

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

**Aplicação da Cromatografia Gasosa Bidimensional
Abrangente na Caracterização de Classes de Compostos
do Petróleo**

**Application of Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography in the
Characterization of Petroleum compound Classes**

Samantha Ribeiro Campos da Silva

Tese de Doutorado em Química

**Vitória
2019**

Samantha Ribeiro Campos da Silva

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. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro.

Co-orientador: Prof. Dr. Ricardo Machado Kuster.

**VITÓRIA
2019**

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

S586a Silva, Samantha Ribeiro Campos da, 1984-
Aplicação da cromatografia gasosa bidimensional abrangente
na caracterização de classes de compostos do petróleo. / Samantha
Ribeiro Campos da Silva. - 2019.
120 f. : il.

Orientador: Eustáquio Ribeiro Vinícius de Castro.
Coorientador: Ricardo Machado Kuster.
Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Cromatografia a gás - bidimensional. 2. Petróleo. 3.
Compostos saturados. 4. Nitrogenados Heteroaromáticos.. 5.
Aromáticos. I. Castro, Eustáquio Ribeiro Vinícius de. II.
Kuster, Ricardo Machado. III. Universidade Federal do Espírito
Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 54

Aplicação da Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente na
Caracterização de Classes de Compostos do Petróleo

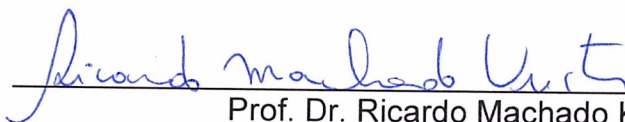
Samantha Ribeiro Campos da Silva

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.

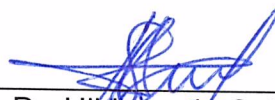
Aprovada em 19/09/2019 por:



Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador



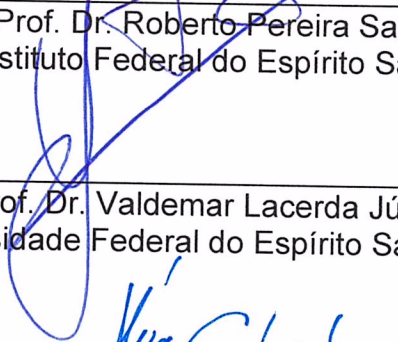
Prof. Dr. Ricardo Machado Kuster
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientador



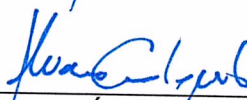
Prof. Dr. Hildegardo Seibert França
Instituto Federal do Espírito Santo



Prof. Dr. Roberto Pereira Santos
Instituto Federal do Espírito Santo



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



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

*Dedico ao meu pai. Com toda sua humildade conseguiu mudar uma geração,
como profetizado.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela força concedida.

Aos amigos que se mantiveram perto de mim em minha ausência. As amizades que eram fortes, edificaram.

Aos meus orientadores Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro e Ricardo Machado Kuster, que sempre souberam me guiar. Não sei manifestar em palavras minha gratidão.

Aos amigos do laboratório de Cromatografia da UFES, Petroleômica e RMN, onde sempre me ajudaram.

Aos amigos do NCQP, onde fui acolhida.

À FAPES, CAPES e CNPq.

Ao meu pai, mãe, irmã e tia Rosane, que sempre me ofereceram amor incondicional.

E por fim ao meu esposo, Paulo Roberto Filgueiras, por estar ao meu lado em todos os momentos. Certamente despertou em mim o meu melhor e já nem me lembro como eu era antes dele...

“...e caiu a chuva, transbordaram os rios, sopraram os ventos e deram com ímpeto contra aquela casa, que não caiu, porque fora edificada sobre a rocha...”

Mateus 7:25

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diferentes suportes (sólido ou líquido) que levam a diferentes mecanismos de separação.....	7
Figura 1.2. Aumento de resolução do FAME a partir do óleo de amendoim obtido por coluna empacotada (imagem superior) e coluna capilar (imagem inferior). Resultados obtidos em 1988. (GOLAY et al., 2009).....	8
Figura 1.3. Plano ortogonal de retenção 2D definido pelas capacidades de pico, N_1 e N_2 (LIU et al., 1995).....	10
Figura 1.4. Ilustração de um cromatograma CGxCG.	13
Figura 1.5. Cromatograma de uma amostra complexa de urina em três detectores distintos	15
Figura 1.6. Ilustração dos princípios operacionais de vários tipos de moduladores	17
Figura 1.7. Comparação de cromatogramas representativos da gasolina:	19
Figura 1.8. Cromatograma de íons totais da fração dos saturados analisados por CG-EM	21
Figura 1.9. Cromatograma de íons totais da fração dos saturados analisados por CGxCG-EMTdV por coluna em fase normal para separação da UCM	21
Figura 1.10. Cromatograma de íons totais da fração dos saturados analisados por CGxCG-EMTdV por coluna em fase inversa para separação da UCM.....	22
Figura 1.11. Partícula de sílica gel mostrando a presença de grupos siloxanos no seu interior e grupos silanóis em sua superfície.....	24
Figura 1.12. Algumas moléculas constituintes do petróleo.	25
Figura 1.13. Esquema simplificado de fracionamento SARA. Traduzido de J.G. Speight (2004) (SPEIGHT, 2004).....	26
Figura 2.1. Cromatograma de íons totais (CIT) de alguns íons identificados através do espectro de massas e sua estrutura hipotética	44
Figura 2.2. Quantificação relativa das <i>n</i> -parafinas presentes na fração dos saturados.....	47
Figura 2.3. Quantificação relativa das classes presentes na fração dos saturados	47
Figura 2.4. Cromatograma tri-dimensional da amostra 1, mostrando a existência de classes em maior abundância na fração dos saturados.....	48

