃, os asfaltenos bruto e a subfração irreversivelmente adsorvida (**Figura 23 b**), apresentaram a classe O₂[H] em maior abundância, seguida de outras classes de heteroátomos como O[H], O₃S[H] e O₂S[H]. Em contraste, a subfração não-adsorvida apresentou maior abundância da classe N[H], seguida de NO[H] e O[H]. Nota-se que na subfração irreversivelmente adsorvida espécies não detectadas nos asfaltenos bruto, como O[H], O₄[H] e S[H] foram ionizadas, o que pode ter sido ocasionada pelo uso de solventes para dissolver essa subfração do CaCO₃, facilitando a identificação de moléculas em menor abundância.³² Em geral, compostos altamente polares (obtidos da soma de todas as classes) foram concentrados nas frações de 6-40V e irreversivelmente adsorvida, corroborando com os resultados obtidos pelo ESI(+).¹⁰⁷

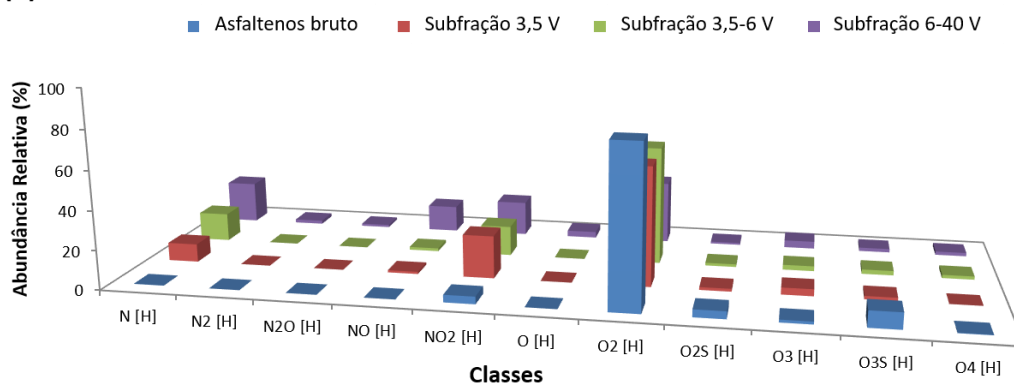
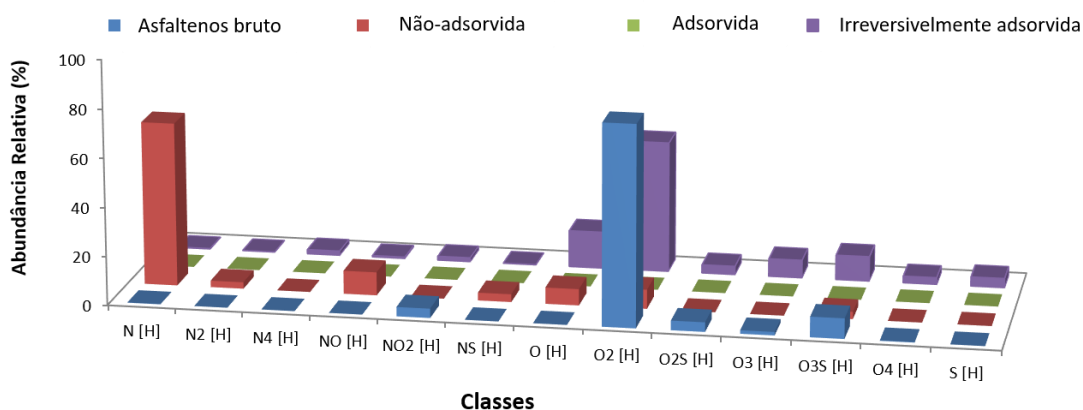
(a) Fracionamento em *n*-hexano**(b) Fracionamento em CaCO₃**

Figura 23. Distribuição de classes gerada a partir de dados ESI(-) FT-ICR MS para os asfaltenos bruto e subfrações obtidas pelo fracionamento em *n*-hexano (a) e em CaCO₃ (b).

A distribuição da abundância relativa de DBE das classes O₂[H], N[H] e NO₂[H] dos asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas pelos dois métodos de fracionamento (em *n*-hexano (I), e em CaCO₃ (II)) são apresentados na **Figura 24**. Os asfaltenos bruto e subfrações 3,5V e 3,5-6V (**Figura 24 a**) exibiram uma distribuição DBE similar para a classe O₂[H], onde a distribuição variou de 1 a 17, tendo DBE de abundância máxima centrado em 4-5. Comparadas à subfração 6-40V, essas amostras apresentaram uma menor faixa de distribuição de DBE, podendo ser melhor visualizada na **Figura 25**, sugerindo uma menor solubilidade para essas amostras. Em contraste, a subfração 6-40V apresentou um deslocamento para maiores valores de DBE, exibindo uma distribuição DBE variando de 2 a 21, tendo DBE de abundância

máxima centrado em 7. Resultados semelhantes foram observados para as outras classes: N[H] (**Figura 24 b**) e NO₂[H] (**Figura 24 c**).

Nas subfrações obtidas por fracionamento em CaCO₃ (**Figura 24 d, e, f**) um perfil distinto é observado entre as amostras. Para a classe O₂[H] (**Figura 24 d**), a subfração irreversivelmente adsorvida, apresentou uma maior abundância e distribuição de DBE variando de 2 a 18, com abundância máxima centrada em DBE = 6. Em contraste a amostra não-adsorvida apresentou uma baixa abundância para a classe O₂ [H] (**Figura 24 d**), porém uma maior faixa de distribuição DBE. No entanto, para esta última, a classe N[H] (**Figura 24 e**) foi detectada com maior abundância, com uma distribuição DBE variando de 10 a 27, e abundância máxima centrada em 18. Em contraste, a classe N[H] (**Figura 24 e**) não foi identificada na subfração irreversivelmente adsorvida e asfaltenos bruto. A classe NO₂ [H] (**Figura 24 f**) não foi ionizada na subfração não-adsorvida. Contudo, na amostra irreversivelmente adsorvida, a distribuição DBE apresentou um deslocamento para maiores valores de DBE, indicando um perfil mais aromático para essa classe em comparação aos asfaltenos bruto. A faixa de distribuição de DBE entre as amostras para a classe O₂[H] é melhor visualizada na **Figura 25**.

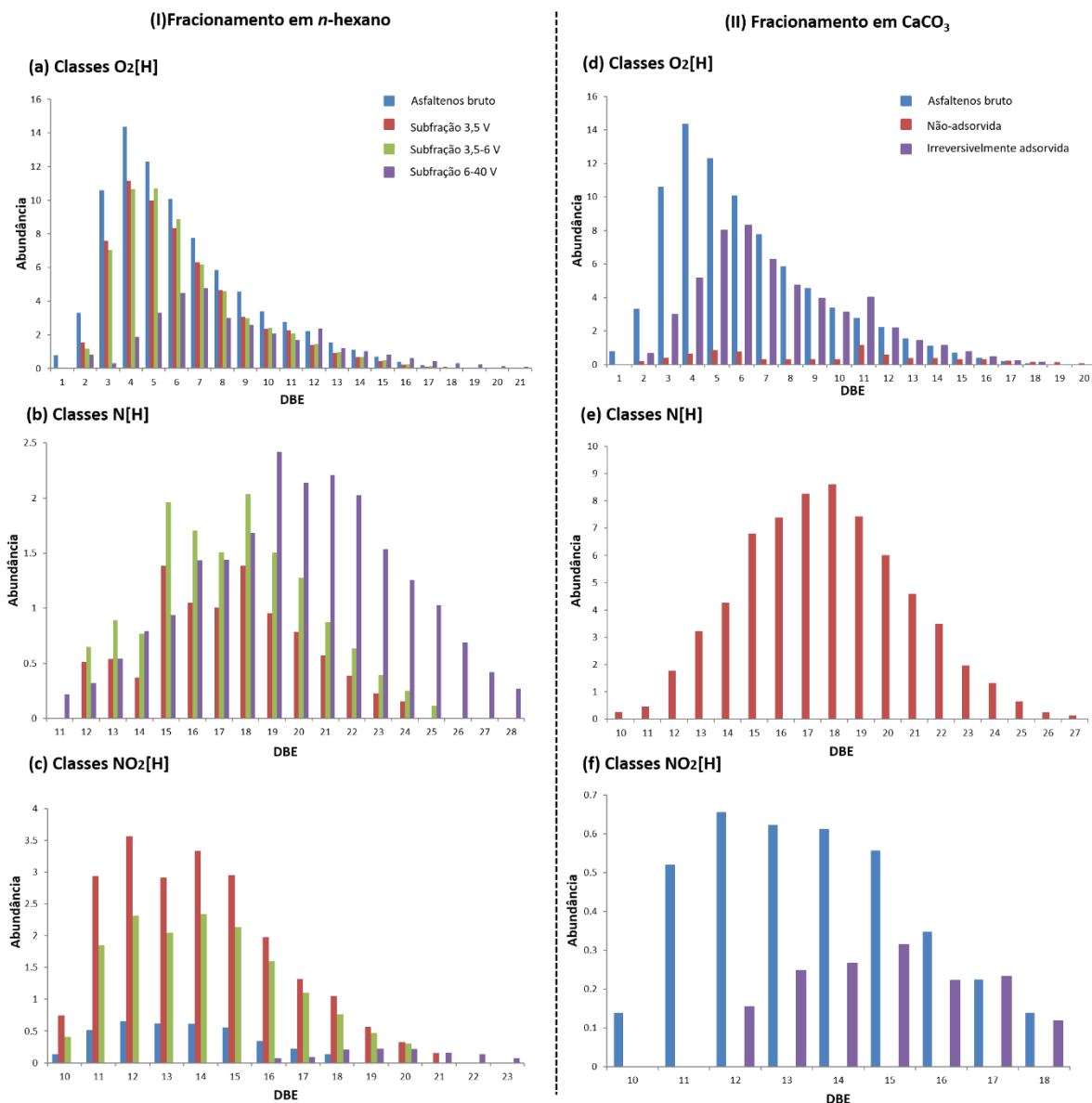


Figura 24. Distribuição da abundância relativa da DBE para as classes O₂[H] (a e d), N[H] (b e e) e NO₂ [H] (c e f) para os asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas por fracionamento em *n*-hexano (I) e em CaCO₃ (II).

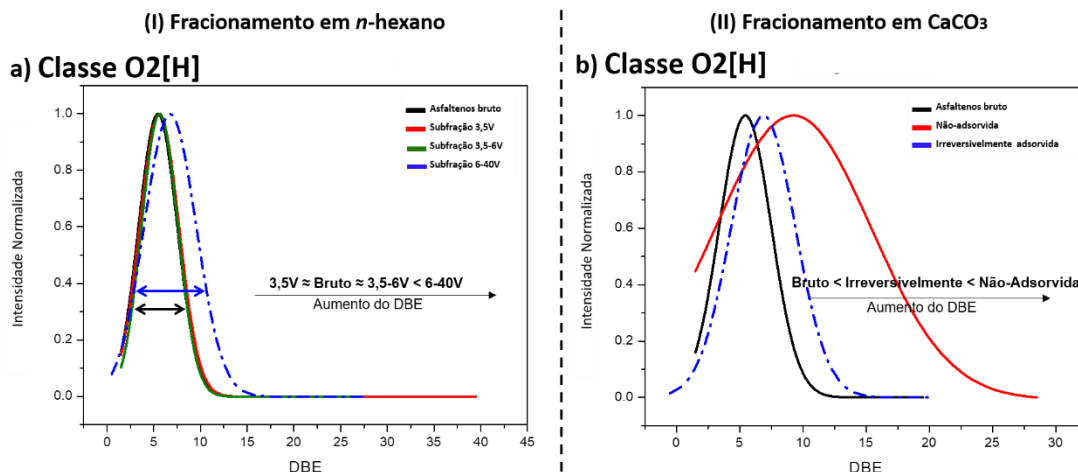


Figura 25. Curvas de intensidade vs distribuição de DBE para a classe O₂ [H] para os asfaltenos e subfrações obtidas pelo fracionamento em *n*-hexano (I) e em CaCO₃ (II).

Os gráficos DBE vs NC (**Figura 26**) exibem as classes N[H], NO₂[H] e O₂[H], detectadas pela fonte ESI(-) para os asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas em *n*-hexano. De forma geral, as classes N[H] e NO₂[H] foram detectadas em maior abundância, apresentando compostos de maiores DBEs e maior NC quando comparado aos compostos da classe O₂[H]. A classe N[H] apresentou espécies com DBE variando entre 12 a 29 e NC entre C₁₉ e C₅₁, com compostos mais abundantes na faixa de DBE= 14 a 24. Para a classe NO₂[H], observou-se um DBE entre 15 e 22, com compostos mais abundantes na faixa de DBE= 11 a 16 e NC entre C₂₉ e C₅₇. Enquanto a classe O₂[H] exibiu espécies com menor faixa de DBE, entre 2 a 17, com compostos mais abundantes na faixa de DBE= 3 a 7 e NC entre C₁₅ e C₄₆.

Entre as amostras, a subfração 6-40V (**Figura 26**) foi a que exibiu um perfil mais distinto, apresentando uma maior abundância de compostos principalmente para a classe N[H], que apresentou espécies com DBEs entre 10 e 29, tendo compostos em maior abundância com DBEs = 16 e 24 e NC entre C₂₀ e C₅₁. As demais subfrações apresentaram DBEs entre 10 e 26, compostos em maior abundância com DBEs = 16 e 20 e NC entre C₂₁ e C₄₆, sendo que nos asfaltenos bruto essa classe não foi detectada. Um perfil distinto também foi observado para a subfração 6-40V entre as demais classes.

Comparando os resultados de ESI(-) (**Figura 26**) e ESI(+) (**Figura 16**), a subfração 6-40V foi a que exibiu um perfil mais distinto entre as amostras, cujo

deslocamento para maiores valores de DBE é observado, sugerindo a presença de compostos mais aromáticos.

(I) Fracionamento em *n*-hexano

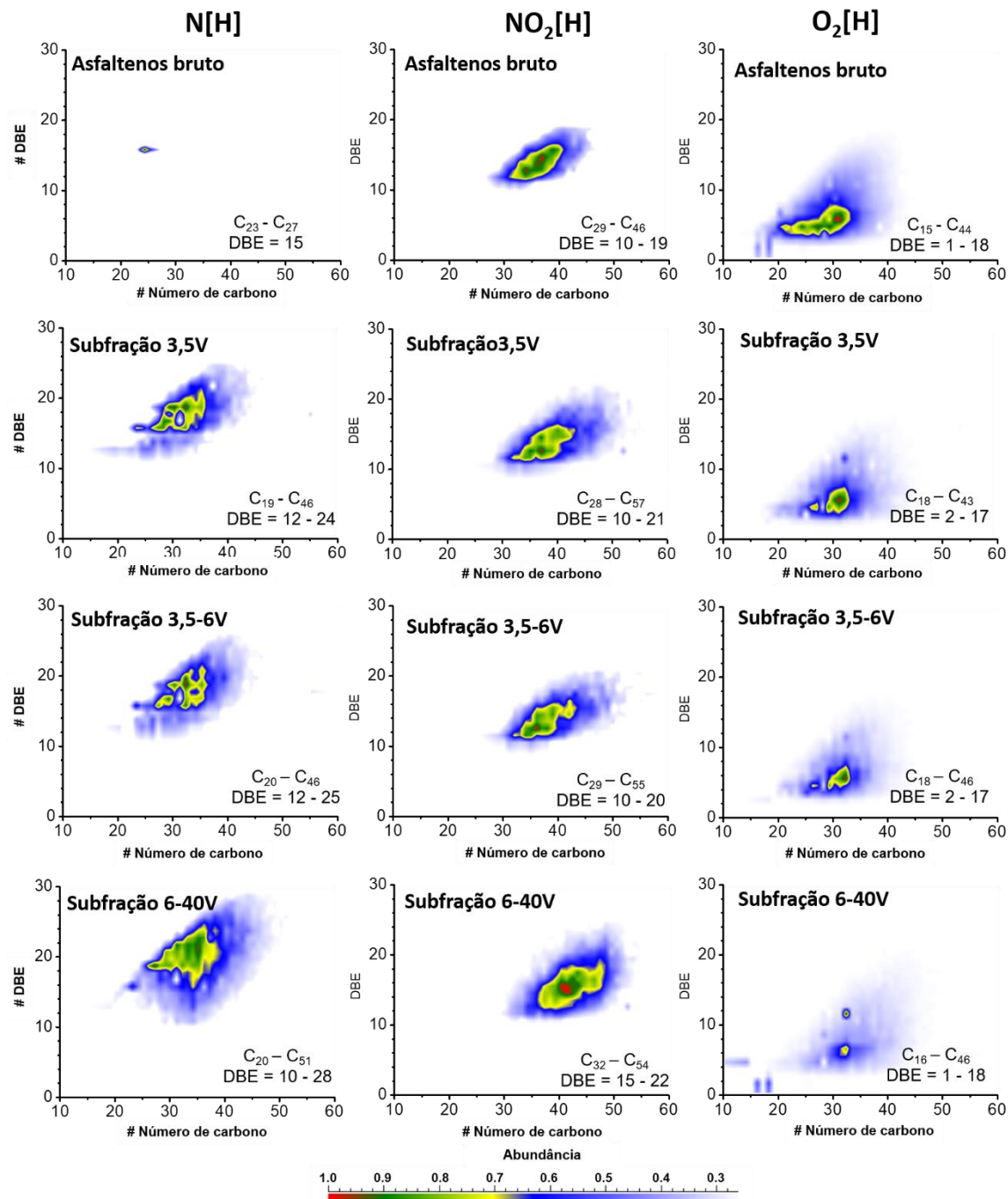


Figura 26. Gráficos de DBE vs número de carbono para as classes N[H], NO₂[H] e O₂[H] para os asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas pelo fracionamento em *n*-hexano.

Os resultados de DBE vs NC para o fracionamento em CaCO_3 , **Figura 27**, mostram um perfil distinto entre os asfaltenos bruto e suas subfrações. A distribuição de DBE de compostos da classe $\text{NO}_2[\text{H}]$ para os asfaltenos bruto variou de DBE = 10 a 19 e NC de C_{28} a C_{46} . As outras duas subfrações (irreversivelmente adsorvida e não-adsorvida) apresentaram uma menor distribuição DBE e NC em comparação com os asfaltenos bruto. A amostra irreversivelmente adsorvida exibiu compostos com DBE = 12 a 18 e NC de C_{34} a C_{46} , apresentando assim, uma menor distribuição de NC e DBE em comparação com os asfaltenos bruto. O mesmo resultado foi observado para a classe $\text{O}_2[\text{H}]$, a qual a amostra irreversivelmente adsorvida apresentou compostos mais abundantes com DBE= 5 a 7 e NC de C_{20} a C_{46} .

(II) Fracionamento em CaCO_3

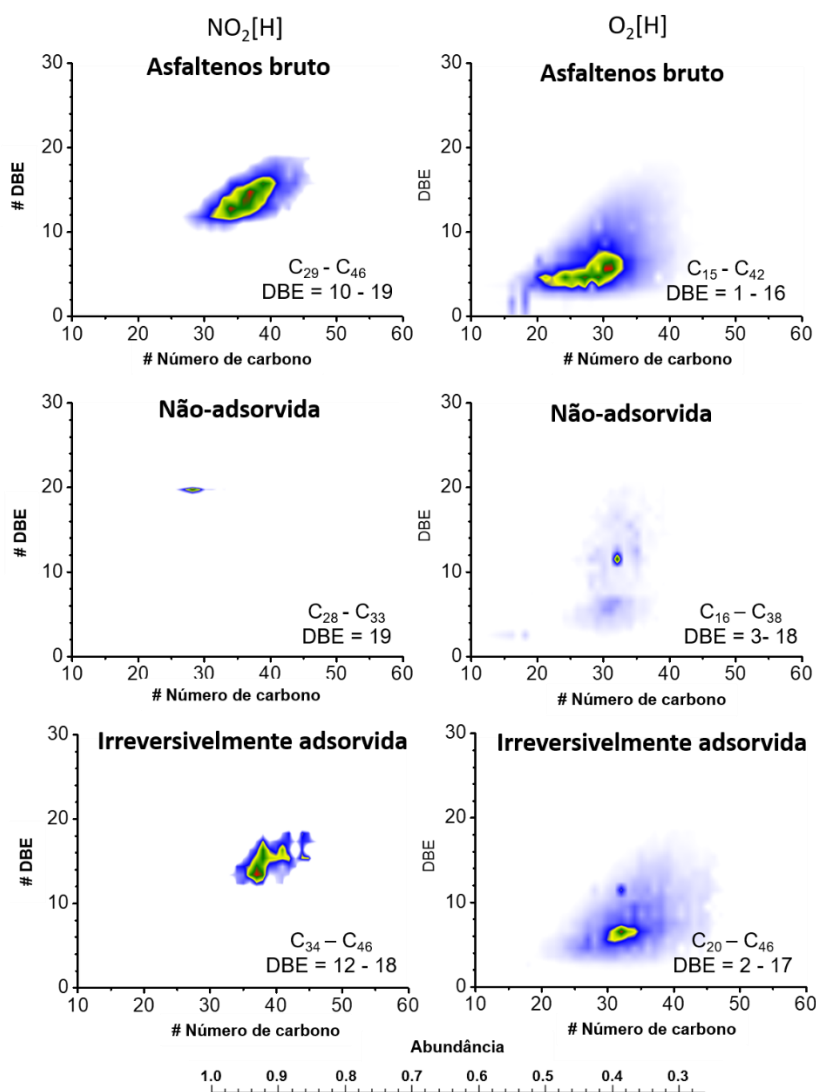


Figura 27. Gráficos de DBE vs número de carbono para as classes $\text{NO}_2[\text{H}]$ e $\text{O}_2[\text{H}]$ para os asfaltenos bruto e suas subfrações obtidas por fracionamento em CaCO_3 .

Na **Figura 28** observa-se o gráfico de van Krevelen das classes N_xO_y e O_x dos asfaltenos bruto e das amostras obtidas do fracionamento em *n*-hexano (I) e $CaCO_3$ (II). Para as amostras obtidas em *n*-hexano, a classe NO (**Figura 28 a,e,i,m**) não foi detectada nos asfaltenos bruto (**Figura 28 a**). No entanto, foi detectada nas demais subfrações, apresentando perfil semelhante entre as subfrações 3,5V (**Figura 28 e**) e 3,5-6V (**Figura 28 i**), sendo essa classe detectada em menor amplitude, com razão H/C variando de 1,2 a 0,7. Em contraste, na subfração 6-40V (**Figura 28 m**) essa classe foi detectada em maior amplitude, com razão H/C variando de 1,5 a 0,6. Para a classe NO_2 , uma razão H/C similar foi observada entre os asfaltenos bruto (**Figura 28 a**) e subfrações (**Figura 28 e, i, m**), com espécies mais abundantes variando de 1,6 a 1,1. O perfil de O_x (**Figura 28 b, f, j, n**) apresentou uma razão H/C análoga para as classes O_2 e O_3 entre os asfaltenos bruto (**Figura 28 b**) e as subfrações 3,5V e 3,5-6V (**Figura 28 f**) e (**j**), respectivamente), apresentando uma razão H/C variando de 2,0 a 1,6 e 2,0 a 1,3 para as classes O_2 e O_3 , respectivamente. Em contrapartida, a subfração 6-40V (**Figura 28 n**) exibiu um perfil diferente de O_x , onde espécies O_1 também foram detectadas nesta amostra, mostrando uma razão H/C variando de 1,9 a 1,2. Para a classe O_2 , as espécies mais abundantes apresentaram uma razão H/C variando de 1,8 a 1,4 e para O_3 de 1,9 a 1,4.