Figura 2.5. Cromatograma bidimensional (CIT) para óleos pesados (a) amostra 5 e (b) amostra 6. a) Presença a partir das iso-parafinas e b) Mostrando a presença a partir de compostos monocíclicos	50
Figura 3.1. Exemplos de compostos nitrogenados aromáticos básicos e não básicos encontrados no petróleo. A- Compostos carbazólicos, B- Compostos quinolínicos, C- Compostos piridínicos	57
Figura 3.2. Curvas de DSC para as amostras de ácido bórico, sílica modificada e sílica gel	66
Figura 3.3. Espectro de ^{11}B MAS RMN da sílica modificada e a sílica gel.	67
Figura 3.4. Teores de saturados, aromáticos e polares das sete amostras de petróleos cromatografados em sílica gel e sílica gel modificada com ácido bórico	69
Figura 3.5. Cromatograma de íons totais CGxCG-EMq da fração dos compostos saturados da Amostra 1	70
Figura 3.6. Cromatograma de íons totais CGxCG-EMq da fração dos compostos aromáticos da Amostra 1. A: Classes dos carbazóis. 1. Carbazol. 2. Metil-carbazol (isômeros). 3. Dimetil-carbazol (isômeros). 4. Trimetil-carbazol (isômeros). 5. Tetrametil-carbazol (isômeros). 6. Pentametil-carbazol (isômeros). B. Classe das piridinas. 7. Difenil-piridina ou quinolina. 8. Metil-difenil-piridina ou dimetil-quinolina. 9. Di-toluil-piridina ou acridina	71
Figura 3.7. Distribuição de classes de componentes nitrogenados dos petróleos utilizando sílica gel modificada com ácido bórico	72
Figura 3.8-A. Cromatogramas das Frações aromáticas obtidas por sílica gel modificada da Amostra 1 por CGxCG-EMq.....	72
Figura 3.8-B. Cromatogramas das Frações aromáticas obtidas por sílica gel modificada da Amostra 2 por CGxCG-EMq.....	72
Figura 3.8-C. Cromatogramas das Frações aromáticas obtidas por sílica gel modificada da Amostra 3 por CGxCG-EMq.....	72
Figura 3.8-D. Cromatogramas das Frações aromáticas obtidas por sílica gel modificada da Amostra 4 por CGxCG-EMq.....	72
Figura 3.8-E. Cromatogramas das Frações aromáticas obtidas por sílica gel modificada da Amostra 5 por CGxCG-EMq.....	72
Figura 3.8-F. Cromatogramas das Frações aromáticas obtidas por sílica gel modificada da Amostra 6 por CGxCG-EMq.....	72

Figura 3.8-G. Cromatogramas das Frações aromáticas obtidas por sílica gel modificada da Amostra 7 por CGxCG-EMq.....	72
Figura 3.9-A. Fração aromática da Amostra 1 em modo ESI(+)FT-ICR MS	79
Figura 3.9-B. Fração aromática da Amostra 2 em modo ESI(+)FT-ICR MS	79
Figura 3.9-C. Fração aromática da Amostra 3 em modo ESI(+)FT-ICR MS	80
Figura 3.9-D. Fração aromática da Amostra 4 em modo ESI(+)FT-ICR MS	80
Figura 3.9-E. Fração aromática da Amostra 5 em modo ESI(+)FT-ICR MS	81
Figura 3.9-F. Fração aromática da Amostra 6 em modo ESI(+)FT-ICR MS.....	81
Figura 3.9-G. Fração aromática da Amostra 7 em modo ESI(+)FT-ICR MS	82
Figura 3.10-A. Fração aromática da Amostra 1 em modo APPI(+)FT-ICR MS	83
Figura 3.10-B. Fração aromática da Amostra 2 em modo APPI(+)FT-ICR MS	84
Figura 3.10-C. Fração aromática da Amostra 3 em modo APPI(+)FT-ICR MS	84
Figura 3.10-D. Fração aromática da Amostra 4 em modo APPI(+)FT-ICR MS	85
Figura 3.10-E. Fração aromática da Amostra 5 em modo APPI(+)FT-ICR MS	85
Figura 3.10-F. Fração aromática da Amostra 6 em modo APPI(+)FT-ICR MS	86
Figura 3.11-A. Fração aromática da Amostra 1 em modo ESI(-)FT-ICR MS	87
Figura 3.11-B. Fração aromática da Amostra 2 em modo ESI(-)FT-ICR MS	88
Figura 3.11-C. Fração aromática da Amostra 3 em modo ESI(-)FT-ICR MS	88
Figura 3.11-D. Fração aromática da Amostra 4 em modo ESI(-)FT-ICR MS	89
Figura 3.11-E. Fração aromática da Amostra 5 em modo ESI(-)FT-ICR MS	89
Figura 3.11-F. Fração aromática da Amostra 6 em modo ESI(-)FT-ICR MS.....	90
Figura 3.11-G. Fração aromática da Amostra 7 em modo ESI(-)FT-ICR MS	90
Figura 3.12-A. Fração aromática da Amostra 1 em modo APPI(-)FT-ICR MS	91
Figura 3.12-B. Fração aromática da Amostra 2 em modo APPI(-)FT-ICR MS	92
Figura 3.12-C. Fração aromática da Amostra 3 em modo APPI(-)FT-ICR MS	92
Figura 3.12-D. Fração aromática da Amostra 4 em modo APPI(-)FT-ICR MS	93
Figura 3.12-E. Fração aromática da Amostra 5 em modo APPI(-)FT-ICR MS	93
Figura 3.12-F. Fração aromática da Amostra 6 em modo APPI(-)FT-ICR MS	94
Figura 3.12-G. Fração aromática da Amostra 7 em modo APPI(-)FT-ICR MS	94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Classificação de petróleos de acordo com a gravidade API.....	29
Tabela 2.1. Propriedades físico-químicas dos óleos brasileiros selecionados. Os resultados foram expressos pela média (desvio padrão entre parênteses)	46
Tabela 3.1. Resultado das propriedades físico-químicas: Média e desvio padrão (entre parênteses)	68
Tabela 3.2. Caracterização dos compostos encontrados.....	77

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1.1. Onde N_T é o número máximo de Classificação de petróleos de acordo com a gravidade API	10
Equação 3.1. Equivalente de dupla ligação	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°API – Densidade do Petróleo pelo Instituto Americano de Petróleo

1D – Monodimensional

¹D – Primeira Dimensão

1D-CG – Cromatografia Gasosa Monodimensional

2D – Bidimensional

²D – Segunda Dimensão

3D – Três Dimensões

ANP – Agência Nacional de Óleo, Gás Natural e Biocombustível

APPI FT-ICR MS – Espectrometria de Massa com Fotoionização à Pressão Atmosférica e Ressonância Ciclotrônica de Ions por Transformada de Fourier (do inglês, *Atmospheric pressure Photoionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*)

ASTM – Sociedade Americana para Testes e Materiais (do inglês, *American Society for Testing and Materials*)

CCD-DIC – Cromatografia em Camada Delgada por Detecção de Ionização em Chama

CG – Cromatografia Gasosa

CG-CG – Cromatografia Gasosa Multidimensional

CG-DIC – Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização em Chama

CG-DQN – Cromatografia Gasosa com Detector por Quimioluminescência de Nitrogênio

CG-EM – Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas

CGxCG – Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente

CGxCG-DIC – Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente com Detecção por Ionização em Chama

CGxCG-EMTdV – Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente acoplada à Espectrometria de Massas por Tempo de Voo

CGxCG-EMq – Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente Acoplada à Espectrometria de Massas por Quadrupolo

CIE – Cromatograma de Íons Extraídos

CIT – Cromatograma de Íons Totais

CLAE – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

CLAE-EM – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência por Detecção por Espectrometria de Massas

DBE – Número de Insaturações e Anéis (do inglês, *double bond Equivalent*)