Para amostras obtidas no fracionamento em $CaCO_3$ (**Figura 28**), o perfil de N_xO_y e O_x apresentou um comportamento muito diferente entre as amostras e comparadas ao fracionamento em *n*-hexano. Por exemplo, a classe NO foi detectada em menor amplitude na maioria das subfrações obtidas pelo fracionamento de *n*-hexano (**Figura 28 a, e, i, m**), enquanto no fracionamento em $CaCO_3$, as amostras apresentaram maior amplitude da classe NO (**Figura 28 c, g, k**). Entre as subfrações obtidas em $CaCO_3$, a subfração não-adsorvida (**Figura 28 g**) apresentou maior amplitude de espécies NO, quando comparada à subfração irreversivelmente adsorvida (**Figura 28 k**), apresentando razão H/C variando de 1,3 a 0,6 e 1,5 a 1,2, para subfrações não-adsorvida e irreversivelmente adsorvida, respectivamente. Para as classes O_2 e O_3 , na amostra não-adsorvida (**Figura 28 h**), essas classes foram detectadas em menor amplitude quando comparadas à irreversivelmente adsorvida (**Figura 28 l**) e subfrações obtidas em *n*-hexano (**Figura 28 a, e, i, m**). Corroborado com os dados de Subramanian *et al.* (2016),⁹⁴ que estudaram essas mesmas amostras por FT-IR e detectaram uma maior presença de carbonilas, ácidos carboxílicos e

derivados para as amostras irreversivelmente adsorvida e adsorvida, confirmando o perfil mais polar para essa amostra observado pelo dados de ESI FT-ICR MS.

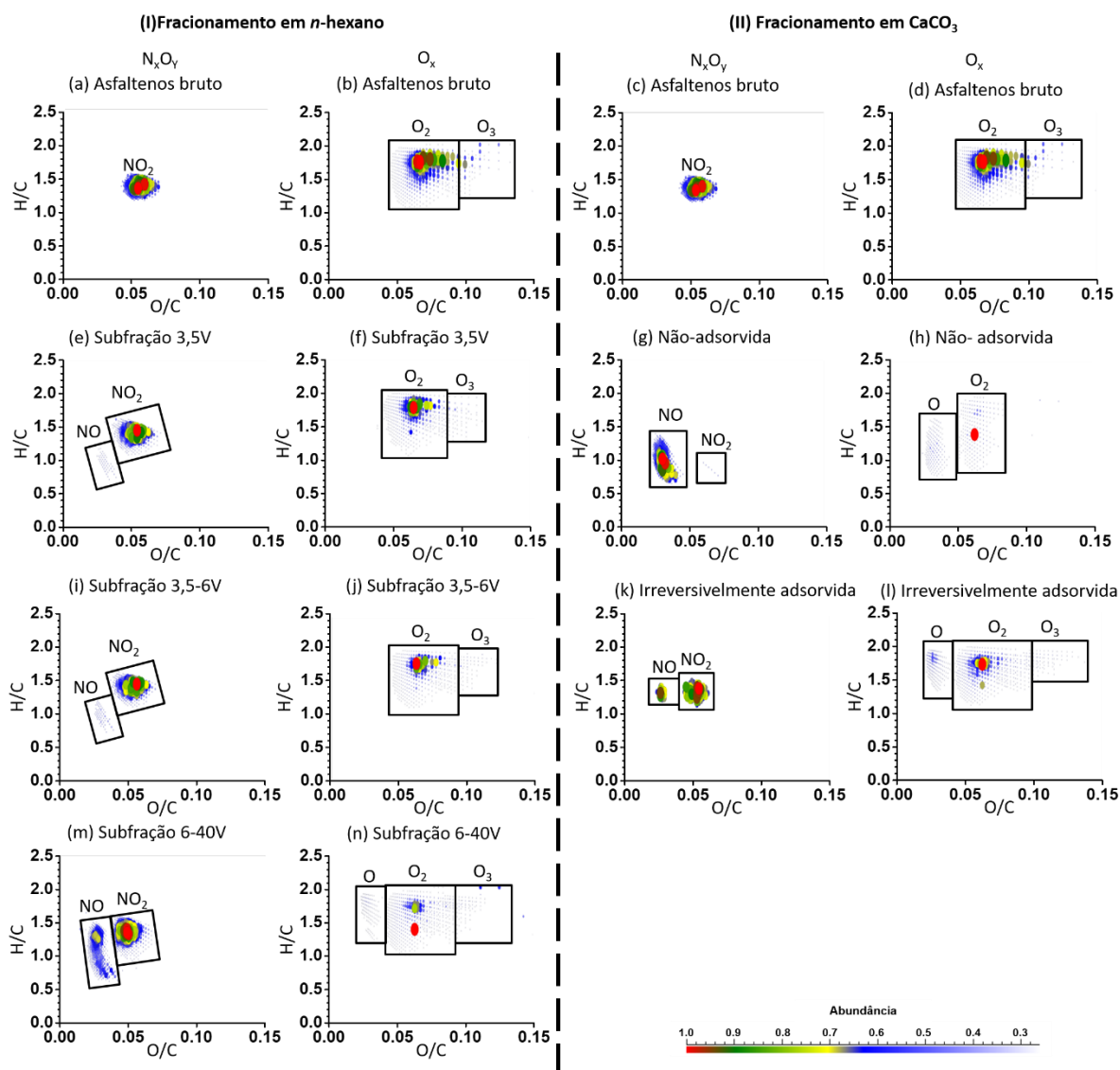


Figura 28. Diagramas de van Krevelen para as espécies N_xO_y e O_x , geradas a partir dos dados ESI(-) FT-ICR MS dos asfaltenos bruto e suas respectivas subfrações obtidas pelo fracionamento em n -hexano (I) e em $CaCO_3$ (II).

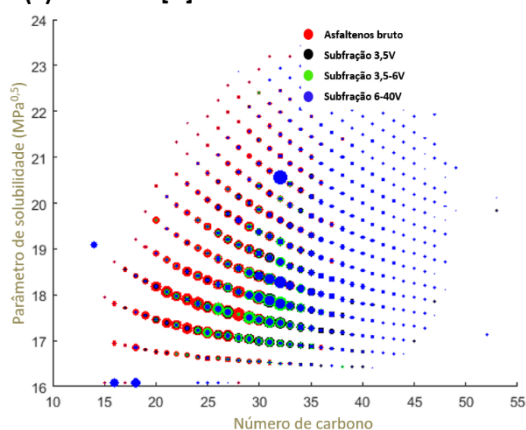
A **Figura 29** exibe uma comparação da distribuição dos parâmetros de solubilidade para as classes $NO_2[H]$ (a e b) e $O_2[H]$ (c e d) entre os asfaltenos bruto e as amostras obtidas em n -hexano (I) e em $CaCO_3$ (II). Valores médios de δ entre 16 a 24 MPa^{0,5} foram encontrados. De acordo com a **Figura 29**, uma sobreposição das classes $NO_2[H]$ (**Figura 29a**) e $O_2[H]$ (**Figura 29 b**) é observada entre as diferentes amostras obtidas pelo fracionamento em n -hexano. No entanto, um deslocamento

para maiores valores de parâmetros de solubilidade é observado na subfração 6-40V, para a classe NO₂[H]. O perfil mais aromático da amostra poderia justificar esse deslocamento, pois tanto a polaridade como a aromaticidade estão relacionadas com o fenômeno de precipitação dos asfaltenos.¹³

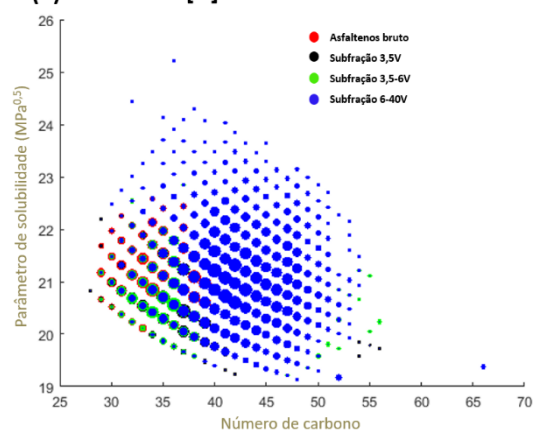
Os parâmetros de solubilidade das subfrações obtidas a partir do fracionamento em CaCO₃ podem ser visualizadas na **Figura 29** c-d, para as classes O₂[H] e NO₂[H], onde um deslocamento para maiores valores de parâmetro de solubilidade é observado para a subfração irreversivelmente adsorvida. Os deslocamentos dos parâmetros de solubilidade podem ser melhor visualizados pelo gráfico bidimensional (**Figura 30**).

(I) Fracionamento em *n*-hexane

(a) Classe O₂[H]

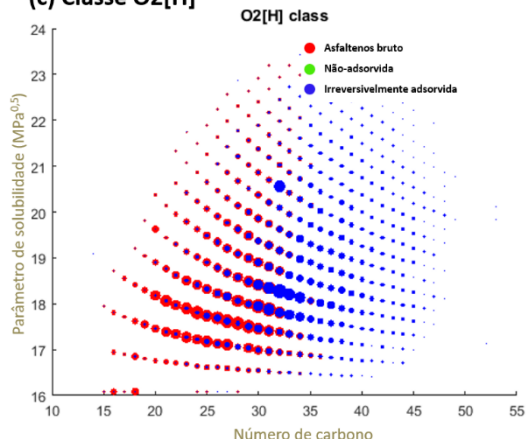


(b) Classe NO₂[H]



(II) Fracionamento em CaCO₃

(c) Classe O₂[H]



(d) Classe NO₂[H]

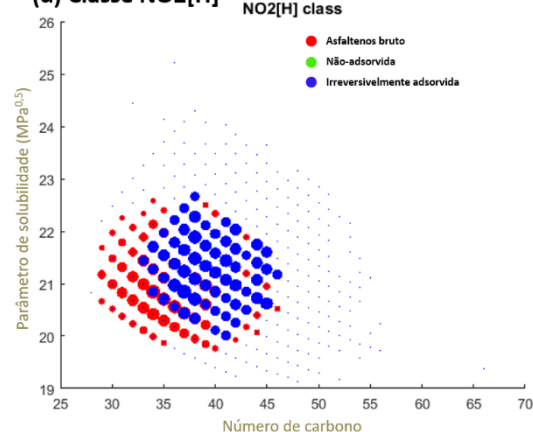


Figura 29. Parâmetros de solubilidade versus número de átomos de carbono para as classes NO₂[H] e O₂[H] e para as subfrações obtidas pelo fracionamento em *n*-hexano (I) e em CaCO₃ (II).

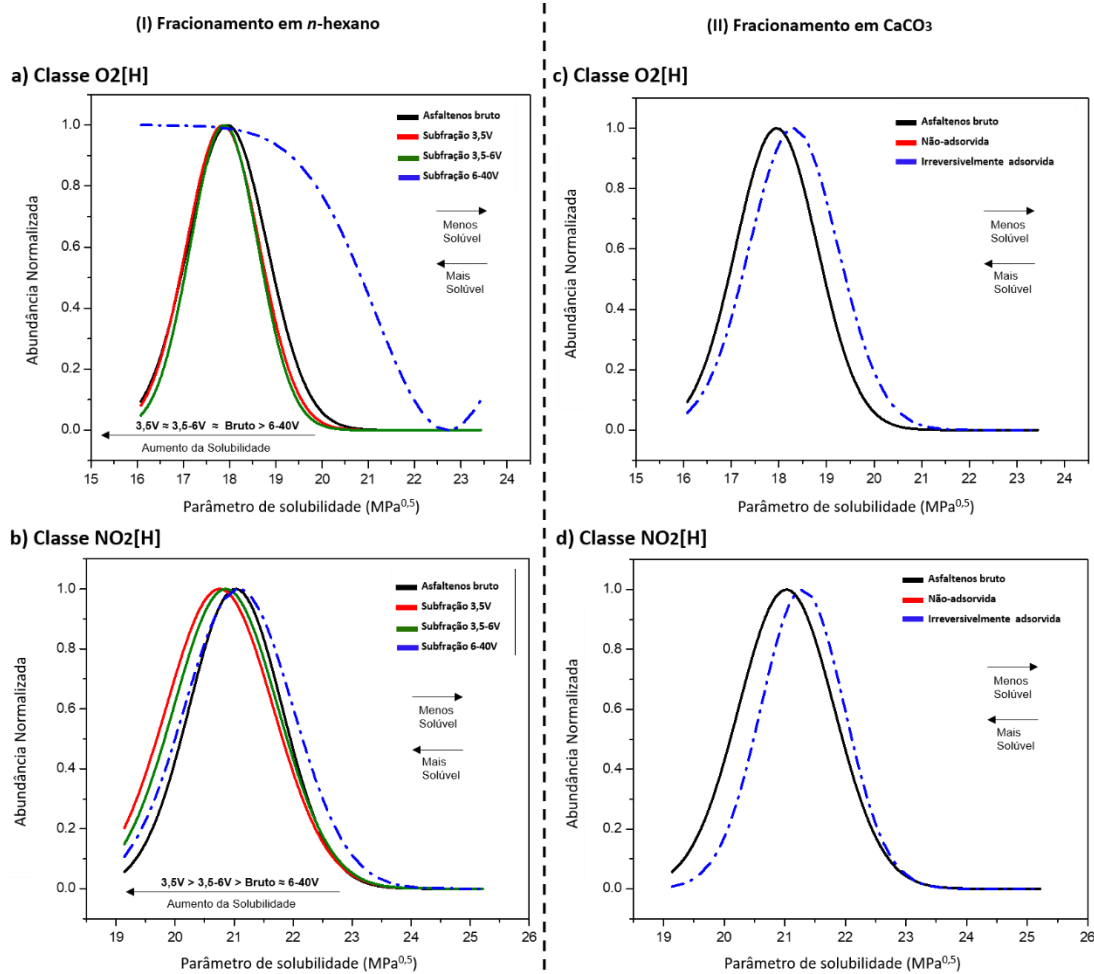


Figura 30. Distribuição dos parâmetros de solubilidade para as classes $NO_2[H]$ e $O_2[H]$ para os asfaltenos bruto e subfrações obtidas pelo fracionamento em n -hexano (I) e em $CaCO_3$ (II).

2.6. Conclusão

As análises de ESI($\pm$)FT-ICR MS proporcionaram informações moleculares mais detalhadas sobre as amostras, em que uma quantidade maior de espécies polares com menor número de carbonos foi observada principalmente para a subfração irreversivelmente adsorvida em $CaCO_3$. Observou-se que a distribuição DBE e NC foi importante para associar a informação química com parâmetros de solubilidade. Os parâmetros de solubilidade (δ) calculados a partir dos dados de ESI($\pm$)FT-ICR MS exibiram valores médios de parâmetros de solubilidade entre 16 e 25 $MPa^{0.5}$. Uma maior sobreposição das classes foi observada entre as subfrações produzidas em n -hexano, indicando uma menor tendência para precipitar em hidrocarbonetos comparado às subfrações obtidas em $CaCO_3$. Por outro lado, as subfrações obtidas do fracionamento em $CaCO_3$ apresentaram um deslocamento para

maiores valores de parâmetros de solubilidade, principalmente para a subfração irreversivelmente adsorvida, indicativo da menor solubilidade dessa subfração em hidrocarbonetos alifáticos, provavelmente por seu perfil mais polar. Os resultados apresentados aqui mostram que o método de fracionamento em CaCO_3 foi capaz de produzir subfrações, com diferentes parâmetros de solubilidade, aromaticidade e polaridade.

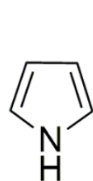
Capítulo 3: GASÓLEO

3.1. Introdução

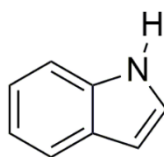
O gasóleo a vácuo (GOV) é uma fração pesada do petróleo obtida da destilação a vácuo no refino do petróleo,¹¹⁴ sendo composto principalmente de hidrocarbonetos lineares (parafinas), naftênicos (parafinas cíclicas), hidrocarbonetos aromáticos e quantidades relevantes de metais (Ni, V, Cu, Fe, Na, K, Ca e Mg), cerca de 0 a 0,02 %, oxigênio (0 a 2%), enxofre (0 a 7,5 %) e nitrogênio (0 a 0,2 %). Sendo que, de 25 % a 30 % do nitrogênio presente no petróleo de origem estão contidos na fração de GOV.^{115,116} Pode ser usado como matéria-prima no craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) para produzir gás liquefeito de petróleo (GLP) e gasolina.¹¹⁵ Sabe-se que este material contém uma grande quantidade de nitrogênio¹¹⁵ e PAHs,¹¹⁷ reconhecidos pelo seu potencial nocivo no processo do FCC, causando redução na produção de gasolina e GLP^{118,119} através da inibição e desativação dos catalisadores do FCC.¹¹⁸⁻¹²⁰

Os compostos nitrogenados são classificados como não-básicos ou básicos (**Figura 31**). Os compostos não básicos incluem pirrol, indol e carbazol e seus análogos (**Figura 31 a**),¹²⁰ enquanto os compostos básicos de nitrogênio incluem piridina, quinolina, isoquinolina, acridina e fenantridina e seus derivados (**Figura 31 b**).

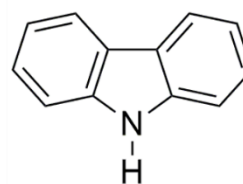
(a) Nitrogenados não-básicos



Pirrol

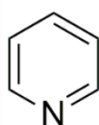


Indol

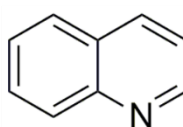


Carbazol

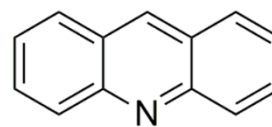
(b) Nitrogenados básicos



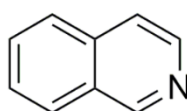
Piridina



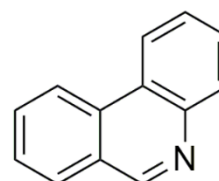
Quinolina



Acridina



Isoquinolina



Fenantridina

Figura 31. Compostos nitrogenados: (a) espécies não-básicas e (b) espécies básicas.

Os compostos nitrogenados básicos são considerados os principais responsáveis pela desativação do catalisador no processo de FCC.¹²⁰ Li *et al.* (2011)¹²¹ propuseram que a estrutura de um composto nitrogenado básico tem um efeito mais significativo no desempenho do FCC do que os compostos nitrogenados não-básicos. Outros estudos relataram que o efeito de envenenamento poderia ser relacionado à capacidade desses compostos em adsorver reversivelmente nos sítios ácidos dos catalisadores. Este fenômeno indesejado diminui a densidade dos sítios ácidos,^{115,120} aumentando a formação de coque e dificultando o ciclo de produção de óleo leve, que são produtos de maior interesse comercial em unidades da FCC.¹²² A remoção dos compostos nitrogenados pode ser um importante passo para se alcançar uma melhor eficiência nos processos de refinaria e também em atender à nova legislação ambiental sobre especificações de combustível, que visam por exemplo diminuir a emissão de poluentes como óxidos de nitrogênio (NO_x).¹²³

O hidrotratamento (HDT) e a hidrodesulfurização (HDS) são os métodos mais comuns e eficientes utilizados mundialmente em refinarias de petróleo nas unidades de hidrotratamento para remoção de compostos nitrogenados e sulfurados em produtos como nafta, querosene e diesel. No entanto, um processo típico de HDT requer alta temperatura, alta pressão e alto consumo de hidrogênio, tendo um alto custo para as refinarias.^{119,124}

Outras metodologias também podem ser utilizadas como, por exemplo, desnitrogenação por adsorção,^{119,124} desnitrogenação oxidativa,¹²⁵ e desnitrogenação extrativa.^{114,126} Porém, todos estes métodos são geralmente usados em escala de bancada. A vantagem de usar um processo de adsorção para a remoção de compostos de enxofre e nitrogênio em hidrocarbonetos é que estes processos têm um consumo de energia bem menor que um processo HDT, onde altas pressões e temperaturas de operação são obrigatórias. O processo de adsorção gera menor quantidade de subprodutos, ao contrário do processo oxidativo, e pode ser realizado com uma ampla gama de adsorventes, tais como óxidos metálicos, gel de sílica, zeólitas, resinas de troca iônica, alumina ativada, carvão ativado, adsorventes poliméricos, grafite e óxido de grafite.^{119,124,127}

Grande parte dos trabalhos na literatura que relatam estudos de GOV referem-se à caracterização ou remoção dos compostos nitrogenados presentes nessa fração. Como o trabalho de Liu *et al.* (2012),¹²⁸ que estudaram a distribuição de compostos nitrogenados em GOV, diesel e resíduo de craqueamento por ESI-FT-ICR MS. Os autores descreveram os compostos N₁ como a classe majoritária detectada em todas as amostras, contudo elas se diferenciavam quanto ao NC e DBE. O GOV apresentou número de carbonos entre C₂₀ a C₂₄, com DBE em maior abundância entre 5 a 10, apresentando também, em menor abundância, espécies N₂ e N₂S₁. O diesel exibiu menor NC e menor DBE, enquanto o resíduo de craqueamento apresentou número de carbonos entre C₂₄ a C₂₈, com DBE em maior abundância entre 8 a 12, no entanto essa fração apresentou maior abundância de compostos da classe N₂.¹²⁸

Resultados similares para a distribuição de compostos nitrogenados no GOV também foi descrito por Li *et al.* (2014),¹¹⁴ que igualmente empregou ESI-FT-ICR MS na caracterização de três amostras de GOV. Kim *et al.* (2011)⁵⁵ estudaram a composição molecular do GOV e de óleo de chorume (com pontos de fusão similares na faixa de 201-650 °C) aplicando APPI por FT-ICR MS. As análises revelaram que ambas amostras continham componentes nitrogenados poliaromáticos. O GOV

apresentou hidrocarbonetos mono e di-aromáticos como seus principais constituintes, bem como hidrocarbonetos contendo enxofre. Enquanto a lama de chorume continha principalmente hidrocarbonetos poliaromáticos e hidrocarbonetos contendo enxofre.⁵⁵

Shishkova *et al.* (2011)¹²² investigaram a remoção de compostos nitrogenados em GOV através do tratamento com 6 % de ácido sulfúrico. A composição de hidrocarbonetos permaneceu praticamente inalterada entre o GOV original e o tratado com ácido, no entanto os compostos nitrogenados básicos foram completamente removidos. Em outro estudo, foram descritos os efeitos prejudiciais das espécies nitrogenadas básicas presentes em quatro amostras com diferentes teores de nitrogênio no desempenho do FCC. Entre as amostras, uma era de GOV original, uma recebeu tratamento com ácido sulfúrico e em outras duas foram adicionados compostos nitrogenados. Os autores concluíram que o tratamento com ácido foi efetivo na remoção de compostos nitrogenados básicos. Os GOVs com maiores teores de nitrogenados básicos diminuíram a atividade das reações além de causarem mudanças na distribuição dos produtos, diminuindo o rendimento da gasolina, enquanto ocorreu um aumento do rendimento de coque e hidrogênio.¹¹⁵

3.1.1. Material adsorventes

A seleção do material de adsorção depende do tipo de composto químico que será removido, levando em consideração sua capacidade de adsorção, seletividade, regenerabilidade, vida e preço do adsorvente.¹²⁷ Em 2015, Feng *et al.*¹²⁴ sugeriram o uso de quatro adsorventes com base em carbono (carvão ativado, carvão ativado modificado oxidativamente, grafite e óxido de grafite) para remover seletivamente a quinolina de um modelo de combustível de hidrocarbonetos. Eles concluíram que os quatro adsorventes à base de carbono possuíam uma boa capacidade de adsorção, destacando que o óxido de grafite mostrou uma maior capacidade de adsorção para quinolina comparado com os demais adsorventes.¹²⁴

Wu *et al.* (2007)¹²⁹ usaram nitrato de alumínio e isopropóxido de alumínio como precursores para preparar óxidos porosos bimodais mistos contendo alumina e sílica, através do método sol-gel, com adição de um surfactante não iônico como agente de direcionamento da estrutura. Os óxidos mistos de alumina e sílica mostraram ter capacidade de remover efetivamente os compostos nitrogenados básicos do óleo diesel, como piridina. Além disso, o material é facilmente regenerado pela lavagem com solventes polares.¹²⁹

Misra *et al.* (2016)¹¹⁹ propuseram a remoção seletiva de compostos nitrogenados do gasóleo leve com um novo adsorvente polimérico. Um polímero com emulsão de fase interna elevada (poli-HIPE) foi sintetizado usando uma mistura monomérica de resina de poliéster insaturado, metacrilato de glicidila e divinilbenzeno. Este material foi capaz de adsorver seletivamente espécies de nitrogênio (14,6%) durante o primeiro contato com o gasóleo leve à temperatura ambiente.¹¹⁹

Para produzir um combustível ultra limpo, Almarri *et al.* (2009)¹³⁰ avaliaram o desempenho de adsorção de sete tipos de amostras comerciais de carbono ativados e três amostras de alumina ativadas em um sistema de adsorção em leito e em um sistema de adsorção em leito fixo com fluxo. Os autores concluíram que os carbonos ativados são adsorventes promissores para a remoção de espécies de nitrogênio. O material exibiu boa regenerabilidade em tolueno e alta capacidade e seletividade para capturar compostos nitrogenados básicos e não básicos. No entanto, diferentes adsorventes produziram diferentes seletividades.¹³⁰

Na literatura, vários tipos de adsorventes comerciais, por exemplo, argila, zeólitos, alumina, e sílica-alumina, já foram avaliados em um sistema de adsorção em leito fixo.^{127,130-132} Em 2005, Figueiredo *et al.*¹³¹ observaram que a argila tem ótimo potencial de remoção de compostos nitrogenados do diesel; sendo verificado que o adsorvente selecionado pode ser reutilizado por deslocamento com um gás inerte a alta temperatura, procedimentos de eluição usando solventes orgânicos, ou queima controlada com uma mistura de Ar/gás inerte. Shue *et al.* (1981)¹³³ concentraram compostos contendo oxigênio e nitrogênio na fração de maltenos de óleo de xisto usando cromatografia de complexação de argila-FeCl₃, resultando em um enriquecimento de até 5-6 vezes em relação à fração de hidrocarbonetos.