DCM – Diclorometano

DQE – Detector de Quimioluminescência em Enxofre

DQN – Detector de Quimioluminescência em Nitrogênio

DTdV – Detector por Tempo de Voo

EM – Espectrometria de Massas

ESI FT-ICR MS – Espectrometria de Massas com Ionização por Electrospray e Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (do inglês, *Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*)

FAME – Ácidos graxos metil éster (do inglês, *Fatty Acid Methyl Ester*)

FT-ICR MS – Espectrometria de Massas por Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*)

Hex – Hexano

HC – Hidrocarbonetos aromáticos

HPA – Hidrocarboneto poliaromático

MeOH – Metanol

m/z – Razão massa carga

UCM – Mistura Complexa não Resolvida (do inglês, *Unresolved Complex Mixture*)

NAT – Número de Acidez Total

PEO-PPO – Copolímeros de Óxido de Polietileno e Óxido de Polipropileno

SAP – Saturados, Aromáticos e Polares

SARA – Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos

SPE – Extração em Fase Sólida (do inglês, *Solid Phase Extration*)

LISTA DE SÍMBOLOS

atm – Pressão atmosférica

d – Densidade

g – Grama

Hz – Hertz

m – Metros

min – Minutos

s – Segundos

μL – Micro litros

ppm – Parte por milhão

%desvpad – Desvio padrão

wt% – Porcentagem em massa

Aplicação da Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente na Caracterização de Classes de Compostos do Petróleo

Petróleo é o termo utilizado para uma grande variedade de óleos extraídos de rochas sedimentares. Devido a variedade e complexidade das matrizes oleosas, um importante ensaio sobre o petróleo consiste em quantificar o teor de compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). No entanto, uma apropriada separação dos componentes saturados e aromáticos depende da fase estacionária da coluna cromatográfica e do método utilizado para sua quantificação. Aqui são descritos trabalhos: visando a quantificação relativa de componentes apolares presentes na fração saturada de petróleo e a utilização de sílica gel modificada com ácido bórico para obtenção de frações aromáticas enriquecidas com compostos aromáticos nitrogenados. Os resultados mostraram que a técnica CGxCG-EMq foi eficiente na quantificação relativa de *n*-parafinas de C11 a C35 e parafinas ramificadas na fração saturada de petróleo. Ademais, permitiu a determinação de compostos bicíclicos, tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos. Em geral, as classes de compostos monocíclicos e *iso*-parafinas foram as mais abundantes na fração saturada de petróleo não degradados. A quantificação relativa das parafinas normais e ramificadas permitiu uma compreensão dos valores de ponto de fluidez de petróleos leves (gravidade API maior que 30). A modificação da sílica gel (coluna) com ácido bórico na separação dos componentes aromáticos do petróleo foi seletiva para a obtenção de frações enriquecidas com compostos aromáticos nitrogenados. Entretanto, os componentes nitrogenados identificados na fração de aromáticos são característicos de resinas. Combinando as técnicas FT-ICR MS (fontes ESI ($\pm$) e APPI ($\pm$) através da utilização de gráficos DBE pela Intensidade) e CGxCG-EMq permitiu ratificar a boa seletividade da sílica gel modificada para a eluição de compostos nitrogenados aromáticos. Nas análises FT-ICR MS foi possível visualizar sinais intensos em todas as fontes de ionização para as classes nitrogenadas. As demais classes visualizadas, como hidrocarbonetos e oxigenadas, se mostraram como picos de baixa intensidade, corroborando a eficácia de separação da coluna modificada para os compostos nitrogenados. A concentração de compostos nitrogenados em petróleos crus geralmente é menor que 2 wt%, no entanto, eles são prejudiciais aos processos de refino sendo desejável o conhecimento das espécies nitrogenadas presentes no petróleo cru. Assim, a metodologia utilizando a coluna com sílica gel modificada com ácido bórico visou suprir esta importante demanda do refino.

Palavras-chave: Petróleo; SARA; Saturados; Aromáticos; CGxCG-EMq; FT-ICR MS.

Application of Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography in the Characterization of Petroleum compound Classes

Crude oil is the term used for a wide variety of oils extracted from sedimentary rocks. Due to the variety and complexity of oil matrices an important oil assay is to quantify the content of saturated, aromatic, resin and asphaltene compounds (SARA). However, proper separation of saturated and aromatic components depends on the internal phase of the chromatographic column and on the method used for its quantification. Here works were described: aiming at the relative quantification of nonpolar components present in the saturated petroleum fraction and the use silica gel modified with boric acid to obtain aromatic fractions enriched with nitrogen aromatic compounds. The results showed that GCxGC-qMS technique was efficient in the relative quantification of *n*-paraffins from C11 to C35 and of branched paraffins in the saturated petroleum fraction. In addition, it allowed the determination of bicyclic, tricyclic, tetracyclic and pentacyclic compounds. In general, the classes of monocyclic and iso-paraffin compounds were the most abundant in the undegraded petroleum saturated fraction. Relative quantification of normal and branched paraffins allowed an understanding of the pour point values of light oils (API gravity greater than 30). The modification of the silica gel (column) with boric acid in the separation of the aromatic components of petroleum was selective to obtain fractions enriched with nitrogen aromatic compounds. However, the nitrogenous components identified in the aromatics fraction are characteristic of resins. Combining the FT-ICR MS (ESI ($\pm$) and APPI ($\pm$) sources using the Intensity vs DBE graphs) and GCxGC-qMS techniques allowed to ratify the good selectivity of the modified silica gel for the elution of aromatic nitrogen compounds. In the FT-ICR MS analyzes it was possible to visualize intense signals in all ionization sources for the nitrogen classes. The other visualized classes, such as hydrocarbons and oxygenated, were shown as low intensity peaks, corroborating the efficiency of separation of the modified column for nitrogen compounds. The concentration of nitrogenous compounds in crude oils is generally less than 2 wt%, however, they are detrimental to the refining processes and knowledge of the nitrogenous species present in crude oil is desirable. Thus, the methodology using the silica gel modified with boric acid column aimed to supply this important refining demand.