Geralmente, essas variedades de adsorventes contêm estruturas macro e mesoporosas, que melhoram o transporte de massa através do material, proporcionando ao mesmo tempo uma grande superfície de reação nas estruturas mesoporosas.¹²⁹ Em um estudo recente, adsorventes de sílica mesoporosa modificados com lítio foram preparados para remover seletivamente os compostos de nitrogênio dos resíduos de HDS de diesel fornecido por uma refinaria.¹³⁴ A sílica e a argila têm estruturas mesoporosas, que é uma das razões para a seleção desses materiais para remoção de espécies de nitrogênio em GOV.¹²⁷

3.2. Problemática

Na indústria, depois da etapa de destilação, os compostos nitrogenados concentram-se nas frações mais pesadas, como o GOV. Essas espécies inibem as reações de HDS e desativam os catalisadores das unidades de FCC, o que reduz o número de reações possíveis, diminuindo a produção de produtos de maior valor comerciais como: nafta, querosene e diesel. Devido aos problemas citados, a indústria busca uma forma eficiente para a remoção de compostos nitrogenados para obter um melhor rendimento de produtos de maior valor no processo de refino.²¹

3.3. Objetivos

- Estudar a eficácia da remoção das espécies de nitrogênio em uma amostra de GOV original e frações do GOV tratadas com argila e sílica através da caracterização dessas pela técnica de ESI(±)FT-ICR MS.

3.4. Metodologia

3.4.1. Reagentes

Metanol (99,9 %, MeOH), trifluoroacetato de sódio (98 %, NaTFA), ácido fórmico (99 %, HCOOH) e hidróxido de amônio (98 %, NH₄OH), todos da marca Sigma-Aldrich Chemicals (St. Louis, MO, USA) e tolueno (98 %) da marca Vetec® Química Fina Ltda (Rio de Janeiro-Brasil) foram os reagentes empregados nas análises de ESI(±)FT-ICR MS e utilizados como recebidos, sem qualquer purificação adicional.

3.4.2. Amostras

As amostras de GOV foram obtidas na Refinaria Duque de Caxias (REDUC, PETROBRAS), sendo originadas, predominantemente de óleos da Bacia de Campos (RJ). Foram analisadas dezessete amostras: GOV original e 16 amostras de GOV que foram coletadas de um leito fixo preenchidas com adsorventes (sílica ou argila) conforme descrito por Silva (2016).¹³⁵ Resumidamente, utilizou-se uma coluna de aço inox de aproximadamente 2,5 cm de diâmetro e 24 cm de altura como leito fixo. A temperatura ao longo do leito foi controlada através de uma seção de aquecimento com um termopar interno. Após a coluna ser empacotada com o adsorvente

selecionado e o sistema montado, o adsorvente foi pré-tradado com um fluxo de nitrogênio à 150 °C por uma hora e alimentação ascendente da coluna com uma bomba modelo Aldos. As amostras foram coletadas (4 mL) em duas temperaturas (80 °C e 150 °C), sendo controladas através de uma manta de aquecimento ao longo e ao entorno da coluna e um termopar introduzido no leito de absorção. e intervalos de tempo pré-definidos (60, 180, 240 e 420 minutos). A temperatura e a velocidade espacial foram variadas até o estabelecimento do equilíbrio, dado pela igual concentração de compostos nitrogenados na entrada e saída da coluna.¹³⁵ Tal procedimento foi realizado na REDUC para avaliar o desempenho de materiais adsorventes comerciais (argila e sílica) na remoção dos compostos nitrogenados do GOV e a descrição detalhada do procedimento pode ser também encontrada em Silva *et al.* (2016).¹³⁶

As amostras foram nomeadas de acordo com a variação de tempo e temperatura, conforme a seguir: GOV, argila 1 (60 min/80 °C), argila 1 (60 min/150 °C), argila 2 (180 min/80 °C), argila 2 (180 min/150 °C), argila 3 (240 min/80 °C), argila 3 (240 min/150 °C), argila 4 (420 min/80 °C), argila 4 (420 min/150 °C), sílica 1 (60 min/80 °C), sílica 1 (60 min/150 °C), sílica 2 (180 min/80 °C), sílica 2 (180 min/150 °C), sílica 3 (240 min/80 °C), sílica 3 (240 min/150 °C), sílica 4 (420 min/80 °C) e sílica 4 (420 min/150 °C). No **quadro 7** pode-se visualizar as principais características texturais dos materiais adsorventes utilizados. No **quadro 8** encontra-se o teor de nitrogênio total do GOV coletados das curvas de ruptura de argila e sílica a 80 °C e 150 °C em diferentes tempos. O teor de nitrogênio total do GOV original foi de 2535 µg/g. Dados cedidos pela REDUC e publicados por Silva *et al.* (2016).¹³⁶

Quadro 7. Caracterização dos adsorventes argila e sílica utilizados na remoção dos compostos nitrogenados

Propriedades	Argila	Sílica
Área específica (m ² /g)	276,4	569,4
Volume de poros (cm ³ /g)	0,33	0,59
Densidade real (g/mL) – ASTM D-4892	2,04	1,93
Diâmetro médio de poros (Angstroms)	48,2	53,3
Porosidade	0,40	0,59
Densidade de sítios ácidos (µ mols de NH ₃ /g de adsorvente)	341,0	4,1

Fonte: Extraído de Silva *et al.* (2016)¹³⁶

Quadro 8. Teor de nitrogênio total das amostras coletadas das curvas de ruptura de argila e sílica a 80 °C e 150 °C em diferentes tempos.

Tempo (min)	Identificação das amostras	Argila		Sílica	
		Teor de nitrogênio total (µg/g)		Teor de nitrogênio total (µg/g)	
		80 °C	150 °C	80 °C	150 °C
60	Amostra 1	833	38	388	200
180	Amostra 2	1520	766	1210	1370
240	Amostra 3	2070	1460	1770	1930
420	Amostra 4	2310	2280	2230	2440

Fonte: Extraído de Silva et al. (2016)¹³⁶

3.4.3. Análises por ESI(±)FT-ICR MS

As análises de FT-ICR MS foram realizadas em um equipamento híbrido de 9,4 T Q-FT-ICR MS (Solarix, Bruker Daltonics Bremen, Alemanha) equipado com uma fonte ESI comercialmente disponível (Bruker Daltonics) definida para operar em uma faixa de m/z 200–1200. Espectros de massa foram adquiridos utilizando o modo de ionização positivo (+) e negativo (-) para o ESI.

Cada espectro foi adquirido com acumulação de 200 varreduras com um domínio de tempo de 4M (*mega-point*). Todos os espectros de massa foram calibrados externamente usando uma solução de NaTFA de concentração 0,05 mg mL⁻¹ (m/z de 200 a 1200) e posteriormente foram internamente recalibrados no software DataAnalysis 4.0 (Bruker Daltonics) utilizando um conjunto de compostos alquilados homólogos mais abundantes para cada amostra. Um poder de resolução, $m/\Delta m_{50\%} = 465,000\text{--}610,000$ (o qual $\Delta m_{50\%}$ é a largura total do sinal na metade de sua altura máxima no m/z 400) e precisão de massa < 1 ppm forneceu as atribuições de fórmulas moleculares inequívocas para todos os íons moleculares.

3.4.3.1. Preparo dos gasóleos para as análises por ESI(±) FT-ICR MS

As amostras foram diluídas a 1mg mL⁻¹ em 50:50 (v/v) de tolueno/metanol contendo 0,1 % v/v de HCOOH nas análises de ESI (+) e 0,1 % de NH₄OH nas análises de ESI(-). A solução resultante foi injetada por infusão direta a uma vazão de 12 µL min⁻¹ na fonte ESI, a qual estava programada nas seguintes condições: pressão de gás nebulizador de 1,5 bar, voltagem capilar de ±3,0-3,5 kV, temperatura do capilar

de transferência de 250 °C. O tempo de acumulação de íons no hexapolo foi de 0,03-0,20 s.

3.4.3.2. *Processamento dos dados por ESI(±) FT-ICR MS*

Os espectros de massa foram adquiridos e processados usando um algoritmo personalizado desenvolvido especificamente para processamento de dados de petróleo, Software Composer® (Sierra Analytics, Modesto, CA, EUA). O software DataAnalysis 4.0 (Bruker Daltonics) foi utilizado para a obtenção das imagens dos espectros. A composição elementar dos compostos foi determinada medindo os valores m/z , e o M_w obtido com base no valor centroide do perfil gaussiano. Gráficos com a distribuição dos compostos contendo heteroátomos e gráficos de distribuição de DBE foram construídos no Microsoft Excel®. Gráficos de DBE versus o NC e diagramas de van Krevelen foram construídos pelo Software Composer®. Tais gráficos foram criados para melhor visualização e interpretação dos dados. O grau de insaturação de cada molécula pode ser determinado diretamente do seu valor DBE de acordo com a **eq. 11**.

3.5. Resultados e discussão

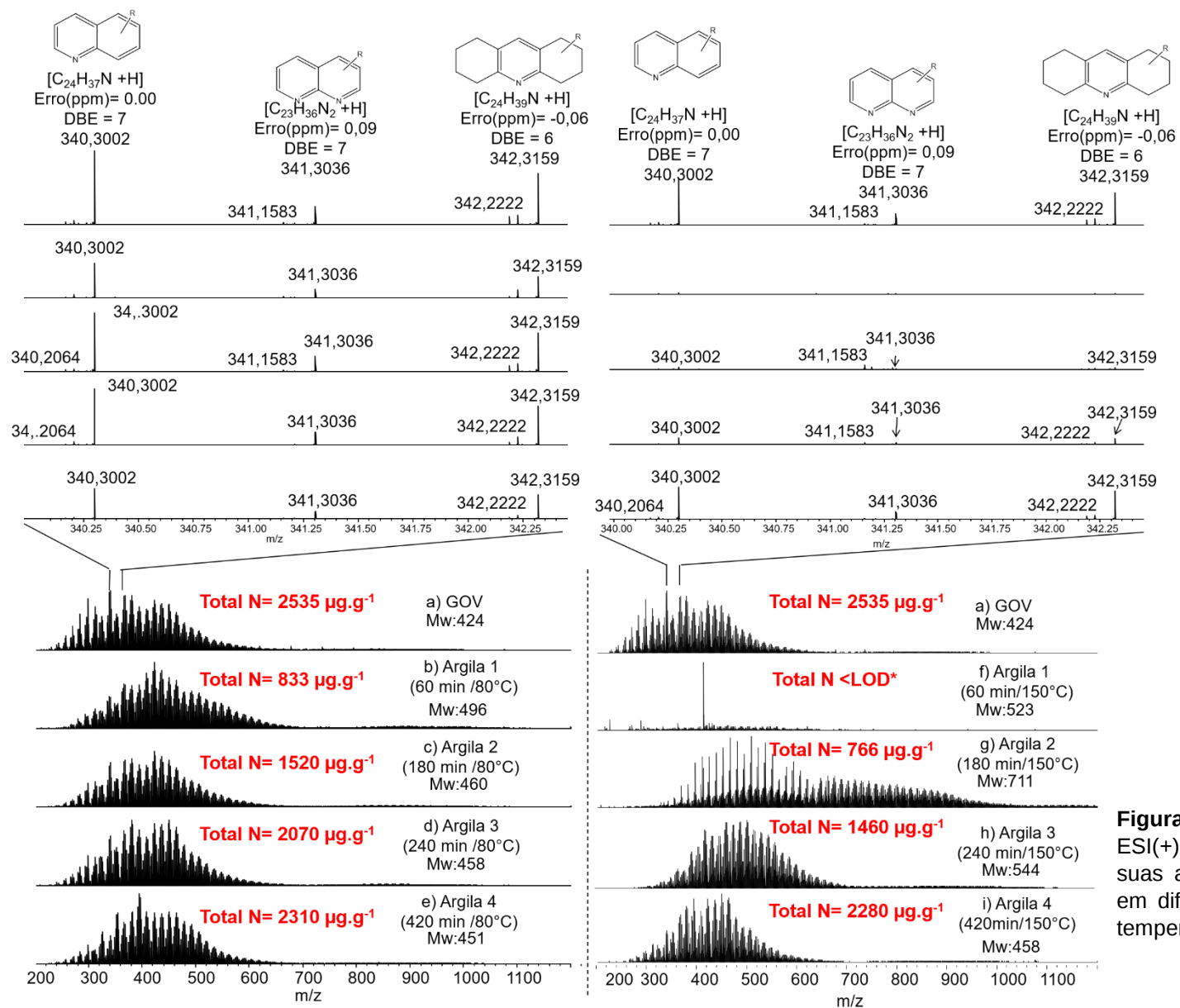
3.5.1. *Análises por ESI(+) FT-ICR MS*

Nas **Figuras 32 e 33** estão apresentados os espectros de massa obtidos por ESI(+)FT-ICR do GOV original e suas amostras tratadas com argila e sílica obtidas a partir de curvas de ruptura em leito de adsorção em quatro tempos distintos (60, 180, 240 e 420 min) e a duas temperaturas (80 e 150 °C). O espectro de massa do GOV (**Figuras 32 a e 33 a**) mostrou um perfil com uma faixa de m/z 220-680, com um M_w centrado a aproximadamente 424 Da. As amostras de GOV tratados (argila e sílica) apresentaram um deslocamento do espectro para maiores valores de M_w . Para as amostras de GOV tratados com argila (**Figura 32**), o M_w máximo atingido foi de 711 Da quando submetida a 150 °C durante 180 min de tratamento (**Figura 32 g**). Para as amostras tratadas com sílica, um M_w máximo ($M_w = 544$ Da) é atingido quando a amostra foi submetida a $T = 80$ °C e $t = 60$ min (**Figura 33 b**). Li *et al.* (2014)¹¹⁴ e Liu *et al.* (2012)¹²⁸ usaram ESI(+) FT-ICR MS para caracterizar os compostos nitrogenados de óleos desparafinados, diesel, GOV e resíduo de craqueamento. Os

resultados aqui apresentados foram semelhantes àqueles dos referidos estudos, cujos perfis de espectro de massa apresentaram valores de m/z variando de 150 a 800 Da.

Observou-se que a temperatura e o tempo de tratamento afetaram tanto o M_w , quanto o teor de nitrogênio total das amostras tratadas com argila e sílica (**Figuras 32 e 33**). Quando os resultados obtidos no mesmo tempo de ruptura são comparados (por exemplo, **Figura 32 c** vs **Figura 32 g**) para amostras de GOV tratadas com argila durante 180 minutos, a temperatura teve um efeito no M_w , aumentando seus valores, com a melhor remoção dos compostos a 150 °C (**Figura 32 f**). Em contraste, para amostras de GOV tratadas com sílica, na maioria dos casos (**Figura 33 c** vs **Figura 33 g**), a condição ideal é observada a 80 °C.

Quando a influência do tempo de ruptura na remoção de compostos nitrogenados em ambas as temperaturas de desnitração é analisada, o tempo de 60 minutos mostra-se mais eficiente, como pode ser observado na expansão do espectro na região de m/z 340-342. Nota-se que a amostra de GOV tratada com argila ($T = 150$ °C e $t = 60$ min) não apresenta compostos nitrogenados (**Figura 32 f**), evidenciando uma remoção mais eficiente dessas espécies químicas.



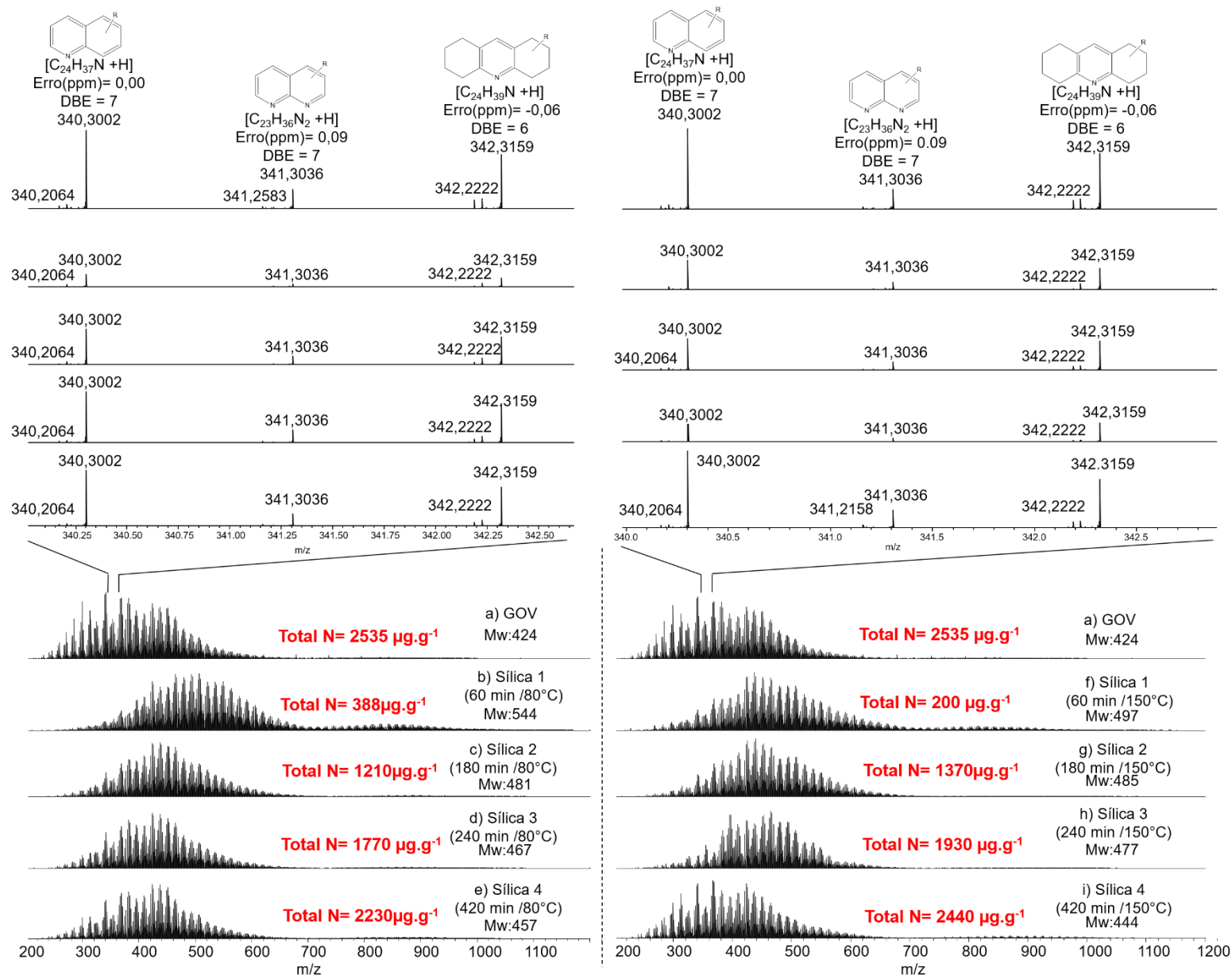


Figura 33. Espectros de massa de ESI(+)-FT-ICR do GOV original e suas amostras tratadas com sílica em diferentes tempos de ruptura e temperaturas.

Os resultados do FT-ICR MS estão qualitativamente de acordo com os dados do **quadro 8** (dados inseridos na **Figura 32**), indicando que a remoção dos compostos nitrogenados total pela argila foi mais eficiente a maiores temperaturas, no entanto, o mesmo não foi observado para a sílica. A eficiente remoção de nitrogênios pela argila à temperatura elevada indica que o mecanismo de adsorção da argila é diferente do mecanismo de adsorção da sílica. A argila tem uma maior densidade de sítios ácidos (**quadro 7**), resultando em um processo de quimissorção entre os sítios ácidos com os compostos nitrogenados do GOV.

A influência da temperatura na remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados em amostras de hidrocarbonetos usando o processo de adsorção foi descrita por Wen *et al.* (2010),¹³⁷ que estudaram a adsorção de compostos de enxofre e nitrogênio em carvão ativado de amostras de diesel. Os autores usaram dibenzotiofeno e 4,6-dimetildibenzotiofeno como espécies representativas dos compostos de enxofre, e quinolina, indol e carbazol para representar os compostos nitrogenados. Foi observado que a adsorção de heteroátomos aumentava quando a temperatura era elevada. Esse fenômeno foi atribuído ao processo de quimissorção.¹³⁷

A sílica possui baixa acidez em sua superfície (**quadro 7**), o que pode indicar que os compostos nitrogenados estão ligados fracamente a superfície da sílica por forças de van der Waals. Esse fenômeno também é conhecido como adsorção física, que ocorre com maior intensidade em temperaturas mais baixas e diminui à medida que a temperatura aumenta.¹³⁸ A adsorção física pode explicar por que a remoção dos compostos nitrogenados pela sílica as temperaturas mais altas não são eficientes.

As expansões dos espectros realizadas na região em torno do m/z 340 para todas as amostras (GOV e GOV tratado) (**Figuras 32 e 33**) mostram a diminuição da intensidade absoluta de alguns sinais, tais como m/z 340,3002, íon $[C_{24}H_{37}N + H]^+$; m/z 341,3036, íon $[C_{23}H_{36}N_2 + H]^+$; e m/z 342,3159, íon $[C_{24}H_{39}N + H]^+$. Nota-se que todos os sinais mencionados acima têm sua intensidade relativa diminuída da amostra de GOV original para às amostras de GOV tratadas. Nenhum composto nitrogenado foi detectado na amostra argila 1 (60 min/150 °C) (**Figura 32 f**). Esse comportamento fornece evidência de que a remoção de espécies nitrogenadas usando argila como material adsorvente a 150 °C é mais eficiente que o tratamento com sílica nas mesmas condições (**Figura 33 f**). Mikhail *et al.* (2002)¹³⁹ relataram que a maior acidez da argila confere maior quantidade de sítios ácidos. Além disso, a superfície ácida da argila favorece a interação com compostos básicos que contêm nitrogênios com elétrons

livres. Dessa forma, o fato de a argila exibir maior acidez em relação a sílica (**quadro 7**), explica sua maior eficiência.

A distribuição de classe dos compostos identificados no GOV original e suas amostras tratadas com argila e sílica são mostrados na **Figura 34**. Note que a classe mais abundante identificada é a classe N[H], que corresponde as espécies de nitrogênio básicos, como piridinas e quinolinas, estando de acordo com a literatura.^{39, 114} A classe N₂[H] apresenta-se em menor abundância, que também corresponde a espécies básicas de nitrogênio, tais como compostos derivados de biperidina. A eficiência de ionização de vários compostos básicos no modo de ionização positiva foi extensivamente estudada pelo grupo de Ikonomou,¹⁰⁶ Amad,¹⁴⁰ e pelo grupo de Kebarle.¹⁴¹ Tais estudos relatam que o modo positivo de ionização do ESI(+) facilita principalmente a detecção de compostos com baixos valores de constante de dissociação de base (pK_b) suprimindo assim a ionização de espécies com menor basicidade, tais como compostos fenólicos (classes O e O₂) e classes mistas (classes NO e N₂O, etc.).

Após o tratamento do GOV, uma redução total da intensidade relativa da classe N[H] (de 90 % em GOV para 10 % na amostra tratada) na amostra de argila 1 (60 min/150 °C) (**Figura 34 a**) é observada, provando uma maior eficiência na remoção de espécies nitrogenadas.¹³⁹ Como consequência da diminuição da classe N[H], ocorre um aumento na intensidade relativa de compostos oxigenados (correspondente às classes O[H] e O₂[H]) nas amostras tratadas com argila, amostra 1 (60 min/150 °C) e amostra 2 (180 min/150 °C) (**Figura 34 a**). Tal comportamento é resultado da supressão iônica, o qual após a remoção dos compostos nitrogenados através do processo de adsorção, os compostos de oxigênio são facilmente ionizados (furanos, por exemplo, que têm pK_a = 35,6).¹⁴²

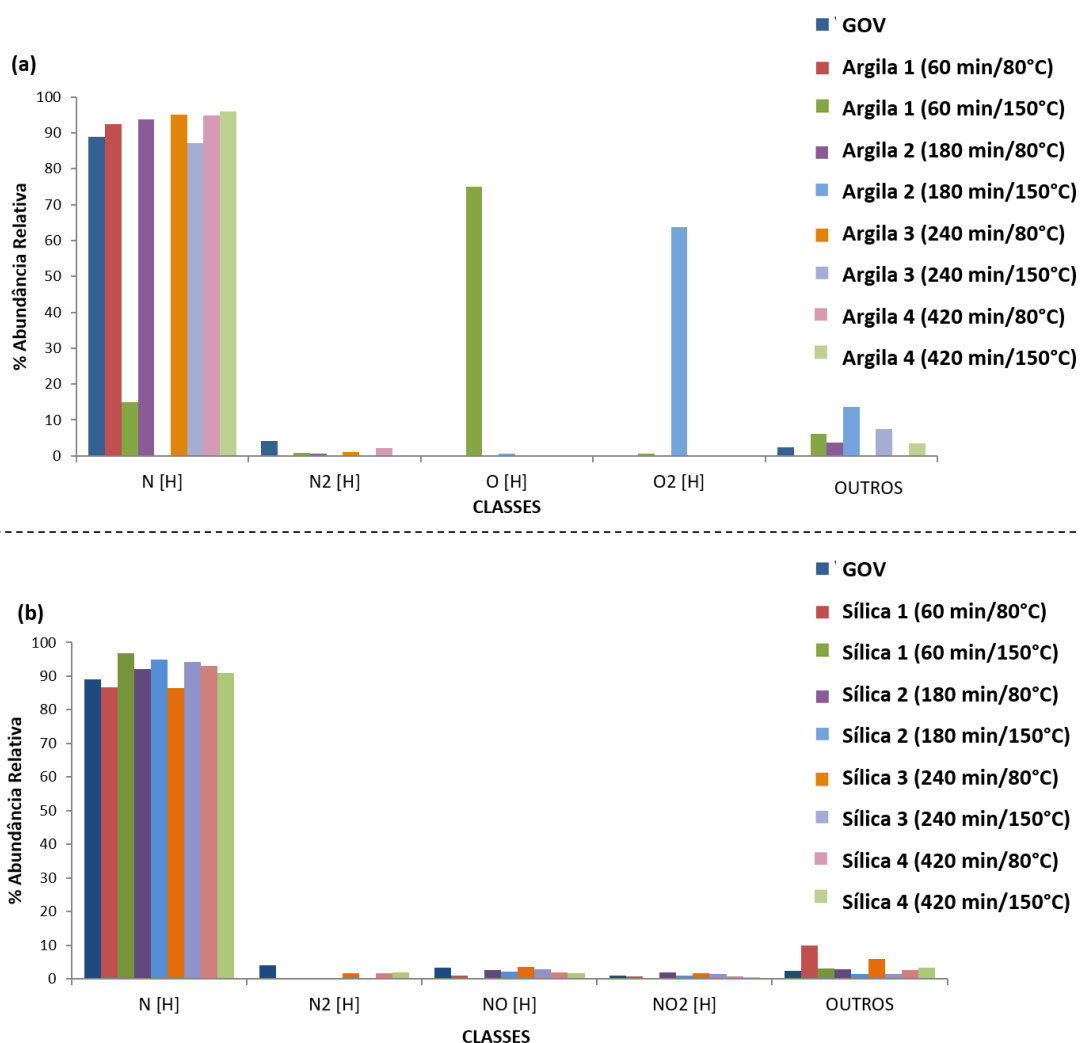


Figura 34. Distribuição de classe dos dados de ESI(+)-FT-ICR MS para o GOV original e suas frações tratadas com (a) argila e (b) sílica.

O gráfico de DBE por intensidade das classes N[H] e N₂[H] do GOV original e suas frações tratadas com argila foram comparados e exibidos na **Figura 35**, onde compostos com abundância máxima apresentaram uma média de DBE= 6-9. Uma redução significativa da classe N[H] (**Figura 35 a**) é observada para as amostras tratadas com argila. Em alguns casos, como na amostra argila 1 (60 min/150 °C) e a amostra argila 2 (180 min/150 °C), é evidente que os compostos nitrogenados são parcialmente ou completamente removidos. Por outro lado, a amostra argila 3 (240 min/150 °C) e a amostra argila 4 (420 min/150 °C) indicaram a existência de um processo de saturação do leito, onde a abundância das espécies nitrogenadas é praticamente a mesma que para o GOV original.

Quando os compostos de classe $N_2[H]$ são analisados (**Figura 35 b**), observa-se que, embora a porcentagem dessas moléculas seja muito inferior à porcentagem de $N[H]$ (que pode ser determinado pela intensidade do sinal), a taxa de remoção é superior. Os resultados mostram que a temperatura tem uma forte influência na eficácia da argila. A 150 °C, mesmo para as amostras coletadas em $t = 420$ min, quando o sistema já estava em estado estacionário e a coluna estava praticamente saturada, os compostos de $N_2[H]$ continuaram sendo removidos. Isso pode ter ocorrido porque essas moléculas são mais suscetíveis à atração dos sítios ácidos da argila por serem mais básicas (maior número total de elétrons livres devido ao maior número de átomos de nitrogênio),¹³⁸ ou pela adsorção dessas espécies em sítios ácidos mais fracos, que ainda estavam disponíveis mesmo após a saturação do leito. Reforçando a hipótese de ligações químicas mais fortes (quimissorção) entre as moléculas dos compostos nitrogenados e os sítios ácidos da argila.

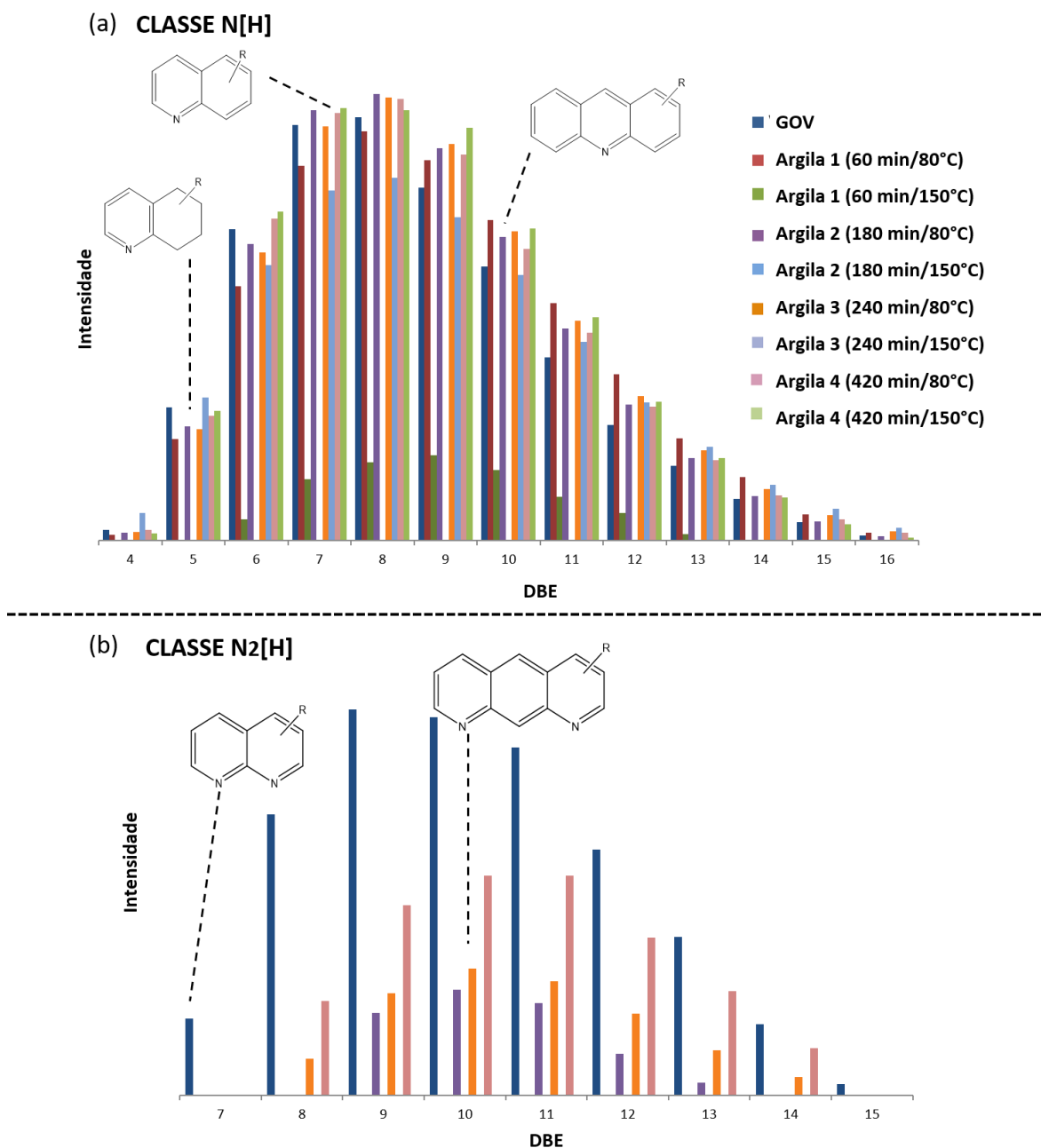


Figura 35. Distribuição de DBE das classes (a) N[H] e (b) N₂[H] do GOV original e GOV tratado com argila. Estruturas propostas de espécie nitrogenadas são representadas para alguns DBEs.

A remoção de compostos nitrogenados pela sílica (**Figura 36**) não foi tão eficiente como observado para a argila (**Figura 35**). Quando os resultados das análises obtidas pelo ESI(+)-FT-ICR MS da mesma amostra a 80 e 150 °C são comparados, pode ser observado que para este material adsorvente, a temperatura mais elevada resultou em uma menor eficiência na redução dos compostos nitrogenados (**Figura 36**), estando de acordo com o **quadro 8**, com exceção do tempo de ruptura de 60 min. Quando a temperatura é elevada de 80 para 150 °C, os valores

de DBE aumentam, indicando uma diminuição da eficiência do processo de adsorção. Em geral, as intensidades dos sinais para as amostras tratadas com sílica a 150 °C são muito semelhantes às amostras tratadas a 80 °C, sendo uma indicação de que a remoção dos compostos nitrogenados pela sílica não é influenciada pelo aumento da temperatura. Os resultados indicam que quando a sílica é usada como adsorvente, um aumento da temperatura não intensificou a eficiência do processo de remoção dos compostos de classe N₂[H] (**Figura 36**), sendo consistente com os dados do **quadro 8**. A interação entre as moléculas dos compostos nitrogenados e os grupos silanol na superfície da sílica é uma interação intermolecular de van der Waals fraca, que diminui ainda mais com aumento da temperatura. Na **Figura 36**, estruturas de alguns compostos básicos de nitrogênio são propostos, como quinolinas e acridinas, estando de acordo com a literatura.^{39,114,55}

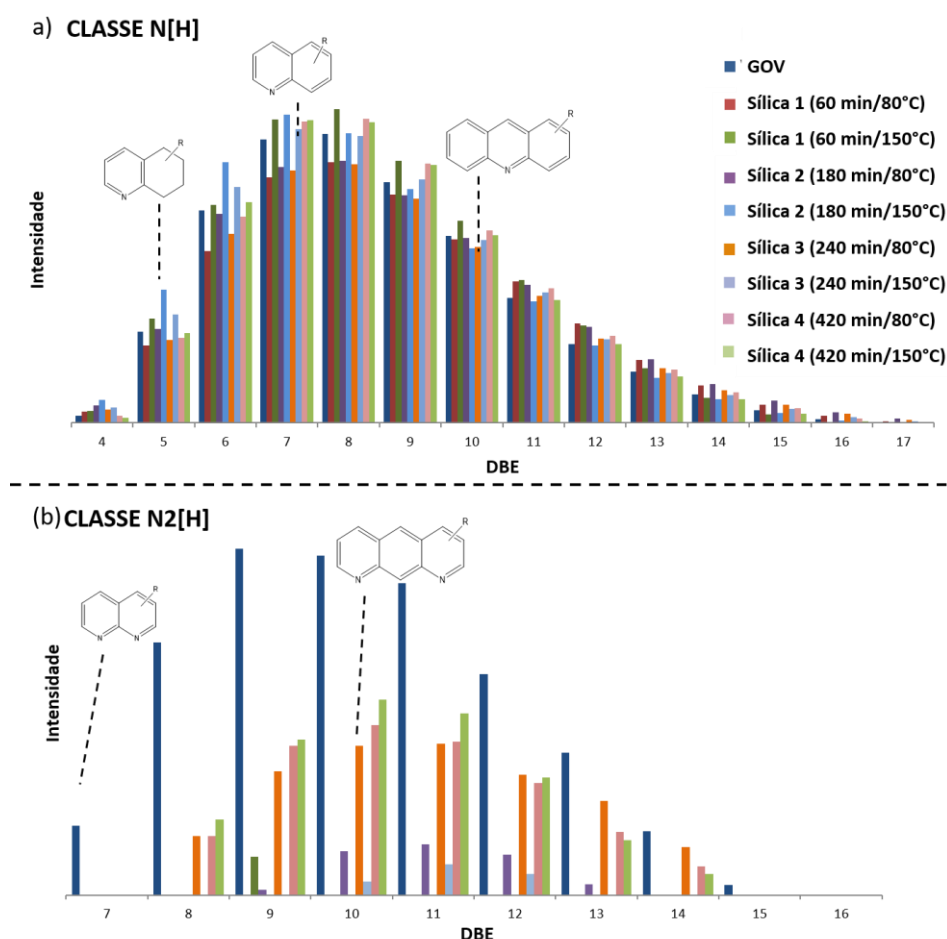


Figura 36. Distribuição de DBE das classes (a) N[H] e (b) N₂[H] do GOV original e GOV tratado com sílica. Estruturas propostas de espécie de nitrogênio são representadas para alguns DBEs.

A **Figura 37** ilustra o gráfico de DBE vs NC para a classe N[H] do GOV original (**Figura 38 a**) e GOV tratado com argila (**Figura 37 b-i**). A classe N[H] mostra uma distribuição de DBE variando de 4 a 16, com compostos em maior abundância com DBE= 7, e NC variando de C₁₆ a C₅₃, e maior abundância a C₃₂, correspondendo a aproximadamente 89 % dos compostos designados. Esses resultados estão de acordo com os descritos por Li *et al.* (2014).¹¹⁴

A amostra de GOV tratada com argila durante 60 min a 150 °C (**Figura 37 f**) apresenta uma diminuição na abundância relativa dos compostos N[H]. O DBE varia de 6 a 13, com NC variando de C₁₉ a C₃₉, correspondendo a aproximadamente 15 % dos compostos designados. Observou-se que uma maior temperatura é capaz de remover preferencialmente compostos com NC inferior a C₂₆ nas amostras tratadas com argila (**Figura 37**). Um comportamento semelhante também é observado nas amostras tratadas com sílica, **Figura 38**.

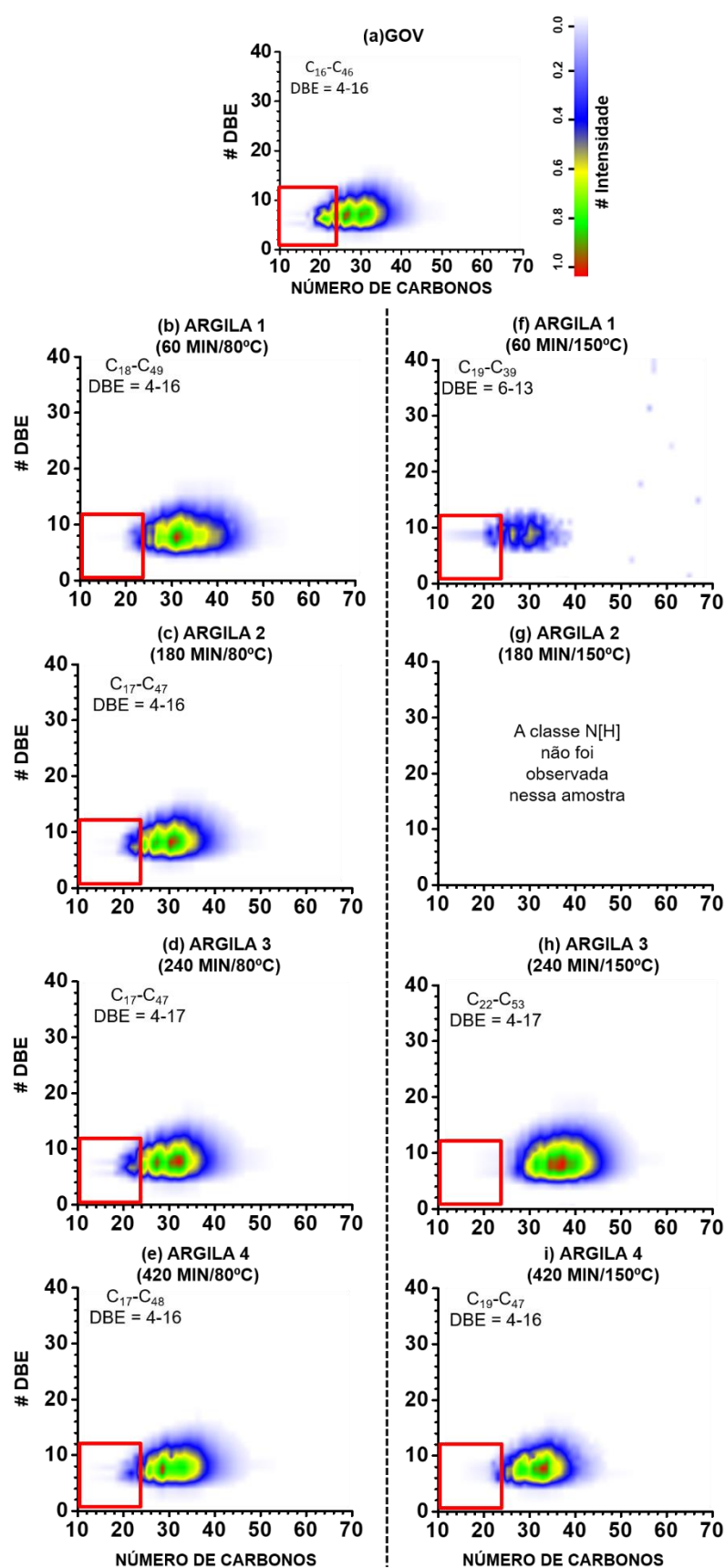


Figura 37. DBE versus NC para os compostos de classe N[H] do GOV original (a) e GOV tratado com argila (b-i) em diferentes tempos e temperaturas de adsorção.

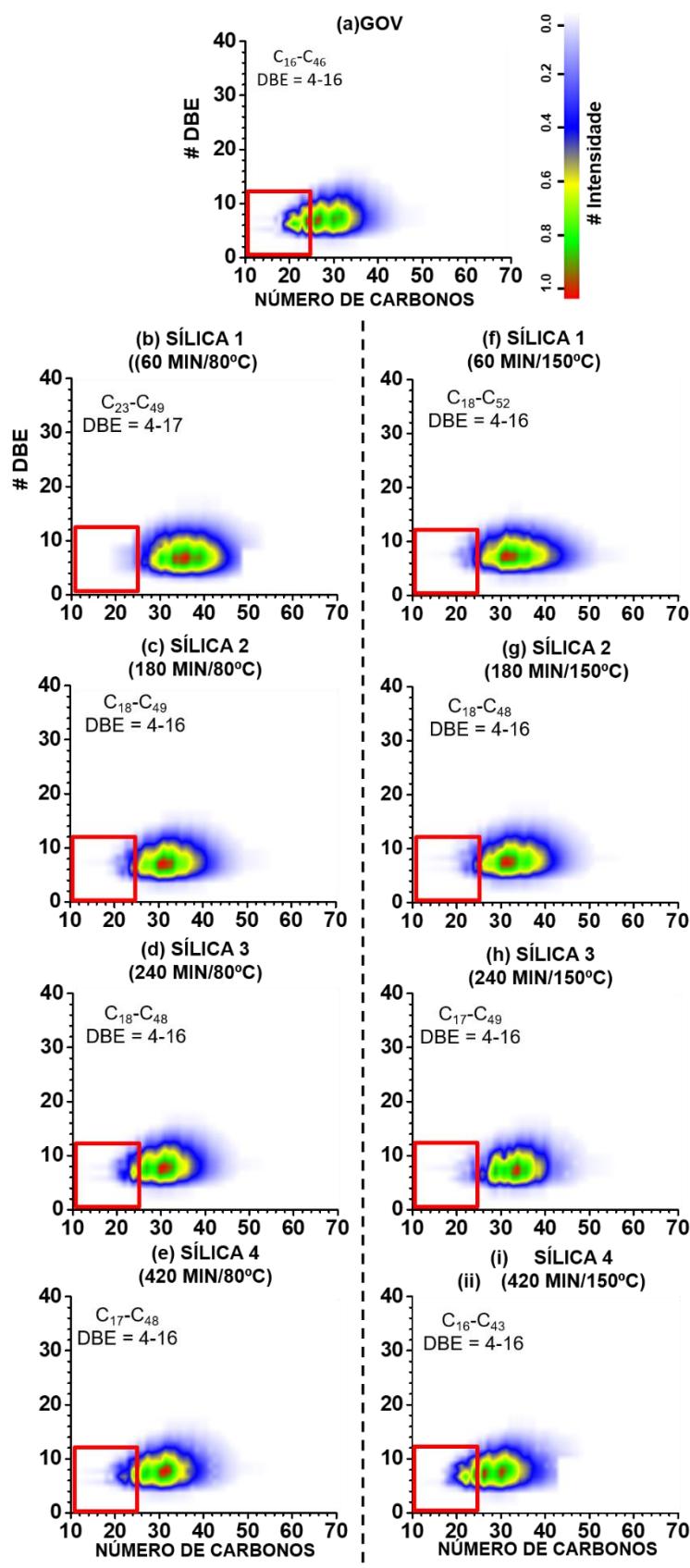


Figura 38. DBE *versus* NC para os compostos de classe N[H] do (a) GOV original e GOV tratado com sílica (b-i) em diferentes tempos e temperaturas de adsorção.