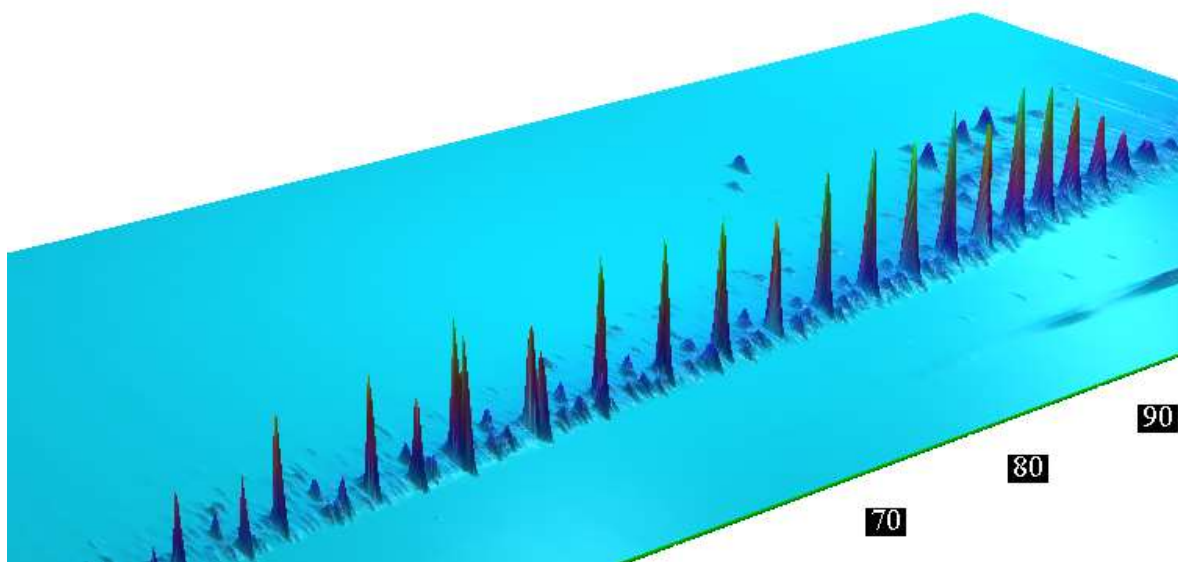
Keywords: Oil; SARA; Saturated; Aromatics; GCxGC-qMS; FT-ICR MS.

SUMÁRIO

1. CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
1.1. APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE NA CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS COMPLEXAS DO PETRÓLEO.....	5
1.1.1. FASES ESTACIONÁRIAS.....	9
1.1.2. SEPARAÇÕES MULTIDIMENSIONAIS	9
1.1.3. MODULADOR	15
1.1.4. MANIPULAÇÃO DOS DADOS E PETROQUÍMICA	17
1.1.5. FRACIONAMENTO DO PETRÓLEO- SARA	22
1.2. OBJETIVO GERAL	28
1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	28
1.3. ESTRUTURA DA TESE.....	29
1.4. REFERÊNCIAS.....	30
2. CAPÍTULO 2 – USO DA CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE (CGXCG-EMQ) NA CARACTERIZAÇÃO DE CLASSES DE COMPOSTOS SATURADOS EM ÓLEOS BRASILEIROS	37
2.1. RESUMO	38
2.2. INTRODUÇÃO	39
2.3. EXPERIMENTAL	41
2.3.1. AMOSTRAS DE PETRÓLEO	41
2.3.1.1. DENSIDADE API	41
2.3.1.2. PONTO DE FLUIDEZ.....	41
2.3.1.3. FRACIONAMENTO SAP.....	42
2.3.1.4. PARÂMETROS CGXCG-EMQ.....	43
2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
2.5. CONCLUSÕES.....	50
2.6. REFERÊNCIAS.....	51
3. CAPÍTULO 3 – SEPARAÇÃO DE UMA FRAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS DO PETRÓLEO POR CROMATOGRAFIA EM COLUNA DE SÍLICA GEL MODIFICADA.....	54
3.1. RESUMO	55
3.2. INTRODUÇÃO	56
3.3. EXPERIMENTAL	59
3.3.1. AMOSTRAS DE ÓLEO.....	60
3.3.2. SOLVENTES DE ELUIÇÃO CROMATOGRÁFICA DE COMPOSTOS SATURADOS, AROMÁTICOS E POLARES	

(MÉTODO SAP).....	60
3.3.3. PREPARAÇÃO DE FASE ESTACIONÁRIA (SÍLICA GEL)	60
3.3.4. PREPARAÇÃO DE FASE ESTACIONÁRIA COM SÍLICA GEL MODIFICADA (SÍLICA GEL:ÁCIDO BÓRICO)	60
3.3.5. PROCEDIMENTO DE SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA SEGUNDO MÉTODO SAP	60
3.3.6. DENSIDADE API	61
3.3.7. PONTO DE FLUIDEZ	61
3.3.8. PARÂMETROS DA CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL- DSC	62
3.3.9. PARÂMETROS DO ¹¹ B NO ESTADO SÓLIDO.....	62
3.3.10. PARÂMETROS DO CGXCG-EMQ.....	62
3.3.11. PARÂMETROS DO FT-ICR MS	63
3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
3.4.1. ESTRUTURA DA FASE ESTACIONÁRIA SÍLICA GEL MODIFICADA COM ÁCIDO BÓRICO.....	64
3.4.2. AMOSTRAS	67
3.4.3. APLICAÇÃO DE SÍLICA MODIFICADA NA CROMATOGRAFIA EM COLUNADO ÓLEO CRU.....	68
3.4.4. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE (GCXGC-MS) DAS FRAÇÕES SATURADAS E AROMÁTICAS OBTIDA COM A MODIFICAÇÃO DE SÍLICA GEL	69
3.4.5. ANÁLISE POR FT-ICR MS DAS FRAÇÕES AROMÁTICAS OBTIDAS COM A SÍLICA GEL MODIFICADA.....	77
3.5. CONCLUSÕES	95
3.6. REFERÊNCIAS	96
4. CAPÍTULO 4 – CONCLUSÃO GERAL.....	101

1. CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO



Cromatograma tridimensional da fração volátil dos compostos saturados presentes no petróleo.

Imagine estudar um organismo vivo de uma determinada espécie, em diversos aspectos químicos, utilizando para isso ferramentas analíticas de vários níveis de sensibilidade, complexidade e respostas. Isso geraria não apenas inúmeros dados a serem interpretados, mas também inúmeras dificuldades técnicas do ponto de vista analítico, como parâmetros a serem considerados e ajustados, que provavelmente também gerariam mais perguntas do que respostas. Conforme se amplia o número de fatores a serem considerados e compreendidos, aumenta-se a complexidade dos resultados obtidos e mais do que isso, a capacidade de se correlacionar resultados e entender mecanismos e complexidades químicas e analíticas (PETERS, 2005).

Existe na natureza uma matriz que atende a esta magnitude de complexidade, que aborda uma grande diversidade de variedades em termos geográficos, climáticos e ambientais, que foram se aglutinando ao longo de milhões de anos, e é conhecida como petróleo (PETERS, 2005; TISSOT, 1984; HUNT, 1996), que é uma mistura complexa que contém uma ampla variedade de compostos tais como alcanos lineares, ramificados, cicloalcanos (naftenos), compostos insaturados (olefinas), monoaromáticos, e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH). Além destes hidrocarbonetos, o petróleo também é composto por frações de compostos contendo heteroátomos (S, N, O, V, Ni e/ou Fe).

A crescente descoberta de petróleo em águas cada vez mais profundas aliada a demanda por recursos de combustíveis fósseis levou muitas empresas de petróleo a investir maior capital em novas explorações offshore. No Brasil a exploração e produção continua como o mais importante motor de geração de valor, e no plano de Negócios e Gestão 2019-2023 da Petrobras, permanece o foco no desenvolvimento da produção em águas profundas, notadamente nas áreas do pré-sal. Em 2019, a Petrobras estima um crescimento da produção de óleo de 10% no Brasil e de 7% na produção total, em virtude da entrada em operação de cinco novos sistemas de plataformas que ocorreu em 2018 e mais três em 2019. Ao longo do Plano, está prevista a entrada em operação de 13 novos sistemas de plataformas. Estima-se que para o período entre 2020 e 2023, a produção total de óleo e gás natural terá um crescimento médio de 5% ao ano.

Devido à grande perspectiva de aumento da produção e exploração ao longo

dos próximos anos, conhecer as características dos novos petróleos recuperados e suas moléculas constituintes se torna um aliado ao fluxo contínuo da exploração. A diversidade da produção, explorando novos campos em regiões de camada do pré-sal recupera óleos com características físico-químicas e composição em hidrocarbonetos muito distintos, podendo gerar problemas nos sistemas de produção, transporte e processamentos destes óleos. Determinar as propriedades físicas e químicas do petróleo é de suma importância para mitigar problemas nos setores de avaliação, transporte e refino de petróleo. Entretanto, para entender o comportamento do petróleo faz-se necessário uma investigação em nível molecular. Neste sentido, métodos espectroscópicos e cromatográficos podem ser aplicados para correlacionar os constituintes químicos do petróleo a propriedades macroscópicas observadas, como incompatibilidade de óleos, formação gomas, precipitados entre outras (WANG et al., 2008).

Estima-se que o número total de compostos em um destilado de média densidade do petróleo ultrapasse um milhão, e com isso as barreiras instrumentais para separação e identificação destes por meios espectroscópicos tornam a análise impossível. Algumas classes de compostos presentes no petróleo causam efeitos deletérios, e geralmente são os compostos heteroatômicos, que influenciam a estabilidade do petróleo e já são conhecidos de longa data (ALBERT, 1967). Para superar esse efeito deletério, ferramentas analíticas precisas têm sido empregadas para elucidação do petróleo.

A cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CGxCG-EMq) e a espectrometria de massas por ressonância ciclônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS) vem desenvolvendo papel importante na identificação das moléculas constituintes do petróleo. Neste contexto, o CGxCG-EMq auxilia na separação de substâncias com base em sua volatilidade e polaridade em uma organização estrutural de diagramas de contorno, a qual facilita a observação das classes químicas presentes e auxilia na identificação de cada componente (MARRIOT, 2006). O FT-ICR MS, por sua vez, fornece uma precisão de massas com altíssima resolução, resultando em um alto grau de confiança nas atribuições das massa molares, sendo adequado para a análise de misturas complexas e também não voláteis (BARROS et al., 2018). As duas técnicas aliadas combinam dados,

asseguram uma faixa de sobreposição destes e possibilitam a identificação de centenas de compostos que não haviam sido identificados anteriormente, fornecendo grande ajuda nas atividades ao longo de toda a cadeia de valoração do óleo, agregando novas informações, redução do tempo no preparo de amostras e custos destas.

1.1. APLICAÇÃO DA CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE NA CARACTERIZAÇÃO DE MISTURAS COMPLEXAS DO PETRÓLEO

A origem da cromatografia gasosa é tradicionalmente associada aos nomes dos vencedores do Prêmio Nobel em 1952, Archer J. P. Martin e seu colega Richard L. M. Synge. Martin e Synge separaram misturas de aminoácidos e, enquanto realizavam experimentos em 1941, desenvolveram cromatografia líquida de partição, que é definida como uma técnica de separação baseada na distribuição dos componentes de uma mistura entre um fluido (fase móvel ou eluente) e um outro fluido adsorvido na fase estacionária (MARTIN; SYNGE, 1941). No mesmo trabalho, eles notaram que a cromatografia também poderia ser usada para separar gases, embora nenhuma prova experimental tenha sido fornecida.

Ao desenvolver a cromatografia de partição, Martin e Synge inventaram a cromatografia em papel em 1944, um método que recebeu amplo uso, mas foi quase completamente suplantado pela cromatografia em camada delgada. Mais tarde, Synge dedicou-se à química analítica de proteínas e a problemas práticos na separação cromatográfica de substâncias biológicas. Martin, no entanto, continuou seu trabalho com James e em 1952, inventaram a cromatografia gás-líquido (JAMES; MARTIN, 1952), uma separação de compostos com um gás inerte usado como fase móvel e uma fase líquida em um suporte sólido. Martin e James foram considerados desbravadores na área de cromatografia gasosa e, em recompensa a seus trabalhos, foram agraciados com o prêmio Nobel, em 1952.

Houve algumas evidências de que Martin e seus colegas tinham antecedentes. L. Ettre (ETTRE; HINSHAW, 2008) apontou alguns pesquisadores que, em sua opinião, conduziram os primeiros experimentos em cromatografia gasosa antes de Martin. L. Ettre menciona o cientista norte-americano N. C. Turner (1943), que em cooperação com a Burrell Co., confeccionou algo que poderia ter sido considerado o primeiro cromatógrafo gasoso industrial do mundo. Este dispositivo era usado para fracionar parcialmente o gás natural, o qual consistia de um dispositivo, que era uma coluna, de aproximadamente dois metros, cheia de

carvão e um reservatório aquecido com mercúrio, que foi anexado ao fundo da coluna, e o vapor de mercúrio era usado como fase móvel.

A cromatografia gasosa (CG) é uma técnica usada para separações de moléculas voláteis ou volatilizáveis (CREMER; MÜLLER, 1951), onde os componentes de uma amostra são transportados por uma coluna, através de uma fase móvel inerte (geralmente H_2 , He ou N_2) e são separados com base em seus pontos de ebulição e sua afinidade relativa com a fase estacionária, que revestem as paredes da coluna. Os componentes separados ao longo da coluna são detectados pós-coluna, pelo uso de um detector (HARDY; POLLARD, 1959). Fases móveis contendo gases de alta massa molar levam a uma melhor separação nas colunas gás-líquido devido a uma redução na difusão dos solutos, mas a escolha da fase móvel também está relacionada ao detector. Hidrogênio e hélio têm densidades mais baixas e condutividades térmicas mais altas que o nitrogênio e ambos aumentam a sensibilidade dos sistemas de detecção usando estas propriedades, e também simplificam a interpretação quantitativa dos cromatogramas.

Podem ser utilizados dois tipos de fases estacionárias em CG: adsorventes sólidos (cromatografia gás-sólido) ou líquidos viscosos e de alta ebulição imobilizados em um veículo sólido (cromatografia gás-líquido) (Figura 1.1).