Os diagramas de van Krevelen das espécies N_x geradas pelos dados de ESI(+) FT-ICR MS do GOV original e GOV tratado com argila em diferentes tempos de adsorção e temperaturas (80 e 150 °C) são mostradas na **Figura 39**. Para a classe N_1 , os compostos mais abundantes estão centrados, em média, em uma razão H/C de $\sim 1,5$. Na **Figura 39** (g), confirma-se novamente a remoção parcial ou completa dos compostos nitrogenados para a amostra 2 (180 min/150 °C) em argila, como também a saturação do leito ao observar as amostras 3 (**Figura 39** h) e 4 (**Figura 39** i), que apresentaram similar abundância da classe $N[H]$ com o GOV de origem. Observe que a classe N_2 foi detectada somente no GOV original (**Figura 39** a) e amostras tratadas em menor temperatura e maiores tempos de ruptura ($t \geq 180$ min) (**Figura 39** c-e), a qual a relação H/C varia de 1,0 a 1,8, demonstrando a maior eficiência da argila na remoção dos compostos nitrogenados em temperaturas mais elevadas.

Nas amostras tratadas com sílica não houve alteração na detecção da classe N_x nas amostras obtidas no mesmo intervalo de tempo em temperaturas diferentes (**Figura 40**), o que indica que o principal mecanismo de adsorção da sílica não foi influenciado pela temperatura.

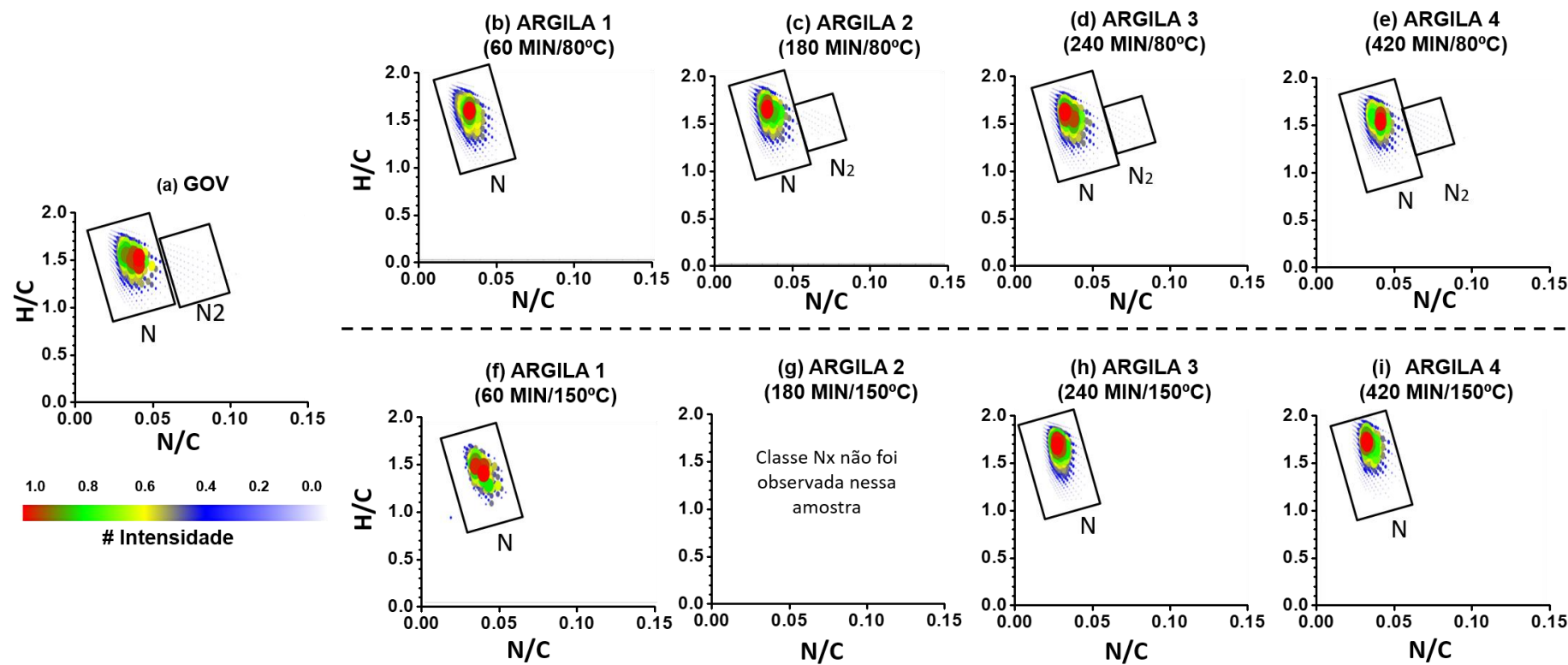


Figura 39. Diagramas de van Krevelen das espécies N_x geradas a partir dos dados ESI(+)FT-ICR MS das (a) amostras GOV original e (b-i) GOV tratado com argila em diferentes tempos de adsorção e temperatura.

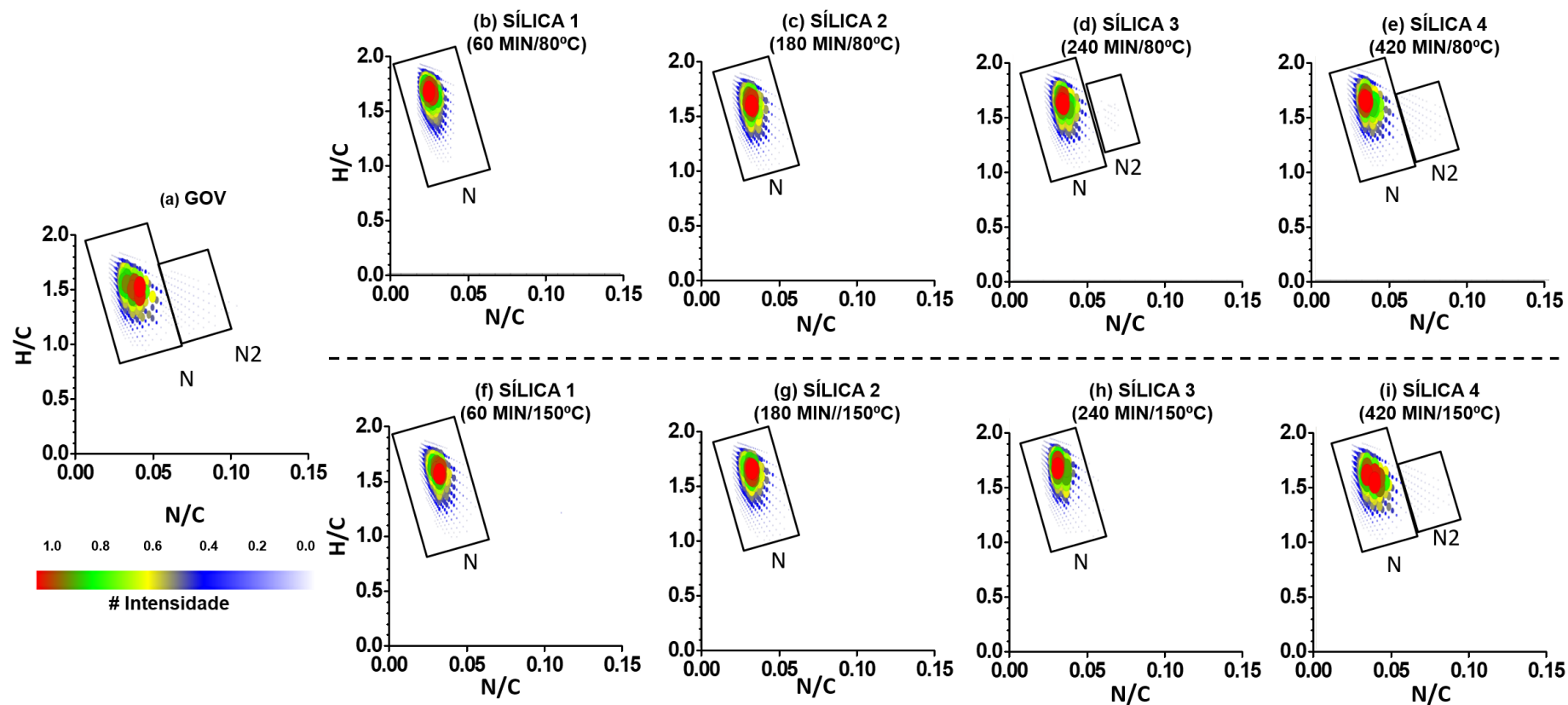


Figura 40. Diagramas de van Krevelen das espécies N_x geradas a partir dos dados ESI(+)FT-ICR MS das (a) amostras GOV original e (b-i) GOV tratado com sílica em diferentes tempos de adsorção e temperatura.

3.5.2. Análises por ESI(-) FT-ICR MS

O GOV original e suas amostras tratadas com sílica e argila também foram analisadas no modo negativo de ionização, ESI(-), e os espectros podem ser vistos na **Figura 41** e **Figura 42**. Os espectros de massa do GOV original (**Figura 41 (a)** e **42 (a)**) exibem perfil de m/z 220 a 600, com um M_w centrado aproximadamente a m/z 407. Em comparação com os dados de ESI(+) (**Figura 33**), as amostras de GOV tratadas com sílica apresentaram perfis similares, no entanto, um sutil deslocamento de M_w (55 Da) para valores mais altos foi observado para a amostra 1, atingindo um valor de M_w máximo para amostra sílica 1 tratada a 60 min a 80 °C de 436 Da, e em 150 °C de 462 Da (**Figura 41 b, f**, respectivamente). Como consequência da saturação do adsorvente e da perda de eficiência na remoção de espécies de nitrogênio em função do aumento dos tempos de adsorção (60 → 420 min), os valores de M_w diminuíram de 436 para 413 Da (a 80 °C) e de 462 a 382 Da (a 150 °C) (**Figura 41 b-i**).

Os espectros de massa do GOV e GOV tratado com argila (**Figura 42**), exibem perfis similares aos observados no ESI(+) (**Figura 32**). Um deslocamento do espectro foi observado, onde o M_w máximo atingido foi de 427 a 150 °C durante 240 min de tratamento (**Figura 42 h**). Notou-se também que o M_w foi influenciado pela temperatura de adsorção, onde um aumento é observado do GOV original para os GOV tratado com argila, ao elevar a temperatura de 80 °C para 150 °C, uma remoção mais eficientemente dos compostos foi observada (**Figura 42 c versus 42 g**). As análises de ESI(-) revelaram a mesma influência do tempo e da temperatura sob a remoção dos compostos nitrogenados para a argila observada no ESI(+) (**Figura 32 f**), no qual no tempo de 60 min e maiores temperaturas os sítios ácidos foram totalmente desativados por quimissorção, removendo de forma eficiente essas espécies químicas, como pode ser observado na **Figura 42 f**.

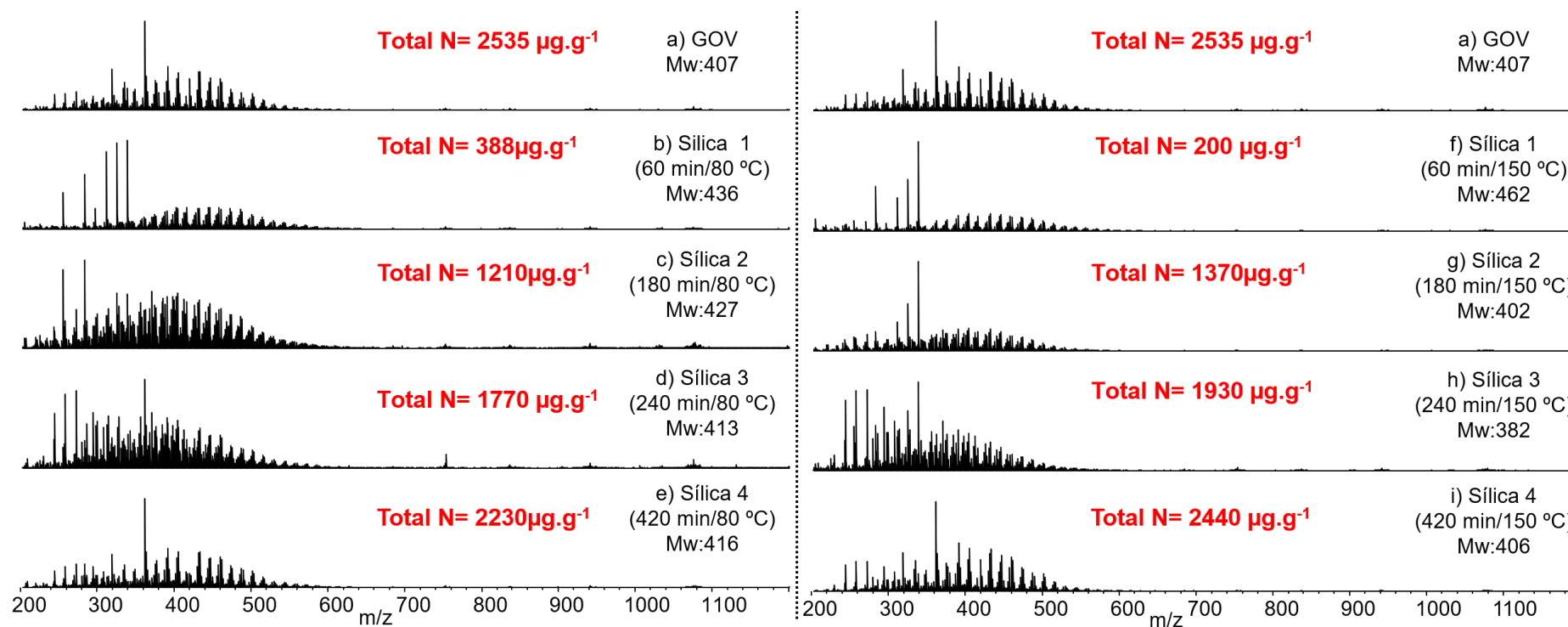


Figura 41. Espectros de massa obtidos por ESI(-) FT-ICR do GOV original e suas amostras tratadas com sílica em diferentes tempos de ruptura e temperaturas.

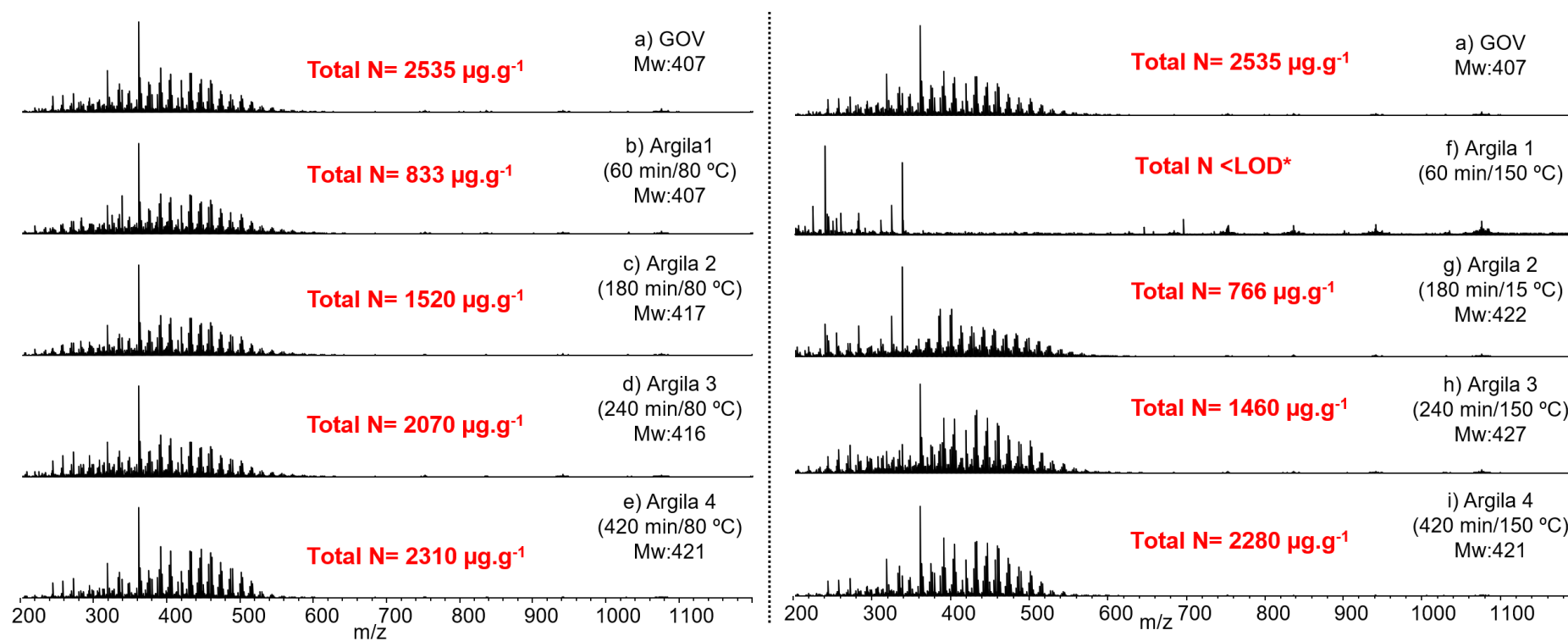


Figura 42. Espectros de massa obtidos por ESI(-) FT-ICR do GOV original e suas amostras tratadas com argila em diferentes tempos de ruptura e temperaturas.

Na **Figura 43** temos a distribuição de classes dos compostos identificados no GOV original e suas amostras tratadas com argila e sílica no modo de ionização negativo, no qual são ionizadas espécies ácidas, tipicamente ácidos carboxílicos e compostos do tipo pirólicos.⁵³ As amostras tratadas com argila exibiram a seguinte ordem de abundância de classes: $O_2[H] > N[H] > O[H] > O_3S[H]$ (**Figura 43 a**). Em contraste o GOV tratado com sílica apresentou abundância de classes na seguinte ordem: $N[H] > O_2[H] > O[H] > O_3S[H]$ (**Figura 43 b**). Assim, nota-se que no GOV tratado com argila as espécies mais abundantes identificadas foram espécies oxigenadas, que correspondem a ácidos carboxílicos, enquanto as amostras de GOV tratada com sílica apresentaram maior abundância de espécies de nitrogênio não-básicos, como compostos pirrólicos.⁵³

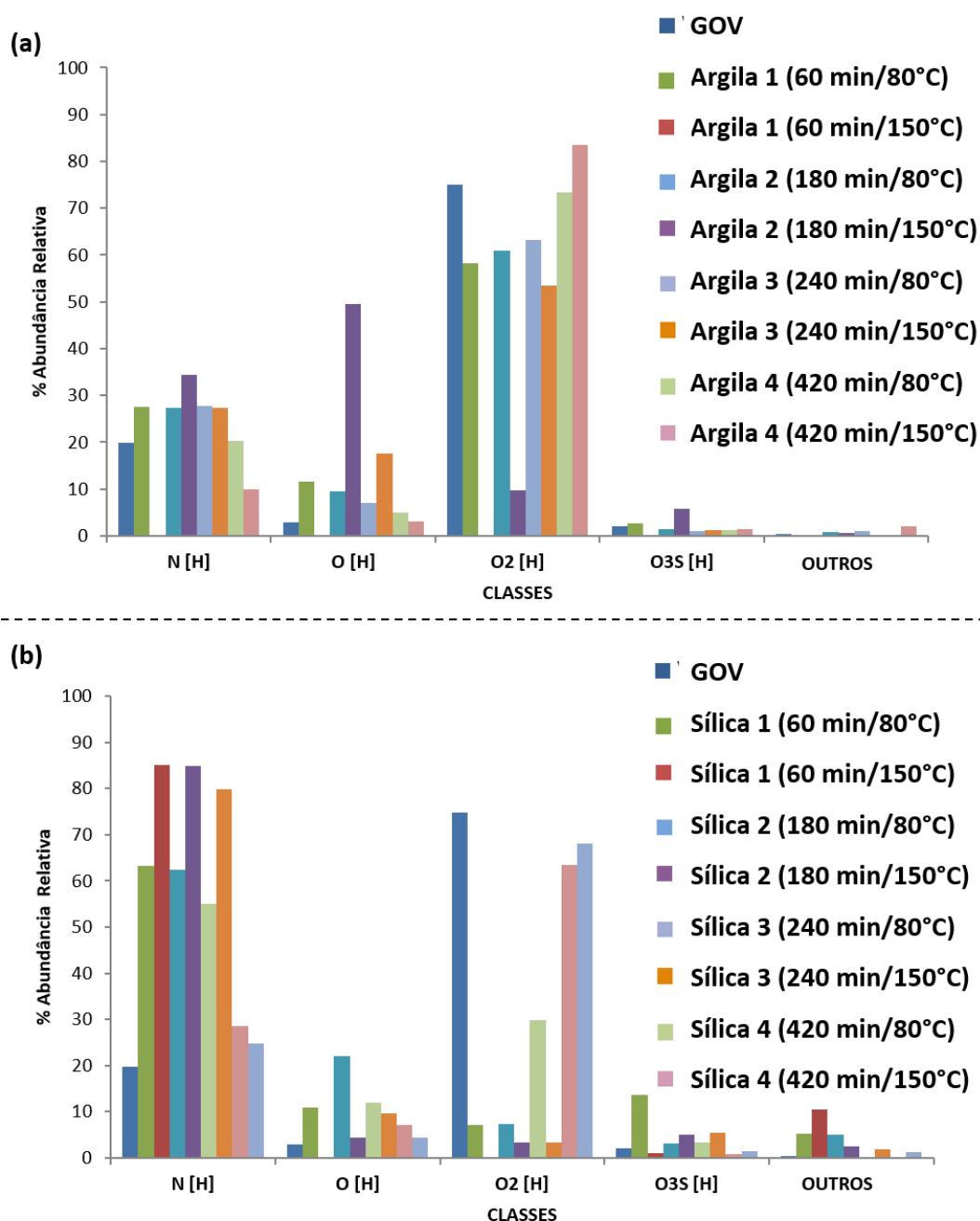


Figura 43. Distribuição de classes dos dados de ESI(-)FT-ICR MS para o GOV original e suas frações tratadas com (a) argila e (b) sílica.