Uma vez que a natureza da separação em várias versões cromatográficas está relacionada ao fenômeno da adsorção, Lowitz a introduziu na ciência, onde trabalhando em uma farmácia, não dispunha de técnicas confiáveis para purificar substâncias de impurezas, e em 5 de junho de 1785, acidentalmente, chegou ao desenvolvimento de uma técnica baseada na adsorção. Enquanto evaporava uma solução de ácido tartárico para produzir cristais marrons, depois de agitar um sedimento semelhante ao carvão e deixar que ele se estabelecesse por mais oito dias, Lowitz obteve uma solução clara com cristais incolores, o que ele não conseguiu obter antes (GROB; BARRY, 2004). Então Lowitz começou a estudar o fenômeno descoberto usando carvão para purificar medicamentos, água potável, bebidas, mel e outros adoçantes, salitre, bem como para absorver várias substâncias voláteis, como dióxido de carbono, hidrogênio, sulfeto de hidrogênio, cebola e alho.

Paul Schuftan foi o primeiro cientista a aplicar a cromatografia gás-sólido

como a conhecemos hoje. Em 1930 ele separou uma mistura de gás multicomponente que consistia em hidrogênio, nitrogênio, oxigênio, monóxido de carbono, metano, etileno, etano, propileno e propano, bem como *n*-butano e isobutano em várias frações por meio de adsorção em carvão ativado em baixa temperatura (SENCHENKOVA, 1991). Esse é um dos primeiros relatos de separações de frações leves no petróleo.

O desenvolvimento dos fundamentos teóricos da cromatografia de adsorção está associado aos nomes de J. N. Wilson, D. de Vault e E. Glueckauf, onde eles relatam uma dependência entre o comportamento cromatográfico de uma substância retida e as isotermas de adsorção. Uma relação quantitativa entre as duas foi considerada pela primeira vez por Wilson em 1940 (WILSON, 1940; GREGG, 1958). Wilson assumiu que havia um equilíbrio dinâmico entre a substância retida pela fase sólida e a substância em seu estado gasoso, considerando que a condição de adsorção da substância é o único processo que ocorre na coluna.

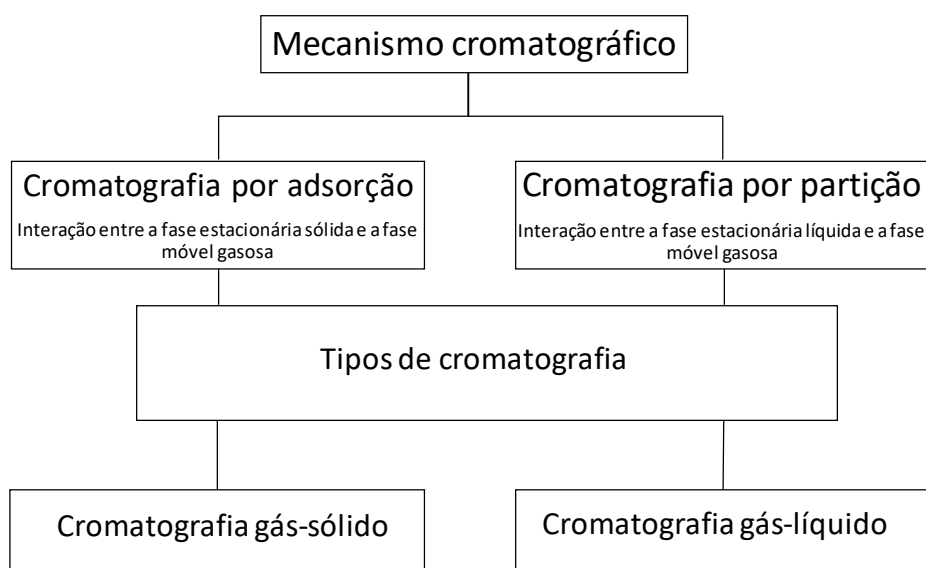


Figura 1.1. Diferentes suportes (sólido ou líquido) que levam a diferentes mecanismos de separação.

O desenvolvimento de colunas capilares tubulares abertas (GOLAY, 1958) permitiu uma melhor resolução nas separações, com capacidade de separar 100-150 compostos em apenas uma eluição com ganho significativo de sinal. A Figura

1.2 mostra um exemplo de ganho expressivo de resolução ao se utilizar colunas capilares no lugar das colunas empacotadas para separação do FAME (*fatty acid methyl ester*) (GOLAY et al., 2009). Um expressivo avanço ocorreu no final da década de 70, no desenvolvimento e fabricação comercial de colunas capilares de alto desempenho e de equipamentos para sua eficiente utilização, criando assim, uma expansão da cromatografia gasosa para diversas áreas, desde análise de soro humano, passando pela indústria alimentícia e por fim chegando ao petróleo (RAGONESE et al., 2009).

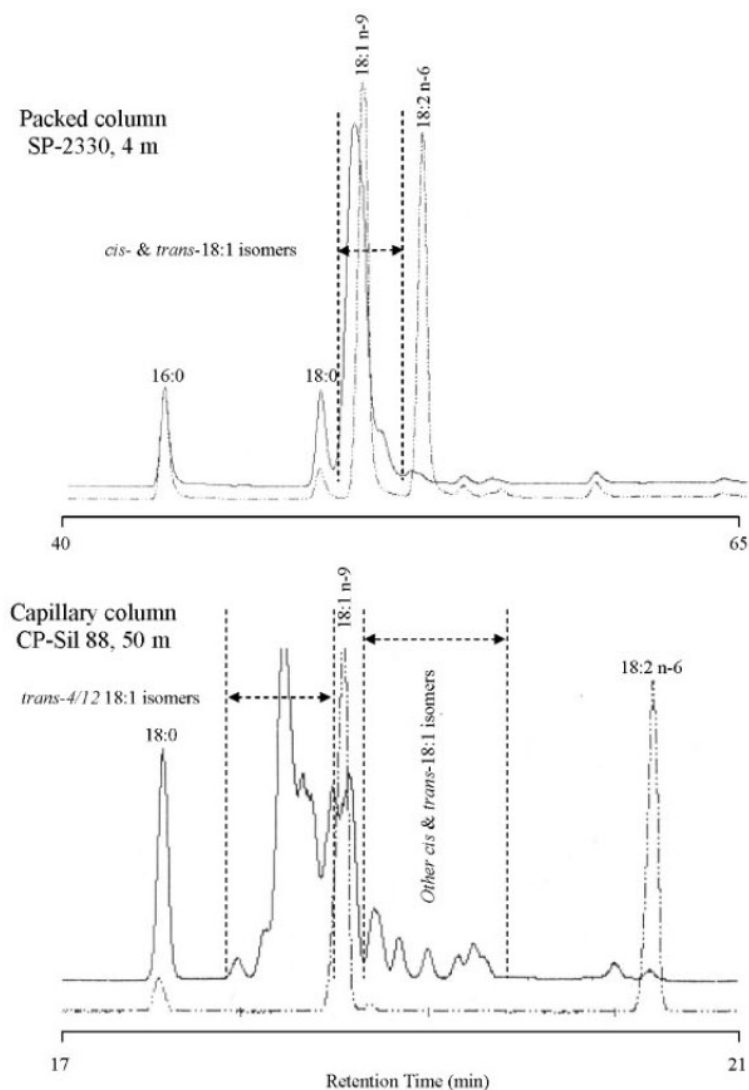


Figura 1.2. Aumento de resolução do FAME a partir do óleo de amendoim obtido por coluna empacotada (imagem superior) e coluna capilar (imagem inferior). Resultados

obtidos em 1988. (GOLAY et al., 2009).