Embora os adsorventes, como argila, apresentem sítios ácidos e adsorvam seletivamente as espécies básicas de nitrogênio, uma maior redução de espécies de nitrogênio ácido, como carbazol e espécies semelhantes, é claramente observada nos gráficos de DBE vs NC para a classe N[H] (**Figura 44**). Para amostra 1 do GOV tratado com argila a 150 °C durante 60 minutos (**Figura 44 f**) e o GOV tratado com sílica a 80 e 150 °C por 60 min (**Figura 44 (j)** e **44 (n)**), praticamente todos os compostos ácidos

de nitrogênio foram removidos, deixando apenas alguns compostos de NC de C₂₆ a C₄₀ para as amostras de GOV tratado com sílica. No entanto, quando o tempo de ruptura aumenta para $t = 180$ min, há claramente um processo de saturação do leito, onde a abundância das espécies ácidas de nitrogênio aumenta, reduzindo apenas quando $t \geq 240$ min. Esse comportamento é semelhante ao observado no ESI(+), **Figuras 37 e 38.**

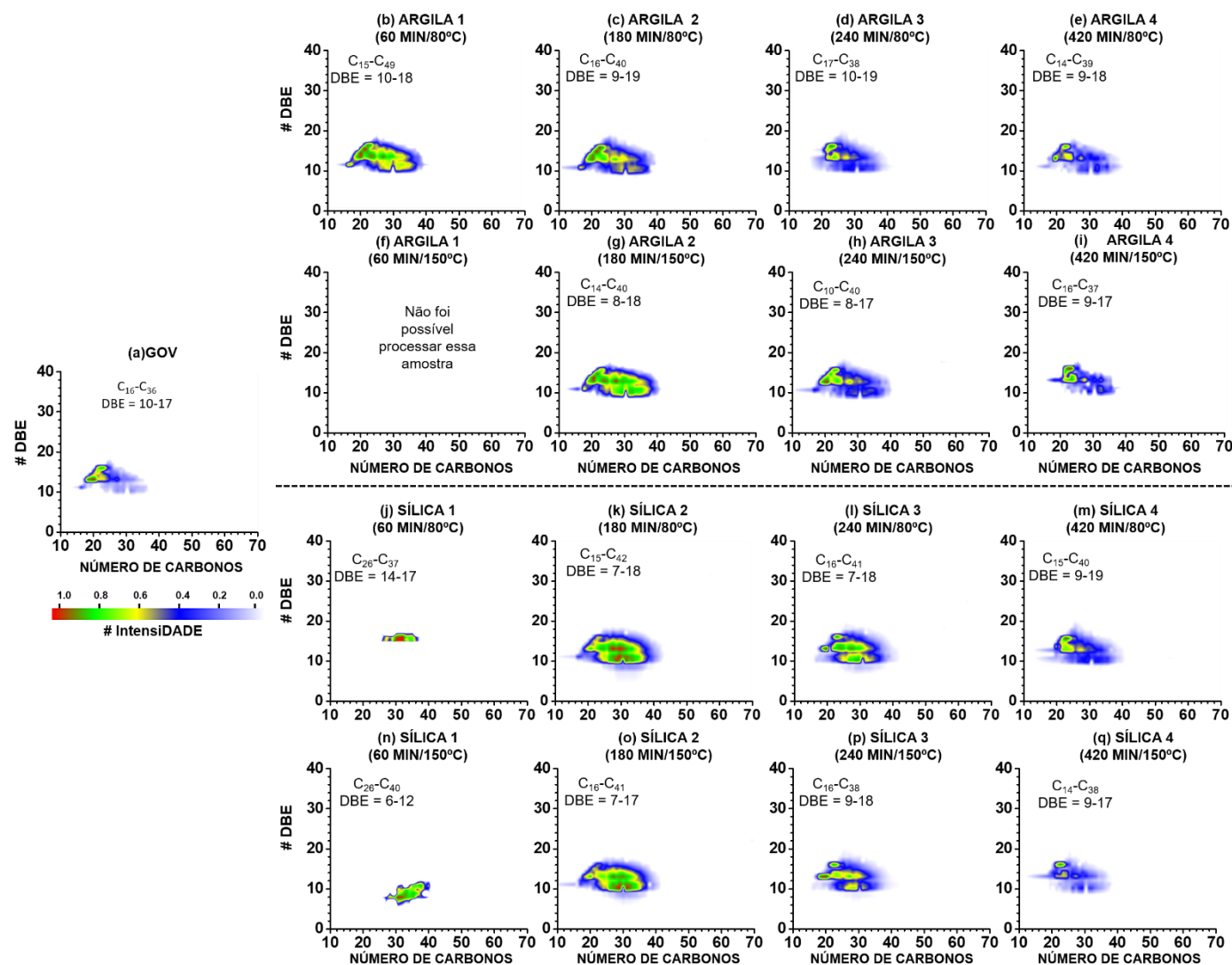


Figura 44. Diagrama de DBE versus NC para os compostos de classe N[H] dos dados obtidos por ESI(-)FT-ICR MS do (a) GOV original GOV tratado com (b-i) argila e (j-q) sílica em diferentes tempos e temperaturas de adsorção.

3.6. Conclusão

As análises de ESI($\pm$) FT-ICR MS mostraram a eficiência dos adsorventes na remoção de compostos nitrogenados das amostras de GOV tratado, no qual a partir desses resultados, pode-se concluir que diferentes mecanismos preferenciais de adsorção ocorreram para a argila e para a sílica. Na argila, provavelmente devido sua alta densidade de sítios ácidos, observou-se preferencialmente a quimissorção dos compostos nitrogenados do GOV. Na sílica, observou-se que o mecanismo de adsorção que ocorre majoritariamente é adsorção física. Os resultados mostraram que a sílica foi mais eficiente na remoção dos compostos nitrogenados a 80 °C, enquanto a argila a 150 °C. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que o processo de adsorção física (que ocorre com a sílica) é desfavorecido com o aumento da temperatura, enquanto o processo de adsorção química (que ocorre com a argila) é favorecido pelo aumento da temperatura. Os dados de ESI(-) FT-ICR MS mostraram que, embora os adsorventes, como argila, apresentem sítios ácidos e adsorvam seletivamente as espécies básicas de nitrogênio, uma grande redução das espécies de nitrogênio não-básicas foi observada no menor tempo de ruptura ($t = 60$ min) nas amostras de GOV tratadas com argila a 150 °C e com sílica a 80 e 150 °C. Ambos os materiais renderam resultados promissores na remoção de compostos nitrogenados em frações de hidrocarbonetos pesados e poderia ser sugerido para a aplicação no processo industrial de desnitrogenação dos derivados de petróleo.

4. CONCLUSÃO GERAL

A aplicação do ESI(±)FT-ICR MS na análise de petróleo e derivados facilitou a comparação específica de compostos entre as amostras, devido a capacidade do equipamento monitorar milhares de espécies presentes no petróleo, com uma precisão média de 1 ppm e resolução de massa por volta de 400.000 Da, mostrando-se também promissora para auxiliar a determinação de mecanismos preferenciais de adsorção molecular em sólidos.

5. REFERÊNCIAS

-
- ¹ SIMANZHENKOV, V.; IDEM, R. **Crude Oil Chemistry**. New York: Editora Marcel Dekker, 2003, 409 p.
- ² THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001. 271 p.
- ³ Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (Brasil). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2018**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. - Rio de Janeiro: ANP, 2008. Disponível em <http://www.anp.gov.br/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2018>
- ⁴ Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (Brasil), **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural** [Março 2019/ nº103], Elaborado pela Superintendência de Desenvolvimento e Produção – SDP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em <http://www.anp.gov.br/arquivos/publicacoes/boletins-anp/producao/boletim-marco-2019.pdf>
- ⁵ TREESE, S. A.; JONES, D. S.; PUJADÓ, P. P. **Handbook of petroleum processing**. 2ª Ed. Switzerland: Springer International Publishing, 2015, 1913 p.
- ⁶ HE, L.; LI, F.; LI, X.; SUI, H.; XU, Z. Interfacial sciences in unconventional petroleum production: from fundamentals to applications. *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 5446-5494, 2015.
- ⁷ MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. Petroleomics: the next grand challenge for chemical analysis. *Acc.Chem.Res.*, **37**(1), 53-59, 2004.
- ⁸ TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum formation and occurrence**. 2ª Ed. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1984, 699 p.
- ⁹ THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2001. 271 p.
- ¹⁰ MURAZA, O.; GALADIMA, A. Aquathermolysis of heavy oil: A review and perspective on catalyst development. *Fuel*, **157**, 219-231, 2015.

-
- ¹¹ SUN, Z. H.; LI, D.; MA, H. X.; TIAN, P. P.; LI, X. K.; LI, W. H.; ZHU, Y. H. Characterization of asphaltene isolated from low-temperature coal tar. *Fuel Process. Technol.*, **138**, 413-418, 2015.
- ¹² XU, Q.; ZHANG, Z.; ZHANG, S.; WANG, F.; YAN, Y. Molecular Structure Models of Asphaltene in Crude and Upgraded Bio-Oil. *Chem. Eng. Technol.*, **37**(7), 1198-1204, 2014.
- ¹³ SUBRAMANIAN, S.; SØRLAND, G. H.; SIMON, S.; XU, Z.; SJÖBLOM, J. Asphaltene fractionation based on adsorption onto calcium carbonate: part 2. Self-association and aggregation properties. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **514**, 79-90, 2017.
- ¹⁴ MELENDEZ-ALVAREZ, A. A.; GARCIA-BERMUDES, M.; TAVAKKOLI, M.; DOHERTY, R. H.; MENG, S.; ABDALLAH, D. S.; VARGAS, F. M. On the evaluation of the performance of asphaltene dispersants. *Fuel*, **179**, 210-220, 2016.
- ¹⁵ FOSSEN, M.; KALLEVIK, H.; KNUDSEN, K. D.; SJÖBLOM, J. Asphaltenes precipitated by a two-step precipitation procedure. 2. Physical and chemical characteristics. *Energy Fuels*, **25**(8), 3552-3567, 2011.
- ¹⁶ SHEU, E. Y. Small angle scattering and asphaltenes. *J. Phys. Condens. Matter*, **18**(36), S2485, 2006.
- ¹⁷ ZAJAC, G. W.; SETHI, N. K.; JOSEPH, J. T. Molecular imaging of petroleum asphaltenes by scanning-tunneling-microscopy-verification of structure from C-13 and proton nuclear-magnetic-resonance data. *Scanning Microsc.*, **8**(3), 463-470, 1994.
- ¹⁸ BADRE, S.; GONCALVES, C.C.; NORINAGA, K.; GUSTAVSON, G.; MULLINS, O.C. Molecular size and weight of asphaltene and asphaltene solubility fractions from coals, crude oils and bitumen. *Fuel*, **85**(1), 1-11, 2006.
- ¹⁹ GROENZIN, H.; MULLINS, O.C. Asphaltene molecular size and weight by time-resolved fluorescence depolarization. In **Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics**. New York, NY: Editora Springer, 2007, pp. 17-62.
- ²⁰ RÜGER, C.P.; GRIMMER, C.; SKLORZ, M.; NEUMANN, A.; STREIBEL, T.; ZIMMERMANN, R. Combination of Different Thermal Analysis Methods Coupled to Mass Spectrometry for the Analysis of Asphaltenes and Their Parent Crude Oils:

Comprehensive Characterization of the Molecular Pyrolysis Pattern. *Energy Fuels*, **32**(3), 2699-2711, 2017.

²¹ CHACÓN-PATIÑO, M.L.; ROWLAND, S.M.; RODGERS, R.P. Advances in Asphaltene Petroleomics. Part 2: Selective Separation Method That Reveals Fractions Enriched in Island and Archipelago Structural Motifs by Mass Spectrometry. *Energy Fuels*, **32**(1), 314-328, 2018.

²² ROGEL, E.; WITT, M. Atmospheric pressure photoionization coupled to Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry to characterize asphaltene deposit solubility fractions: comparison to bulk properties. *Energy Fuels*, **30**(2), 915-923, 2016.

²³ RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Petroleomics: Advanced characterization of petroleum-derived materials by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS). In **Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics**. New York, NY: Editora Springer, 2007. pp. 63-93.

²⁴ CUNICO, R. L.; SHEU, E. Y.; MULLINS, O. C. Molecular weight measurement of UG8 asphaltene using APCI mass spectroscopy. *Pet. Sci. technoL.*, **22**(7-8), 787-798, 2004.

²⁵ YARRANTON, H. W.; ORTIZ, D. P.; BARRERA, D. M.; BAYDAK, E. N.; BARRÉ, L.; FROT, D.; EYSSAUTIER, J.; ZENG, H.; XU, Z.; DECHAIINE, G.; BECERRA, M.; SHAW, J. M.; MCKENNA, A. M.; MAPOLELO, M. M.; BOHNE, C.; YANG, Z.; OAKE J. On the size distribution of self-associated asphaltenes. *Energy Fuels*, **27**(9), 5083-5106, 2013.

²⁶ OLIVEIRA, E. C. S.; CUNHA NETO, A.; LACERDA JÚNIOR, V.; DE CASTRO, E. V. R.; MENEZES, S. M. C. Study of Brazilian asphaltene aggregation by Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. *Fuel*, **117**, 146-151, 2014.

²⁷ RIEDEMAN, J. S.; KADASALA, N. R.; WEI, A.; KENTTÄMAA, H. I. Characterization of asphaltene deposits by using mass spectrometry and Raman spectroscopy. *Energy Fuels*, **30**(2), 805-809, 2016.

-
- ²⁸ ROGEL, E.; WITT, M. Asphaltene Characterization during Hydroprocessing by Ultrahigh-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels*, **31**(4), 3409-3416, 2017.
- ²⁹ FREED, D. E.; LISITZA, N. V.; SEN, P. N.; SONG, Y. Q. Asphaltene molecular composition and dynamics from NMR diffusion measurements. In **Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics**. New York, NY: Editora Springer, 2007. pp. 279-299.
- ³⁰ ZHU, X.; SHI, Q.; ZHANG, Y.; PAN, N.; XU, C.; CHUNG, K. H.; ZHAO, S. Characterization of nitrogen compounds in coker heavy gas oil and its subfractions by liquid chromatographic separation followed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels*, **25** (1), 281-287, 2011.
- ³¹ TESSAROLO, N. S.; SILVA, R. V. S.; VANINI, G.; CASILLI, A.; XIMENES, V. L.; MENDES, F. L.; DE REZENDE PINHO, A.; ROMÃO, W.; DE CASTRO, E. V. R.; KAISER, C. R.; AZEVEDO, D. A. Characterization of thermal and catalytic pyrolysis bio-oils by high-resolution techniques: ¹H NMR, GC× GC-TOFMS and FT-ICR MS. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **117**, 257-267, 2016.
- ³² SMITH, D. F.; SCHAUB, T. M.; KIM, S.; RODGERS, R. P.; RAHIMI, P.; TECLEMARIAM, A.; MARSHALL, A. G. Characterization of acidic species in Athabasca bitumen and bitumen heavy vacuum gas oil by negative-ion ESI FT- ICR MS with and without acid- Ion exchange resin prefractionation. *Energy Fuels*, **22**(4), 2372-2378, 2008.
- ³³ NASCIMENTO, P. T.; SANTOS, A. F.; YAMAMOTO, C. I.; TOSE, L. V.; BARROS, E. V.; GONÇALVES, G. R.; FREITAS, J. C. C.; VAZ, B. V.; ROMÃO, W.; SCHEER, A. P. Fractionation of asphaltene by adsorption onto silica and chemical characterization by atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, Fourier transform infrared spectroscopy coupled to attenuated total reflectance, and proton nuclear magnetic resonance. *Energy Fuels*, **30**(7), 5439-5448, 2016.
- ³⁴ PEREIRA, T. M.; VANINI, G.; TOSE, L. V.; CARDOSO, F. M.; FLEMING, F. P.; ROSA, P. T.; THOMPSON, C. J.; CASTRO, E. V. R.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. FT-ICR

MS analysis of asphaltenes: Asphaltenes go in, fullerenes come out. *Fuel*, **131**, 49-58, 2014.

³⁵ PEREIRA, T. M. C.; VANINI, G.; OLIVEIRA, E. C. S.; CARDOSO, F. M. R.; FLEMING, F. P.; NETO, A. C.; LACERDA, V., JR.; CASTRO, E. V. R.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. An evaluation of the aromaticity of asphaltenes using atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry–APPI ($\pm$) FT-ICR MS. *Fuel*, **118**, 348-357, 2014.

³⁶ SHI, Q.; XU, C.; ZHAO, S.; CHUNG, K. H.; ZHANG, Y.; GAO, W. Characterization of basic nitrogen species in coker gas oils by positive-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels*, **24**(1), 563-569, 2010.

³⁷ DALMASCHIO, G. P.; MALACARNE, M. M.; DE ALMEIDA, V. M.; PEREIRA, T. M.; GOMES, A. O.; DE CASTRO, E. V.; GRECO, S. J.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Characterization of polar compounds in a true boiling point distillation system using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Fuel*, **115**, 190-202, 2014.

³⁸ TOSE, L. V.; CARDOSO, F. M. R.; FLEMING, F. P.; VICENTE, M. A.; SILVA, S. R. C.; AQUIJE, G. M. F. V.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Analyzes of hydrocarbons by atmosphere pressure chemical ionization FT-ICR mass spectrometry using isooctane as ionizing reagent. *Fuel*, **153**, 346–354, 2015.

³⁹ TESSAROLO, N. S.; SILVA, R. C.; VANINI, G.; PINHO, A.; ROMÃO, W.; DE CASTRO, E. V. R.; AZEVEDO, D. A. Assessing the chemical composition of bio-oils using FT-ICR mass spectrometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *Microchem. J.*, **117**, 68-76, 2014.

⁴⁰ TERRA, L. A.; FILGUEIRAS, P. R.; TOSE, L. V.; ROMÃO, W.; DE SOUZA, D. D.; DE CASTRO, E. V. R.; DE OLIVEIRA, M. S. L.; DIAS, J. C. M.; POPPI, R. Petroleomics by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry coupled to partial least squares with variable selection methods: prediction of the total acid number of crude oils. *J. Analyst.*, **139**, 4908-4916, 2014.

-
- ⁴¹ MOLNÁRNÉ-GURICZA, L.; SCHRADER, W. Electrospray ionization for determination of nonpolar polyaromatic hydrocarbons and polyaromatic heterocycles in heavy crude oil asphaltenes. *J Mass Spectrom*, **50**(3), 549-557, 2015.
- ⁴² MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. Petroleomics: chemistry of the underworld. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **105**(47), 18090-18095, 2008
- ⁴³ HOFFMAN, E.; STROOBANT, V. **Mass Spectrometry: Principles and Applications**. 3^a Ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2007, 502 p.
- ⁴⁴ CHAINET, F.; PONTUS, J.; LIENEMANN, C. P.; COURTIADÉ, M.; DONARD, O. F. X. Combining fourier transform-ion cyclotron resonance/mass spectrometry analysis and kendrick plots for silicon speciation and molecular characterization in petroleum products at trace levels. *Anal. Chem.*, **84**(9), 3998-4005, 2012.
- ⁴⁵ MARSHALL, A. G.; HENDRICKSON, C. L.; JACKSON, G. S. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: a primer. *Mass Spectrom Rev*, **17**, 1-35, 1998.
- ⁴⁶ SCHRADER, W.; KLEIN, H. W. Liquid chromatography/Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (LC-FT ICR MS): an early overview. *Anal Bioanal Chem*, **379**, 1013-1024, 2004.
- ⁴⁷ MARSHALL, A. G.; HENDRICKSON, C. L. Fourier transform ion cyclotron resonance detection: principles and experimental configurations. *Int J Mass Spectrom*, **215**, 59-75, 2002.
- ⁴⁸ MULLINS, O.C. Petroleomics and structure–function relations of crude oils and asphaltenes. In **Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics**. New York, NY: Editora Springer, 2007, pp 1-16.
- ⁴⁹ PUDENZI, M. A.; SANTOS, J. M.; WISNIEWSKI JR, A.; EBERLIN, M. N. Comprehensive Characterization of Asphaltenes by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Precipitated under Different n-Alkanes Solvents. *Energy Fuels*, **32**(2), 1038-1046, 2018.
- ⁵⁰ CARVALHO, V. V.; VASCONCELOS, G. A.; TOSE, L. V.; SANTOS, H.; CARDOSO, F. M.; FLEMING, F.; ROMÃO, W.; VAZ, B. G. Revealing the chemical characterization

of asphaltene fractions produced by N-methylpyrrolidone using FTIR, molecular fluorescence, ^1H NMR, and ESI ($\pm$) FT-ICR MS. *Fuel*, **210**, 514-526, 2017.

⁵¹ ZHANG, L.; HU, S.; CHEN, Q.; HAN, H.; XIAO, L.; XU, J.; JIANG, X.; XU, K.; SU, S.; WANG, Y.; XIANG, J. Identification of the structural characteristics of the asphaltenes in the tetrahydrofuran-microwave-extracted portions from two Chinese coals. *Fuel Process. Technol.*, **160**, 86-92, 2017.

⁵² GASPAR, A.; ZELLERMANN, E.; LABABIDI, S.; REECE, J.; SCHRADER, W. Impact of different ionization methods on the molecular assignments of asphaltenes by FT-ICR mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **84**(12), 5257-5267, 2012.

⁵³ KLEIN, G. C.; KIM, S.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G.; YEN, A.; ASOMANING, S. Mass spectral analysis of asphaltenes. I. Compositional differences between pressure-drop and solvent-drop asphaltenes determined by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy fuels*, **20**(5), 1965-1972, 2006.

⁵⁴ ROGEL, E.; MOIR, M.; WITT, M. Atmospheric pressure photoionization and laser desorption ionization coupled to Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry to characterize asphaltene solubility fractions: studying the link between molecular composition and physical behavior. *Energy Fuels*, **29**(7), 4201-4209, 2015.

⁵⁵ KIM, E. K.; NO, M. H.; KOH, J. S.; KIM, S. W. Characterization of Petroleum Heavy Oils Generated from Vacuum Distillation and Catalytic Cracking by Positive-mode APPI FT-ICR Mass Spectrometry. *Mass Spectrom. Lett.*, **2**(2), 41-44, 2011.

⁵⁶ RÜGER, C.P.; GRIMMER, C.; SKLORZ, M.; NEUMANN, A.; STREIBEL, T.; ZIMMERMANN, R. Combination of Different Thermal Analysis Methods Coupled to Mass Spectrometry for the Analysis of Asphaltenes and Their Parent Crude Oils: Comprehensive Characterization of the Molecular Pyrolysis Pattern. *Energy Fuels*, **32**(3), 2699-2711, 2017.

⁵⁷ GUAN, S.; MARSHALL, A. G.; SCHEPPELE, S. E. Resolution and chemical formula identification of aromatic hydrocarbons containing sulfur, nitrogen, and/or oxygen in crude oil distillates. *Anal. Chem.*, **68**, 46-71, 1996.

-
- ⁵⁸ SHEU, E.Y. Petroleum asphaltene properties, characterization, and issues. *Energy Fuels*, **16**(1), 74-82, 2002.
- ⁵⁹ BOCKRATH, B.C.; SCHWEIGHARDT, F.K. Coal-derived asphaltenes-history and some current observations. *Adv. Chem. Ser.*, **195**, 29-38, 1982.
- ⁶⁰ PUZINAUSKAS, V.P.; CORBETT, L.W. Research Report 78-1, The Asphalt Institute: College Park, MD, 1978.
- ⁶¹ PFEIFFER, J.P.; SAAI, R.N.J. Asphaltic bitumen as colloid system. *J. Phys. Chem.*, **44**(2), 139-149, 1940.
- ⁶² CARVALHO, V.V. **Caracterização química das frações de N-metil-pirrolidona de asfaltenos por Espectrometria de massas de ressonância ciclônica de íons com transformada de Fourier**. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, GO, Brasil, 2016. 73 p
- ⁶³ MULLINS, O.C. Petroleomics and structure–function relations of crude oils and asphaltenes. In ***Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics***. New York, NY: Editora Springer, 2007, pp 1-16.
- ⁶⁴ MULLINS, O.C. The modified Yen model. *Energy Fuels*, **24**(4), 2179-2207, 2010.
- ⁶⁵ SPEIGHT, J.G. **Fuel science and technology handbook**. New York: Editora Marcel Dekker, 1990; 1193 p.
- ⁶⁶ ESPINAT, D.; ROSENBERG, E.; SCARSELLA, M.; BARRE, L.; FENISTEIN, D.; Broseta, D. Colloidal structural evolution from stable to flocculated state of asphaltene solutions and heavy crudes. In ***Structures and dynamics of asphaltenes***. Boston, MA: Editora Springer, 1998, pp. 145-201.
- ⁶⁷ DWIGGINS JR, C.W. A small angle X-Ray scattering study of the colloidal nature of petroleum. *J. Phys. Chem.*, **69**(10), 3500-3506, 1965.
- ⁶⁸ SPEIGHT, J.G. Petroleum Asphaltenes-Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. *Oil Gas Sc. Techol.*, **59**(5), 467-477, 2004.

-
- ⁶⁹ GHARBI, K.; BENYOUNES, K.; KHODJA, M. Removal and prevention of asphaltene deposition during oil production: a literature review. *J. Petrol. Sci.Eng.*, **158**, 351-360, 2017.
- ⁷⁰ SPEIGHT, J.G. Asphaltene constituents. In: **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4^a Ed. Boca Raton, FL: Editora Taylor & Francis Group, 2007, pp.315-344.
- ⁷¹ GIRALDO-DÁVILA, D.; CHACÓN-PATÍÑO, M.L.; McKENNA, A.M.; BLANCO-TIRADO, C.; COMBARIZA, M.Y. Correlations between molecular composition and adsorption, aggregation, and emulsifying behaviors of petrophase 2017 asphaltenes and their thin-layer chromatography fractions. *Energy Fuels*, **32**(3), 2769-2780, 2017.
- ⁷² HOSSEINI-DASTGERDI, Z.; TABATABAEI-NEJAD, S.A.R.; KHODAPANAH, E.; SAHRAEI, E. A comprehensive study on mechanism of formation and techniques to diagnose asphaltene structure; molecular and aggregates: a review. *Asia-Pac. J.Chem. Eng.*, **10**(1), 1-14, 2015.
- ⁷³ SABBAAH, H.; MORROW, A.L.; POMERANTZ, A.E.; ZARE, R.N. Evidence for island structures as the dominant architecture of asphaltenes. *Energy Fuels*, **25**(4), 1597-1604, 2011.
- ⁷⁴ GHISLAIN, T.; MOLNÁRNÉ GURICZA, L.; SCHRADER, W. Characterization of crude oil asphaltenes by coupling size-exclusion chromatography directly to an ultrahigh-resolution mass spectrometer. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **31**(6), 495-502, 2017.
- ⁷⁵ HE, L.; LIN, F.; LI, X.; SUI, H.; XU, Z. Interfacial sciences in unconventional petroleum production: from fundamentals to applications. *Chem. Soc. Rev.*, **44**(15), 5446-5494, 2015.
- ⁷⁶ SCHULZE, M.; LECHNER, M.P.; STRYKER, J.M.; TYKWINSKI, R.R. Aggregation of asphaltene model compounds using a porphyrin tethered to a carboxylic acid. *Org. Biomol.Chem.*, **13**(25), 6984-6991, 2015.
- ⁷⁷ GRAY, M. R.; TYKWINSKI, R.R.; STRYKER, J.M.; TAN, X. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. *Energy Fuels*, **25**(7), 3125-3134, 2011.

-
- ⁷⁸ STRAUSZ, O.P.; SAFARIK, I.; LOWN, E.M.; MORALES-IZQUIERDO, A. A Critique of Asphaltene Fluorescence Decay and Depolarization-Based Claims about Molecular Weight and Molecular Architecture. *Energy Fuels*, **22** (2), 1156-116, 2008.
- ⁷⁹ SCHULER, B.; FATAYER, S.; MEYER, G.; ROGEL, E.; MOIR, M.; ZHANG, Y.; HARPER, M.R.; POMERANTZ, A.E.; BAKE, K.D.; WITT, M.; PEÑA, D.; KUSHNERICK, J.D.; MULLINS, O.C.; OVALLES, C.; VAN DEN BERG, F.G.A.; GROSS, L. Heavy Oil Based Mixtures of Different Origins and Treatments Studied by Atomic Force Microscopy. *Energy Fuels*, **31** (7), 6856-6861, 2017.
- ⁸⁰ GRAY, M. R. Consistency of Asphaltene Chemical Structures with Pyrolysis and Coking Behavior. *Energy Fuels*, **17**(6), 1566–1569, 2003.
- ⁸¹ PODGORSKI, D.C.; CORILO, Y.E.; NYADONG, L.; LOBODIN, V.V.; BYTHELL, B.J.; ROBBINS, W.K.; MCKENNA, A.M.; MARSHALL, A.G.; RODGERS, R.P. Heavy petroleum composition. 5. Compositional and structural continuum of petroleum revealed. *Energy Fuels*, **27**, 1268–1276, 2013.
- ⁸² ROGEL, E.; OVALLES, C.; BAKE, K. D.; ZUO, J. Y.; DUMONT, H.; POMERANTZ, A. E.; MULLINS, O. C. Asphaltene densities and solubility parameter distributions: Impact on asphaltene gradients. *Energy Fuels*, **30**, 9132-9140, 2016.
- ⁸³ HASEN, C. M. 50 Years with solubility parameters—past and future. *Progress in Organic Coatings*, **51**, 77-84, 2004.
- ⁸⁴ FEDORS, R. F. A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids. *Polym Eng Sci*, **14**(2), 147-154, 1974.
- ⁸⁵ BARTON, A. F. M. **Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters**, 2^a Ed. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 1991, 768 p.
- ⁸⁶ HILDEBRAND, J. H.; PRAUSNITZ, J. M.; SCOTT, R. L. **Regular and related solutions**, New York: Van Nostrand Reinhold, 1970, 237 p.
- ⁸⁷ VARGAS, F. M.; CHAPMAN, W. G. Application of the One-Third rule in hydrocarbon and crude oil systems. *Fluid Phase Equilibria*, **290**, 103-108, 2010.

-
- ⁸⁸ ROGEL, E.; ROYE, M.; VIEN, J.; MIAO, T. Characterization of asphaltene fractions: distribution, chemical characteristics, and solubility behavior. *Energy Fuels*, **29**(4), 2143-2152, 2015.
- ⁸⁹ BUCKLEY, J.S.; WANG, J.; CREEK, J.L. Solubility of the least-soluble asphaltenes. In *Asphaltenes, heavy oils, and petroleomics*. New York, NY: Editora Springer, 2007, pp. 401-437.
- ⁹⁰ FOSSEN, M.; HEMMINGSEN, P.V.; HANNISDAL, A.; SJÖBLOM, J.; KALLEVIK, H. Solubility parameters based on IR and NIR spectra: I. Correlation to polar solutes and binary systems. *J. Dispers. Sci. Technol.*, **26**(2), 227-241, 2005.
- ⁹¹ QIAO, P.; HARBOTTLE, D.; TCHOUKOV, P.; MASLIYAH, J.; SJOBLUM, J.; LIU, Q.; XU, Z. Fractionation of asphaltenes in understanding their role in petroleum emulsion stability and fouling. *Energy Fuels*, **31**(4), 3330-3337, 2017.
- ⁹² PETROVA, L.M.; ABBAKUMOVA, N.A.; ZAIDULLIN, I.M.; BORISOV, D.N. Polar-solvent fractionation of asphaltenes from heavy oil and their characterization. *Pet. Chem.*, **53**(2), 81-86, 2013.
- ⁹³ ÖSTLUND, J.A.; WATTANA, P.; NYDÉN, M.; FOGLER, H.S. Characterization of fractionated asphaltenes by UV-vis and NMR self-diffusion spectroscopy. *J. Colloid Interf. Sci.*, **271**(2), 372-380, 2004.
- ⁹⁴ SUBRAMANIAN, S.; SIMON, S.; GAO, B.; SJÖBLOM, J. Asphaltene fractionation based on adsorption onto calcium carbonate: part 1. Characterization of sub-fractions and QCM-D measurements. *Colloids Surf. A*, **495**, 136-148, 2016.
- ⁹⁵ TOJIMA, M.; SUHARA, S.; IMAMURA, M.; FURUTA, A. Effect of heavy asphaltene on stability of residual oil. *Catal. Today*, **43**(3), 347-351, 1998.
- ⁹⁶ OKHOTNIKOVA, E.S.; GANEEVA, Y.M.; YUSUPOVA, T.N.; MOROZOV, V.I.; FROLOV, I.N.; ROMANOV, G.V. High-molecular-mass asphaltene fraction and its effect on the structure and stability of oxidized bitumens. *Pet. Chem.*, **51**(3), 187-191, 2011.

-
- ⁹⁷ TREJO, F.; CENTENO, G.; ANCHEYTA, J. Precipitation, fractionation and characterization of asphaltenes from heavy and light crude oils. *Fuel*, **83**(16), 2169-2175, 2004.
- ⁹⁸ TREJO, F.; ANCHEYTA, J. Characterization of asphaltene fractions from hydrotreated Maya crude oil. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**(23), 7571-7579, 2007.
- ⁹⁹ FOSSEN, M.; SJØBLOM, J.; KALLEVIK, H.; JAKOBSSON, J. A new procedure for direct precipitation and fractionation of asphaltenes from crude oil. *J. Disper. Sci. Technol.*, **28**(1), 193-197, 2007.
- ¹⁰⁰ CARBOGNANI, L.; ESPIDEL, J.; IZQUIERDO, A. Characterization of asphaltenic deposits from oil production and transportation operations. In: **Developments in Petroleum Science**. 40 B Amsterdam: Editora Elsevier, 2000, pp.335-359.
- ¹⁰¹ CHACON-PATINO, M.L.; VESGA-MARTINEZ, S.J.; BLANCO-TIRADO, C.; ORREGO-RUIZ, J.A.; GOMEZ-ESCUADERO, A.; COMBARIZA, M.Y. Exploring occluded compounds and their interactions with asphaltene networks using high-resolution mass spectrometry. *Energy Fuels*, **30**(6), 4550-4561, 2016.
- ¹⁰² CHILINGARIAN, G.V.; YEN, T. F. (2000). Introduction to Asphaltenes and Asphalts, 2. In: **Developments in Petroleum Science**. 40 B Amsterdam: Editora Elsevier, 2000. pp. 1-5.
- ¹⁰³ PANUGANTI, S. R.; VARGAS, F. M.; CHAPMAN, W. G. Property scaling relations for nonpolar hydrocarbons. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**(23), 8009-8020, 2013.
- ¹⁰⁴ PANDA, S. K.; BROCKMANN, K. J.; BENTER, T.; SCHRADER, W. Atmospheric pressure laser ionization (APLI) coupled with Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry applied to petroleum samples analysis: comparison with electrospray ionization and atmospheric pressure photoionization methods. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **25**(16), 2317-2326, 2011.
- ¹⁰⁵ PANDA, S. K.; ANDERSSON, J. T.; SCHRADER, W. Characterization of supercomplex crude oil mixtures: what is really in there? *Ang. Chem. Int. Ed.*, **48**(10), 1788-1791, 2009.

-
- ¹⁰⁶ IKONOMOU, M. G.; BLADES, A. T.; KEBARLE, P. Investigations of the electrospray interface for liquid chromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.*, **62**, 957-967, 1990.
- ¹⁰⁷ PINTO, F. E.; SILVA, C. F. P. M.; TOSE, L. V.; FIGUEIREDO, M. A.G.; SOUZA, W. C.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Evaluation of adsorbent materials for the removal of nitrogen compounds in vacuum gas oil by positive and negative electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels*, **31**, 3454-3464, 2017.
- ¹⁰⁸ HSU, C. S.; HENDRICKSON, C. L.; RODGERS, R. P.; MCKENNA, A. M.; MARSHALL, A. G. Petroleomics: advanced molecular probe for petroleum heavy ends. *J. Mass Spectrom.*, **46**(4), 337-343, 2011.
- ¹⁰⁹ MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. Petroleomics: chemistry of the underworld. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **105**(47), 18090-18095, 2008
- ¹¹⁰ VAN KREVELEN, D. W. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. *Fuel*, **29**(12), 269-284, 1950.
- ¹¹¹ KIM, S.; KRAMER, R. W.; HATCHER, P. G. Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van Krevelen diagram. *Anal Chem*, **75**(20), 5336-5344, 2003.
- ¹¹² KIM, S.; RODGERS, R. P.; BLAKNEY, G. T.; HENDRICKSON, C. L.; MARSHALL, A. G. Automated electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry for petroleum analysis. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **20**(2), 263-268, 2009.
- ¹¹³ PARRA-BARRAZA, H.; HERNÁNDEZ-MONTIEL, D.; LIZARDI, J.; HERNÁNDEZ, J.; URBINA, R. H.; VALDEZ, M. A. The zeta potential and surface properties of asphaltenes obtained with different crude oil/n-heptane proportions. *Fuel*, **82**(8), 869-874, 2003.
- ¹¹⁴ LI, X.; ZHU, J.; WU, B. Characterization of basic nitrogen containing compounds in the products of Lube Base Oil processing by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **35**(1), 165-172, 2014.

-
- ¹¹⁵ CAEIRO, G.; COSTA, A. F.; CERQUEIRA, H. S.; MAGNOUX, P.; LOPES, J.M.; MATIAS, P.; RIBEIRO, F. R. Nitrogen poisoning effect on the catalytic cracking of gasoil. *Appl. Catal. A Gen.*, **320**, 8-15, 2007.
- ¹¹⁶ BOURSIER, L.; SOUCHON, V.; DARTIGUELONGUE, C.; PONTUS, J.; COURTIADÉ, M.; THIÉBAUT, D. Complete elution of vacuum gas oil resins by comprehensive high-temperature two-dimensional gas chromatography. *J. Chromatogr. A*, **1280**, 98-103, 2013.
- ¹¹⁷ GARCÍA, C. L.; HUDEBINE, D.; SCHWEITZER, J. M.; VERSTRAETE, J.J.; FERRÉ, D. In-depth modeling of gas oil hydrotreating: From feedstock reconstruction to reactor stability analysis. *Catal. Today*, **150** (3-4), 279-299, 2010.
- ¹¹⁸ ZHU, X.; SHI, Q.; ZHANG, Y.; PAN, N.; XU, C.; CHUNG, K. H.; ZHAO, S. Characterization of nitrogen compounds in coker heavy gas oil and its subfractions by liquid chromatographic separation followed by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels*, **25** (1), 281-287, 2011.
- ¹¹⁹ MISRA, P.; CHITANDA, J. M.; DALAI, A. K.; ADJAYE, J. Selective removal of nitrogen compounds from gas oil using functionalized polymeric adsorbents: efficient approach towards improving denitrogenation of petroleum feedstock. *Chem. Eng. J.*, **295**, 109-118, 2016.
- ¹²⁰ CERQUEIRA, H. S.; CAEIRO, G.; COSTA, L.; RAMÔA RIBEIRO, F. Deactivation of FCC catalysts. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **292** (1-2), 1-13, 2008.
- ¹²¹ LI, Z. K.; WANG, G.; SHI, Q.; XU, C. M.; GAO, J. S. Retardation effect of basic nitrogen compounds on hydrocarbons catalytic cracking in coker gas oil and their structural identification. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50** (7), 4123-4132, 2011.
- ¹²² SHISHKOVA, I. K.; STRATIEV, D. S.; STANULOV, K. G. Effect of nitrogen-containing compounds in catalytic feedstock on the composition of gasoline. *Chem. Technol. Fuels Oils*, **47** (1), 34-41, 2011.
- ¹²³ BEZERGIANI, S.; DAGONIKOU, V.; SKLARI, S. The suspending role of H₂O and CO on catalytic hydrotreatment of gas-oil; myth or reality? *Fuel Process. Technol.*, **144**, 20-26, 2016.

-
- ¹²⁴ FENG, X.; MA, X.; LI, N.; SHANG, C.; YANG, X.; CHEN, X. D. Adsorption of quinoline from liquid hydrocarbons on graphite oxide and activated carbons. *RSC Adv.*, **5**(91), 74684-74691, 2015.
- ¹²⁵ ISHIHARA, A.; WANG, D.; DUMEIGNIL, F.; AMANO, H.; QIAN, E. W.; KABE, T. Oxidative desulfurization and denitrogenation of a light gas oil using an oxidation/adsorption continuous flow process. *Appl. Catal., A*, **279**(1), 279-287, 2005.
- ¹²⁶ VILAS, M.; GONZÁLEZ, E. J.; TOJO, E. Extractive denitrogenation of model oils with tetraalkyl substituted pyridinium based ionic liquids. *Fluid Phase Equilib.*, **396**, 66-73, 2015.
- ¹²⁷ LAREDO, G. C.; VEGA-MERINO, P. M.; TREJO-ZÁRRAGA, F.; CASTILLO, J. Denitrogenation of middle distillates using adsorbent materials towards ULSD production: a review. *Fuel Process. Technol.*, **106**, 21-32, 2013.
- ¹²⁸ LIU, D.; FU, Y.; DENG, W.; SHI, Q.; MA, K.; HOU, T.; WU, C. FT-ICR MS analysis of nitrogen-containing compounds in the products of Liaohe atmospheric residue hydrocracking. *Energy Fuels*, **26**(1), 624-628, 2012.
- ¹²⁹ WU, J.; LI, X.; DU, W.; DONG, C.; LI, L. Preparation and characterization of bimodal porous alumina–silica and its application to removal of basic nitrogen compounds from light oil. *J. Mater. Chem.*, **17**(21), 2233-2240, 2007.
- ¹³⁰ ALMARRI, M.; MA, X.; SONG, C. Selective adsorption for removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbon streams over carbon-and alumina-based adsorbents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**(2), 951-960, 2009.
- ¹³¹ DE FIGUEIREDO, M. A. G.; ZOTIN, F. Z.; DA SILVA JÚNIOR, P. F.; MEIRELLES, S. L.; CORRÊA, H. L.; PINTO, B. E.; RAMOS, R. M. S.; PINTO, R. R.; CHIARO, S. S. X. Proceedings of the 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering and 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering (ENPROMER-2005), Rio de Janeiro, Brasil, Aug 14-18, 2005.
- ¹³² SILVA, J. M. P. F.; SILVEIRA, E. B.; COSTA, A. L. H.; VELOSO, C. O.; HENRIQUES, C. A.; ZOTIN, F. M. Z.; PAREDES, M. L. L.; REIS, R. A.; CHIARO, S. S. Influence of the Chemical Composition of Silica–Alumina Adsorbents in Sulfur and

Nitrogen Compounds Removal from Hydrotreated Diesel. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 16000-16014, 2014.

¹³³ SHUE, F. F.; YEN, T. F. Concentration and selective identification of nitrogen-and oxygen-containing compounds in shale oil. *Anal. Chem.*, **53**, 2081-2084, 1981.

¹³⁴ KORIAKIN, A.; PONVEL, K. M.; LEE, C. H. Denitrogenation of raw diesel fuel by lithium-modified mesoporous sílica. *Chem. Eng. J.*, **162**, 649-655, 2010.

¹³⁵ SILVA, C. F. P. M. **Avaliação do uso de materiais adsorventes na remoção de compostos nitrogenados em gasóleo como pré-tratamento de carga de unidades de craqueamento catalítico fluido**. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016. 146 p.

¹³⁶ SILVA, C. F. P. M.; DAVILA, L. A.; JUNIOR, A. G.; FIGUEIREDO, M. A.; SOUZA, W. C.; ALBUQUERQUE, F. C. Evaluation of the use of adsorbent materials in the removal of nitrogen compounds from gas oil as a pre-treatment for feeds for fluid catalytic cracking units. *Can. J.Chem. Eng.*, **94**(10), 1891-1900, 2016.

¹³⁷ WEN, J.; HAN, X.; LIN, H.; ZHENG, Y.; CHU, W. A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Chem. Eng. J.*, **164**(1), 29-36, 2010.

¹³⁸ RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption & Adsorption Processes**. New York: Editora John Wiley & Sons, 1984. 433 p.

¹³⁹ MIKHAIL, S.; ZAKI, T.; KHALIL, L. Mikhail, S., Zaki, T., & Khalil, L. (2002). Desulfurization by an economically adsorption technique. *Appl. Catal. A. Gen.*, **227**(1), 265-278, 2002.

¹⁴⁰ AMAD, M. H.; CECH, N. B.; JACKSON, G. S.; ENKE, C. G. Importance of gas-phase proton affinities in determining the electrospray ionization response for analytes and solvents. *J. Mass Spectrom.*, **35**, 784-789, 2000.

¹⁴¹ KEBARLE, P. A brief overview of the present status of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.*, **35**(7), 804-817, 2000.

¹⁴² COLATI, K. A.; DALMASCHIO, G. P.; DE CASTRO, E. V.; GOMES, A. O.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Monitoring the liquid/liquid extraction of naphthenic acids in brazilian crude oil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS). *Fuel*, **108**, 647-655, 2013.

APÊNDICE

PESQUISA REALIZADA NO PROGRAMA DE DOUTORADO SANDUICHE NO EXTERIOR (PDSE)

Os resultados aqui apresentados fazem parte do trabalho desenvolvido durante o doutorado sanduíche e foi realizado no laboratório de Mass Spectrometry Imaging em colaboração com o laboratório de Vaccine Design and Delivery no departamento de Farmácia da Universidade de Copenhagen.

Os pulmões analisados neste estudo foram tratados com uma vacina inalável para o tratamento de tuberculose. Maiores detalhes da composição da vacina e do tratamento dos animais são informações confidenciais e ainda não publicadas, por esse motivo as imagens de MALDI MS não serão mostradas nesse apêndice.

Aplicação da técnica de imageamento por espectrometria de massas por dessorção/ionização a laser auxiliada por matriz no imageamento de vacina contra a tuberculose

1. Introdução

A espectrometria de massas (do inglês, *Mass spectrometry*, MS) tornou-se uma técnica valiosa na caracterização de íons de uma ampla variedade de substâncias, como proteínas, peptídeos, lipídios e metabolitos vegetais (Meza *et al.*, 2017). Isto se deve aos avanços tecnológicos dos analisadores de massas e das fontes de ionização (Takats *et al.*, 2011). Esses avanços permitiram o desenvolvimento das técnicas de imagem molecular, possibilitando a exploração espacial e temporal de diversos analitos, tendo uma ampla aplicação na investigação da biologia vegetal e biomédica (Boughton *et al.*, 2016).

Diversas tecnologias podem ser aplicadas na obtenção de imagem molecular, onde o imageamento por espectrometria de massas (do inglês, *Imaging mass spectrometry*, IMS) vem se destacando e emergindo como uma das principais técnicas

utilizadas (Boughton *et al.*, 2016). Da mesma forma, várias fontes podem ser empregadas na aquisição da IMS (Angel *et al.*, 2017), incluindo ionização de dessorção por eletrospray (do inglês, *desorption electrospray ionization*, DESI) (Takats *et al.*, 2011), ablação por laser e ionização por eletrospray (do inglês, *laser ablation electrospray ionization*, LAESI) (Fincher *et al.*, 2017), análise de superfície por extração líquida (do inglês, *liquid extraction surface analysis*, LESA) (Kertesz *et al.*, 2010), dessorção/ionização por laser de superfície melhorada (do inglês, *surface-enhanced laser desorption ionization*, SELDI) (Lin *et al.*, 2016) e imageamento por espectrometria de massas por dessorção/ionização a laser auxiliada por matriz (do inglês, *matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry imaging*, MALDI MSI) (Angel *et al.*, 2018).