1.1.1. Fases estacionárias

Muitas fases estacionárias foram desenvolvidas desde o surgimento das colunas capilares. As mais comuns são as de polisiloxano, sendo caracterizadas pela sua baixa polaridade (possuem seletividade para compostos de média a baixa polaridade), passando pela média polaridade até o aumento de polaridade (possuem seletividade para compostos polares). Líquidos iônicos representam a maior porcentagem de trabalhos publicados usando novos materiais como fases estacionárias de CG. Porém, estes materiais não tiveram a eficiência dos polisiloxanos, mas ofereceram seletividade. O uso de líquidos iônicos tem sido relatado na análise de misturas de biodiesel (RAGONESE et al., 2009), onde os autores compararam análises realizadas em colunas de polietilenoglicol (possuem seletividade para compostos de média a alta polaridade) e colunas de líquidos iônicos (altíssima polaridade) e demonstraram o benefício do líquido iônico na separação dos FAME.

1.1.2. Separações multidimensionais

Muitas amostras são de tal complexidade química que mais de um mecanismo de separação deve ser empregado. A aplicação de mecanismos independentes de separação por meio de procedimentos de preparação de amostras e uso de detectores seletivos é comum, como por exemplo o uso de separações utilizando colunas acopladas, como a cromatografia gasosa multidimensional (CG-CG) ou bidimensional (CGxCG), que podem ser necessárias quando a amostra possui interferentes que forem quimicamente similares à substância desejada ou se muitas substâncias similares forem separadas (seja por isômeros ou similares pontos de ebulição) e medidas simultaneamente. A cromatografia gasosa com colunas acopladas em série tem potencialmente uma capacidade de pico maior do que a cromatografia gasosa de coluna única convencional (LIU; PHILLIPS, 1991).

A capacidade do pico, definida como o número máximo de picos que podem caber em um espaço de retenção disponível, é uma medida importante da eficácia de um processo de separação (Figura 1.3). É considerado para uma separação

multidimensional (Equação 1.1 (1)) que a capacidade de pico é a soma das capacidades de pico obtidas em cada uma das duas dimensões, e para um sistema bidimensional (²D) (Equação 1.1 (2)), a capacidade de pico é o produto das capacidades de pico obtidas em cada uma das duas dimensões. Esta regra multiplicativa indica que uma separação bidimensional deva ser melhor para resolver misturas complexas do que para um sistema unidimensional (1D) (Equação 1.1). No entanto, a regra multiplicativa é apenas uma estimativa da capacidade de pico em separações 2D, porque as correlações de retenção de soluto em duas dimensões reduzem o espaço de retenção disponível para uma região restrita. Além disso, como já aceito nas separações 1D, a capacidade de pico representa o número de picos resolvíveis com espaçamento ideal ao longo do eixo de retenção (LIU, 1995).

$$N_T = N_1 + N_2 \quad (1)$$

$$N_T = N_1 \cdot N_2 \quad (2)$$

$$N_T = N \quad (3)$$

Equação 1.1. Onde N_T é o número máximo de classificação de petróleos de acordo com a gravidade API.

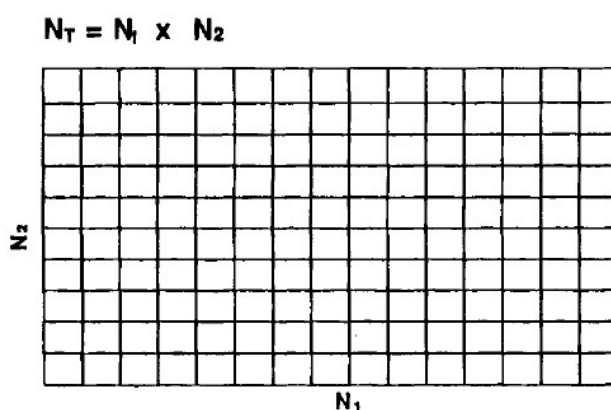


Figura 1.3. Plano ortogonal de retenção 2D definido pelas capacidades de pico, N_1 e N_2 .

Os métodos de separação multidimensional envolvem duas dimensões de diferentes separações e são empregados para vários procedimentos analíticos, incluindo remoção de componentes de matriz potencialmente interferentes, ou para

melhorar a resolução de analitos específicos (MOGOLLÓN et al., 2014). A hifenização de duas técnicas diferentes de separação sequencialmente acoplada deve ser ortogonal, garantindo assim que os componentes sejam submetidos a dois procedimentos de separação totalmente independentes. O escopo de técnicas analíticas hifenadas foi apresentado por Brinkman (BRINKMAN, 2001), enquanto a teoria e aplicações de separações multidimensionais foram descritas no livro de Mondello (MONDELLO, 2002).

Simmons e Snyder pela primeira vez utilizaram um sistema multidimensional gasoso em 1958 (CG-CG). Nesta técnica, o CG-CG fraciona a amostra e é realizado através de uma válvula pelo qual uma pequena fração da amostra, ou seja, o eluato de interesse, da coluna primária é transferida para uma coluna secundária de maior seletividade, portanto aumentando o poder de resolução para determinadas zonas de uma amostra. Simmons e Snyder utilizaram o sistema para separar frações leves de derivados de petróleo, até então difíceis de serem separadas por um sistema monodimensional (1D) (SIMMONS; SNYDER, 1958). Em 1984, Giddings (CALVIN; GIDDINGS; CALDWELL, 1984) publicou um artigo com fundamentos e teoria sobre separações multidimensionais, com a combinação de processos unidimensionais. Se cada mecanismo de separação aplicado a uma mistura é definido como uma separação dimensional, então a subsequente aplicação com diferentes mecanismos de separação pode ser chamada de sistema multidimensional. Neste artigo ele relata que a superioridade de separação de compostos acoplando-se duas colunas, para se ter um ganho efetivo, deve-se ao fato destas possuírem diferentes polaridades de fases estacionárias, promovendo assim um ganho na capacidade de separação dos componentes. A capacidade de um sistema cromatográfico (capacidade do pico) em separar adequadamente os compostos de uma pequena fração da amostra pode ser vista como a seletividade do sistema, sendo uma das métricas da separação cromatográfica. (LIU, 1991; ZAKARIA, 1983; CONSDEN, 1944).