Dentre as fontes apresentadas, o MALDI MSI é considerado a técnica mais avançada que explora a distribuição espacial e temporal, sendo muito utilizada na investigação clínica, como também em processos metabólicos na biologia vegetal. (Meza *et al.*, 2017; Boughton *et al.*, 2016; Angel *et al.*, 2017).

Algumas das vantagens que o método apresenta em relação a outras técnicas tradicionais (e.g. método de auto-radiografia ou histologia clássica) torna a imagem um dos campos mais dinâmicos da MS (Römpf e Karst, 2015). Essa técnica tem como vantagem a realização de uma análise espacial *label-free* (capacidade de mapear a distribuição de biomoléculas sem o uso de marcadores, por exemplo, sem adição de anticorpos para a detecção de antígenos) que possibilita a identificação rápida de marcadores associados a doenças, como também capaz de identificar a localização específica de medicamentos e seus metabolitos no tecido (Meza *et al.*, 2017; Römpf e Karst, 2015). Correlacionando dessa forma a distribuição dos compostos com as características histológicas e clínicas, permitindo que novos tratamentos terapêuticos sejam propostos (Meza *et al.*, 2017).

O MALDI MSI pode ser aplicado em uma variedade de substâncias e em diferentes tipos de amostras. Essa técnica tem sido muito aplicada no mapeamento de proteínas e lipídios em tecidos como cérebro (Maccarrone *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2012), rins (Smith *et al.*, 2016; Ruh *et al.*, 2013), fígado (Marquardt *et al.*, 2015), pulmão (Kriegsmann *et al.*, 2016; Carter *et al.*, 2016) e válvula cardíaca (Mourino-Alvarez *et al.*, 2016; Angel *et al.*, 2016). Pesquisadores tem explorado o MALDI MSI,

resultando no desenvolvimento instrumental e em novas aplicações, além de novas estratégias de preparo de amostras e processamento de dados (Römpp e Karst, 2015).

Grey *et al.* (2010) desenvolveram um protocolo de preparo de tecido cardíaco de pintinho fixadas e embebidas com parafina para análises por MALDI MSI. Este protocolo produziu imagens moleculares que podem ser comparadas com cortes histológicos de tecidos. As análises de MALDI MSI detectaram sinais resolvidos de proteínas específicas de regiões do coração, como vasos, válvulas, endocárdio, miocárdio ou septo. Além disso, ao contrário de métodos imunohistoquímicos e de hibridização *in situ*, este protocolo não exige o conhecimento prévio da expressão das proteínas. Tornando-se uma nova ferramenta para os estudos de mecanismos moleculares em condições normais ou patológicas (Grey *et al.*, 2010)

Mourino-Alvarez *et al.* (2016), analisou por MALDI MSI cortes do tecido da válvula aórtica para determinar a distribuição espacial de proteínas e peptídeos diretamente na superfície dos cortes histológicos. Tendo como objetivo estudar a progressão da calcificação na válvula aórtica para melhor compreender a estenose aórtica, uma doença cardiovascular comum que afeta a válvula cardíaca. Assim, cortes do tecido foram analisados para determinar a distribuição espacial de proteínas e peptídeos diretamente na superfície dos cortes histológicos. Os resultados demonstraram diferentes estruturas correspondentes às regiões observadas na histologia convencional. Proteínas de colágeno VI α -3 e NDRG2 foram identificadas, cujas massas corroboraram com os resultados obtidos por espectrometria de massa por cromatografia líquida e também confirmadas por imuno-histoquímica. Este trabalho foi um dos primeiros a evidenciar o mecanismo molecular da estenose aórtica pela técnica de MALDI MSI (Mourino-Alvarez *et al.*, 2016).

Recentemente, Angel *et al.* (2018) propuseram uma nova tecnologia para acessar a localização espacial sequencial do colágeno e elastina em tecidos fixados com formalina e parafina, através da aplicação do MALDI MSI combinado com a matriz de enzima meataloproteinase. Diversos tipos de tecidos foram analisados, entre eles fígado com carcinoma hepatocelular, cólon de câncer colorctal, válvula aórtica e tecido cardíaco suíno. Colageno e elastina estão presentes na matriz extracelular de todas as células, sendo um desafio acessar essas estruturas proteicas dentro dos tecidos.

O método, foi capaz de detectar tipos de colágenos e isoformas de elatina, permitindo o mapeamento sequencial dessas proteínas da matriz extracelular dentro do microambiente do tecido. Podendo a tecnologia proposta ser útil no estudo do desenvolvimento de tratamentos, prognósticos e diagnósticos em diversos tipos de tecidos (Angel *et al.*, 2018).

A tuberculose pulmonar (TB) é uma infecção causada pelo *Mycobacterium tuberculosis*, que afeta pessoas no mundo todo. O tratamento é realizado com potentes antibióticos, porém, devido a cepas bacterianas resistentes a drogas o tratamento pode ser desafiador. O controle profilático da doença é realizado pela administração da vacina Bacillus Calmette-Guérin (BCG), que confere proteção a crianças, adolescentes e adultos. No entanto, busca-se uma estratégia para alcançar uma imunidade mais extensa à doença através da revacinação de adultos com vacinas inaláveis para TB.

Observa-se que MALDI MSI é uma técnica que vem sendo muito explorada em estudos de mecanismos de diversas doenças, assim a técnica foi aplicada neste estudo para investigar a distribuição e localização dos lipossomas (**Figura 1**), utilizados para carrear a vacina contra a TB, dentro do tecido pulmonar, bem como alterações lipídicas e moléculas que possam estar relacionadas a inflamação nesse tecido.

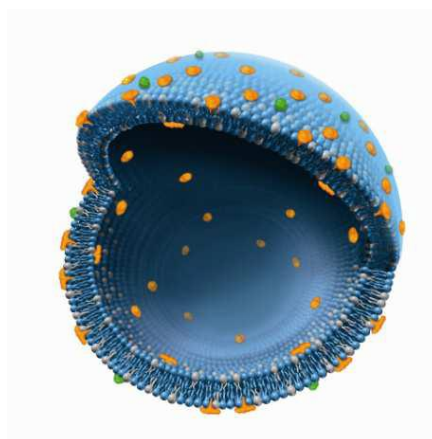


Figura 1. Ilustração de lipossomas com imunopotenciador e antígeno. Azul: dimetildioctadecilamônio (DDA). Cinza: glicolípídeo trealose-6,6'-dibehenato (TDB). Amarelo: Imunopotenciador. Verde: Antígeno.

3. Metodologia

3.1. Materiais

2,5-Di-hidroxibenzóico (DHB), 1,5-Diaminonaftaleno (DAN), ácido trifluoroacético (TFA), solução de hematoxilina de Meyer e solução de eosina foram adquiridos à Sigma-Aldrich (St.Louis, MO, EUA). O metanol foi obtido a partir de Th. Geyer GmbH e Co. KG (Renningen, Alemanha). A água foi preparada com um sistema UV Millipore Direct-Q3 (Billerica, MA, EUA).

3.2. Preparação dos tecidos para as análises MALDI-MSI

Após a eutanásia dos animais tratados com vacina inalável para tratamento de tuberculose, os pulmões foram removidos, congelados em gelo seco e armazenados a -80 °C até a análise. Os tempos de sobrevivência selecionados para as análises do tecido por MALDI MSI foram 6 h, 24 h, 48 h, 72 h, 96 h, 7 dias, 10 dias e 14 dias, com um camundongo em cada tempo de sobrevivência e um animal controle. Os pulmões congelados foram montados em um disco de amostra própria do criostato com gel aquoso de carboximetilcelulose a 5% (CMC) a -24 °C e cortados em seções coronais de 18 µm de espessura com um criostato Leica CM3050S (Leica Microsystems, Wetzlar, Alemanha). Sendo então montadas em lâminas de vidro de microscópio e armazenados em freezer a -80 °C até a análise de MSI.

Antes da aplicação da matriz, o tecido foi retirado do freezer e levado para um dessecador a vácuo durante 10 min. Para a análise no modo positivo de ionização, uma solução de 30 mg/mL de DHB em metanol/água (1 % de TFA), 50:50 v/v, foi utilizada. Para análise do modo negativo de ionização, foi utilizada uma solução de 3 mg/mL de DAN em metanol/água (90:10, v/v). Um volume de 300 µL de solução matricial foi pulverizada sobre a superfície dos cortes de tecido, utilizando um pulverizador pneumático (Bouschen *et al.*, 2010), com rotação de 150 rpm para aplicação da matriz DHB, 250 rpm para a matriz DAN), pressão do gás nebulizador de 2 bar e fluxo de 10 µL/min. A qualidade da deposição de matriz (homogeneidade e tamanho do cristal) foi avaliada por microscopia óptica de luz refletida.

3.3. MALDI-MSI

A amostra foi analisada em um espectrômetro de massa Thermo Q Exactive Orbitrap (Thermo Scientific, Bremen, Alemanha) equipado com uma fonte de íons AP-SMALDI10 (TransMIT, Giessen, Alemanha). A fonte de íons AP-SMALDI10 foi equipada com um laser de nitrogênio com comprimento de onda de 337 μm e frequência de 60 Hz, operados com 30 pulsos de laser por pixel. As análises foram realizadas no modo positivo e negativo de ionização usando uma faixa de m/z 300-1200, um poder de resolução de massa de 140,000 no m/z 200, lock mass de m/z 431,03736 correspondente a um sinal da matriz DHB no modo positivo modo, e no modo negativo lock mass de m/z 311,1302 correspondendo a um sinal da matriz DAN. As imagens foram adquiridas em uma resolução espacial de 100 μm x 100 μm^2 . Após o imageamento, as seções foram coradas com H&E, como descrito em detalhes em Janfelt *et al.* (2012) e as fotos foram tiradas em um microscópio óptico.

As imagens foram geradas após a conversão dos arquivos raw para arquivos imzML usando o imzML-converter (Schramm *et al.*, 2012) e o carregamento dos arquivos no software MSiReader de acesso livre (Robichaud *et al.*, 2013). As imagens foram geradas com uma largura de bin de $\pm 0,002$ Da (± 5 ppm).

4. Resultados e discussão

Os resultados das análises de MALDI MSI no modo positivo de ionização (não mostrados) indicaram a ausência do surfactante dimetildioctadecilamônio (DDA) (m/z 550,62852 $\pm$ 0,002), que faz parte da composição química dos lipossomas utilizados como carregadores da vacina inalável para TB na amostra controle. Lipossomas são vesículas microscópicas compostas de bicamadas de fosfolipídios, esteroides e antioxidantes orientadas concentricamente em torno de um compartimento aquoso. Esses lipossomas são utilizados para encapsular substâncias hidrofílicas e/ou lipofílicas agindo como carreadores de fármacos, biomoléculas ou agentes de diagnóstico para os tecidos (Batista *et al.*, 2007).

A droga DDA em sua forma protonada e o aduto de potássio do lipídio fosfatidilcolina (34:1) $[M + K]^+$ foi observado nos diferentes tempos de sobrevida. Esse lipídio em sua forma potassada é frequentemente detectado durante investigações de tecidos frescos e pode ser utilizado como biomarcador, visto que é um componente importante da camada lipídica das células e já foi relacionado a presença de células de imunidade em respostas inflamatórias (Carter *et al*, 2017). A droga DDA $[M + H]^+$ foi detectada em maior intensidade e distribuição espacial no pulmão direito e esquerdo, não havendo diferença significativa entre os diferentes tempos de tratamento.

MALDI MSI da amostra controle também indicaram a ausência do surfactante glicolípido trealose-6,6'-dibehenato (TDB) na sua forma potassada $[M + K]^+$ (m/z 1025,72640 $\pm$ 0.002), a qual também está presente na composição química dos lipossomas utilizados como carregadores da vacina inalável para TB.

A droga TDB em sua forma sodiada $[M + Na]^+$ (m/z 1009,75250 $\pm$ 0,002) e sua forma potassada $[M + K]^+$ (m/z 1025,72640 $\pm$ 0.002) e o aduto de potássio do lipídio fosfatidilcolina (34:1) $[M + K]^+$ foram detectados nos diferentes tempos de sobrevida. TDB $[M + K]^+$ foi detectada em menor intensidade, no pulmão direito e esquerdo, comparada com o composto DDA. Esse comportamento era esperado devido a baixa eficiência de ionização do composto e pela menor razão molar da droga comparada com DDA. No entanto, observa-se uma diminuição na intensidade de TDB após 96 h de tratamento, e não foi detectada aos 14 dias de tratamento.

Os resultados das análises de MALDI MSI no modo negativo de ionização (não mostrados) detectaram a presença do lipídio bis(monoacilglicerol)fosfato (BMP 22:6/22:6) na sua forma desprotonada $[M-H]^-$ (m/z 865,50251 $\pm$ 0.002) na amostra controle e nos diferentes tempos de sobrevida, sendo observado um maior acúmulo desse lipídio após 48 horas de tratamento. BMP, um biomarcador para células macrofágicas e especialmente abundantes em alvéolos pulmonares (Nielsen *et al.*, 2016). Nielsen *et al.* (2016) ao analisar cérebro de ratos 2 h, 24 h, 5 d, 7 d, e 20 d após isquemia cerebral focal permanente observaram um acúmulo do lipídio BMP nos ratos após 5 d de isquemia cerebral.

O lipídio N-acil-taurinas (NAT 18:0) na sua forma desprotonada $[M-H]^-$ (m/z 390,26835 $\pm$ 0.002) também foi detectado nas análises de MALDI MSI na amostra controle e nos diferentes tempos de sobrevivência. O lipídio NAT (18:0) é descrito por Nielsen *et al.* (2016) como um biomarcador relacionado a funções anti-inflamatórias. Observou-se um acúmulo de NAT após 48 h de tratamento.

5. Conclusão

MALDI-MSI foi capaz de detectar a distribuição espacial de DDA e TDB, que são os componentes do lipossoma da vacina para TB. DDA apresentou maior intensidade e distribuição nos dois pulmões dos camundongos analisados, não havendo diferença significativa entre os diferentes tempos de tratamento. TDB apresentou menor intensidade e distribuição em relação ao DDA sendo observada uma diminuição de sua intensidade após 96 h de tratamento, não sendo detectado aos 14 dias de tratamento. BMP, um biomarcador para células macrofágicas, foi detectado em todas as amostras, e um maior acúmulo desse lipídio foi observado após 48 horas de tratamento. Um maior acúmulo de NAT, um biomarcador que pode estar relacionado a funções anti-inflamatórias, pode ser visto após 48 h de tratamento.

6. Referências

- ANGEL, P. M.; BALDWIN, H. S.; SEN, D. G.; SU, Y. R.; MAYER, J. E.; BICHELL, D.; DRAKE, R. R. Advances in MALDI imaging mass spectrometry of proteins in cardiac tissue, including the heart valve. *BBA - Proteins and Proteomics*, **1865**, 927-935, 2017.
- ANGEL, P. M.; COMTE-WALTERS, S.; BALL, L. E.; TALBOT, K.; MEHTA, A.; BROCKBANK, K. G. M.; DRAKE, R. R. Mapping Extracellular Matrix Proteins in Formalin-Fixed, Paraffin-Embedded Tissues by MALDI Imaging Mass Spectrometry. *J. Proteome Res.*, **17**, 635-646, 2018.
- ANGEL, P.M.; BAYOUMI, A. S.; HINTON, R. B.; RU SU, Y.; BICHELL, D.; MAYER, J.E.; SCOTT BALDWIN H., CAPRIOLI, R. M. MALDI Imaging Mass Spectrometry as

a Lipidomic Approach to Heart Valve Research. *J Heart Valve Dis.*, **25** (2), 240-252, 2016.

BATISTA, C. M.; CARVALHO, C. M. B.; MAGALHÃES, N. S. S. Lipossomas e suas aplicações terapêuticas: Estado da arte. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, **43**(2), 167-179, 2007.

BOUGHTON, B. A; THINAGARAN, D.; SARABIA, D.; BACIC, A.; ROESSNER, U. Mass spectrometry imaging for plant biology: a review. *Phytochem Rev*, **15**, 445-488, 2016.

BOUSCHEN, W.; SCHULZ, O.; EIKEL, D.; SPENGLER, B. Matrix vapor deposition/recrystallization and dedicated spray preparation for high-resolution scanning microprobe matrix-assisted laser desorption/ionization imaging mass spectrometry (SMALDI-MS) of tissue and single cells. *Rapid Communication in Mass Spectrometry*, **24**, 355–64, 2010.

CARTER, C. L.; JONES, J. W.; FARESE, A. M.; MACVITTIE, T. J.; KANE, M. A. Lipidomic dysregulation within the lung parenchyma following whole-thorax lung irradiation: Markers of injury, inflammation and fibrosis detected by MALDI-MSI. *Scientific Reports*, **7**, 10343, 2017.

CARTER, C. L.; JONES, J. W.; FARESE, A. M.; MACVITTIE, T. J.; KANE, M. A. Inflation-Fixation Method for Lipidomic Mapping of Lung Biopsies by Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization–Mass Spectrometry Imaging. *Anal. Chem.*, **88**, 4788-4794, 2016.

FINCHER, J. A.; KORTE, A. R.; RESCHKE, B.; MORRIS, N. J.; POWELLB, M. J.; VERTES, A. Enhanced sensitivity and metabolite coverage with remote laser ablation electrospray ionization-mass spectrometry aided by coaxial plume and gas dynamics. *Analyst*, **142**, 3157-3164, 2017.

GREY, A. C.; GELASCO, A. K.; SECTION, J.; MORENO-RODRIGUEZ, R. A.; KRUG, E. L.; SCHEY, K. L. Molecular Morphology of the Chick Heart Visualized by MALDI Imaging Mass Spectrometry. *Anat Rec*, **293**, 821-828, 2010.

JANFELT, C.; WELLNER, N.; LEGER, P. L.; KOKESCH-HIMMELREICH, J.; HANSEN, S. H.; CHARRIAUT-MARLANGUE, C.; HANSEN, H. S. *FASEB J.*, **26**, 2667-2673, 2012.

KERTESZ, V.; VAN BERKEL, G.J. Fully automated liquid extraction-based surface sampling and ionization using a chip-based robotic nanoelectrospray platform. *J. Mass Spectrom.*, **45**, 252-260, 2010.

KRIEGSMANN, M.; CASADONTE, R.; KRIEGSMANN, J.; DIENEMANN, H.; SCHIRMACHER, P.; KOBARG, J. H.; SCHWAMBORN, K.; STENZINGER, A.; WARTH, A.; WEICHERT, W. Desorption/Ionization Imaging Mass Spectrometry on Formalin-fixed Paraffin embedded Tissue Specimens. *Mol. Cell. Proteomics*, **15**, 3081-3089, 2016.

LIN, X. C.; WANG, X. N.; LIU, L.; WEN, Q.; YU, R. Q.; JIANG, J. H. Surface Enhanced Laser Desorption Ionization of Phospholipids on Gold Nanoparticles for Mass Spectrometric Immunoassay. *Anal. Chem.*, **88**, 9881-9884, 2016.

MACCARRONE, G.; NISCHWITZ, S.; DEININGER, S. O.; HORNUNG, J.; KÖNIG, F. B.; STADELMANN, C.; TURCK, C. W.; WEBER, F. MALDI imaging mass spectrometry analysis—A new approach for protein mapping in multiple sclerosis brain lesions. *Journal of Chromatography B*, **1047**, 131-140, 2017.

MARQUARDT, C.; TOLSTIK, T.; BIELECKI, C.; KAUFMANN, R.; CRECELIUS, A. C.; SCHUBERT, U. S.; SETTMACHER, U.; STALLMACH, A.; DIRSCH, O. MALDI imaging-based classification of hepatocellular carcinoma and non-malignant lesions in fibrotic liver tissue. *Z Gastroenterol*, **53**, 33-39, 2015.

MOURINO-ALVAREZ, L.; ILORO, I.; DE LA CUESTA, F.; AZKARGORTA, M.; SASTRE-OLIVA, T.; ESCOBES, I.; LOPEZ-ALMODOVAR, L. F.; SANCHEZ, P. L.; URRETA, H.; FERNANDEZ-AVILES, F.; PINTO, A.; PADIAL, L. R.; AKERSTRÖM, F.; ELORTZA, F.; BARDERAS, M. G. MALDI-Imaging Mass Spectrometry: a step forward in the anatomopathological characterization of stenotic aortic valve tissue. *Scientific reports*, **6**, 27106, 2016.

NIELSEN, M. M. B.; LAMBERTSEN, K. L.; CLAUSEN, B. H.; MEYER, M.; BHANDARI, D. R.; LARSEN, S. T.; POULSEN, S. S.; SPENGLER, B.; JANFELT, C.; HANSEN, H. S. Mass spectrometry imaging of biomarker lipids for phagocytosis and signalling during focal cerebral ischaemia. *Scientific Reports*, **6**, 39571, 2016.

ROBICHAUD, G.; GARRARD, K. P.; BARRY, J. A.; MUDDIMAN, D. C. MSiReader: An Open-Source Interface to View and Analyze High Resolving Power MS Imaging

Files on Matlab Platform. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **24**, 718–721, 2013.

RÖMPP, A.; KARST, U. Current trends in mass spectrometry imaging. *Anal Bio anal Chem*, **407**, 2023-2025, 2015.

RUH, H.; SALONIKIOS, T.; FUCHSER, J.; SCHWARTZ, M.; STICHT, C.; HOCHHEIM, C.; WIRNITZER, B.; GRETZ, N.; HOPF, C. MALDI imaging MS reveals candidate lipid markers of polycystic kidney disease. *Journal of Lipid Research*, **54**, 2785-2794, 2013.

SCHRAMM, T.; HESTER, A.; KLINKERT, I.; BOTH, J. P.; HEEREN, R. M. A.; BRUNELLE, A.; LAPRÉVOTE, O.; DESBENOIT, N.; ROBBE, M. F.; STOECKLI, M.; SPENGLER, B.; RÖMPP, A. imzML — A common data format for the flexible exchange and processing of mass spectrometry imaging data. *Journal of Proteomics*, **75**(16), 5106–5110, 2012.

SMITH, A.; L'IMPERIO, V.; DE SIO, G.; FERRARIO, F.; SCALIA, C.; DELL'ANTONIO, G.; PIERUZZI, F.; PONTILLO, C.; FILIP, S.; MARKOSKA, K.; GRANATA, A.; SPASOVSKI, G.; JANKOWSKI, J.; CAPASSO, G.; PAGNI, F.; MAGNI, F. α -1-Antitrypsin detected by MALDI imaging in the study of glomerulonephritis: Its relevance in chronic kidney disease progression. *Proteomics*, **6**, 759-1766, 2016.

TAKATS, Z.; WISEMAN, J. M.; COOKS, R. G. Ambient mass spectrometry using desorption electrospray ionization (DESI): instrumentation, mechanisms and applications in forensics, chemistry, and biology. *J. Mass Spectrom*, **40**(10), 1261-1275, 2011.

WANG, H. Y. J.; WU, H. W.; TSAI, P. J.; LIU, C. B. MALDI-mass spectrometry imaging of desalted rat brain sections reveals ischemia-mediated changes of lipids. *Anal Bioanal Chem*, **404**, 113-124, 2012.