A superioridade do uso de duas colunas acopladas frente ao uso de apenas uma coluna foi demonstrado também por M. Zakaria et al. (ZAKARIA; GONNORD; GUIOCHON, 1983), onde relatam que a técnica é muito bem recomendada quando se tem interesse em apenas uma fração da amostra, pois somente uma parte é reconduzida à segunda coluna, perdendo-se então informações sobre o resto da

amostra. Porém quando se necessita fazer uma triagem da amostra inteira, ou seja, quando compostos desconhecidos desempenham papel importante, o CG-CG se torna laborioso, e a reconstrução dos cromatogramas (feito normalmente por software) se torna um novo desafio. Um significativo avanço da técnica multidimensional foi o desenvolvimento da cromatografia bidimensional (CGxCG), que tem como raiz a cromatografia planar. Condsen et al. (CONSDEN; GORDON; MARTIN, 1944) introduziram a cromatografia bidimensional em papel em 1944 para separação de aminoácidos, através da rotação do cromatograma em 90°, cuja eluição na segunda dimensão foi realizada com um solvente de diferente polaridade da utilizada na primeira dimensão. Nas separações bidimensionais é garantido que a amostra inteira seja separada em duas colunas diferentes, e toda amostra eluída da primeira coluna é reintroduzida na segunda sem perdas, a fim de garantir que nenhuma informação obtida durante a primeira separação seja perdida. A Figura 1.4 exemplifica um processo bidimensional baseado no período de modulação, o fluxo de dados é convertido em um plano de retenção bidimensional. Picos cromatográficos (a)) (α , β e γ) eluídos de uma coluna apolar 1D sequencialmente cortados em frações distintas durante um período de modulação definido. Os analitos não resolvidos na 1D são melhor resolvidos em uma coluna 2D (geralmente polar). b) Os dados gerados no detector são então plotados com base na modulação em um contorno 2D, b, ou contorno 3D, c) mostrando diretamente as intensidades dos sinais na apresentação 3D (c) como picos cônicos (MEINERT; MEIERHENRICH, 2012).

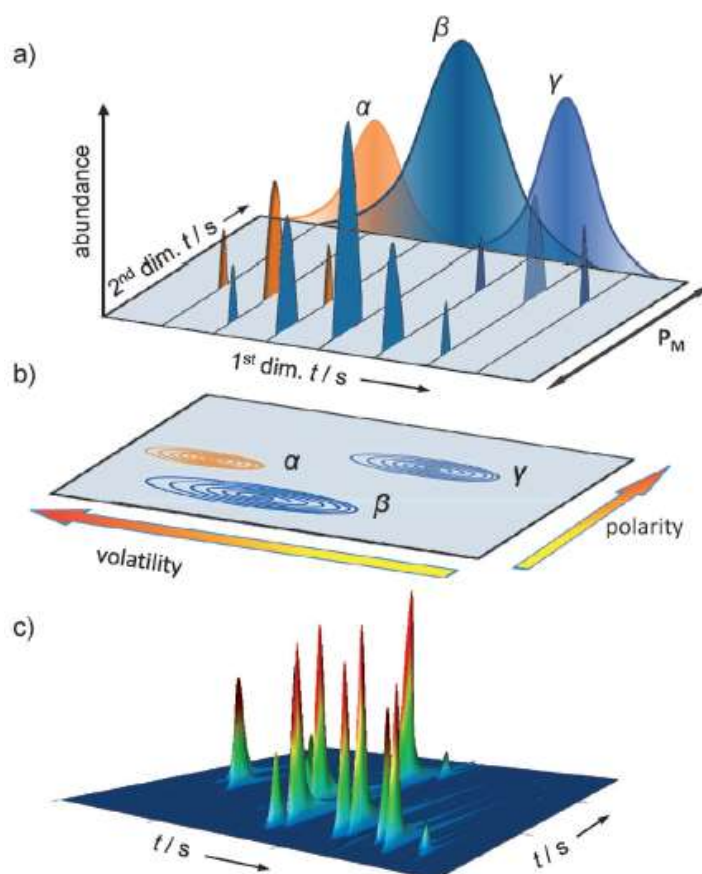


Figura 1.4. Ilustração de um cromatograma CGxCG.

Assumindo-se: que nenhuma informação é perdida durante a operação bidimensional (ou seja, a transferência de eluente da primeira para a segunda coluna); que as duas colunas acopladas têm o mesmo nível de desempenho que quando desacoplados e; que as retenções são ortogonais entre si, ou seja, possuem mecanismos de separações diferentes, então a capacidade de pico bidimensional é o produto das duas capacidades de pico independentes (Equação 1.1 (2)) (MEINERT; MEIERHENRICH, 2012). Esta capacidade de pico proporciona uma medida da quantidade máxima de componentes que podem ser separados em uma análise cromatográfica. Deste modo, quanto maior a distribuição dos componentes da amostra no espaço de separação, maior será a probabilidade de resolução destes componentes, o que resulta em maior capacidade de pico (GOLAY, 1958).

O primeiro sistema bidimensional para cromatografia em coluna foi utilizado para a purificação de clorofila, em 1973, em um sistema de cromatografia líquida. O procedimento foi realizado manualmente e consistia na remoção de um extrato da

primeira coluna, que foi então reanalisado em uma segunda coluna, com polaridade diferente da primeira (MANING; STRAIN, 1943). A cromatografia gasosa bidimensional abrangente foi introduzida na década de 1990 (LIU; PHILLIPS, 1991), e tem demonstrado perspectivas promissoras para a análise de misturas complexas. O ponto chave em separações por CGxCG é a forma de transferência das frações que eluem da primeira dimensão (1D) para a segunda dimensão (2D). Sua maior virtude é a capacidade de separação das substâncias, onde toda a fração representativa de todos os componentes da amostra deve ser distribuída por duas colunas, onde cada uma proporciona seletividade diferente e demonstra um perfil distinto de retenção, de forma que todo o eluente da primeira coluna é conduzido para a segunda através de um modulador (MANING, 1943; AMADOR et al., 2008; NIZIO; MCGINITI, 2012). A operacionalização de separações bidimensionais em cromatografia gasosa é complexa, já que a coleta de frações do eluato da primeira coluna e transferência para a segunda deve ocorrer sem perdas, contaminação ou alargamento excessivo da banda cromatográfica. Esta operacionalização não é uma ação trivial, e as desvantagens de operação são maior tempo de análise, procedimento laborioso e dificuldade de modulação (WEGHE et al., 2006; SHELLIE, 2003).

O termo “abrangente” na cromatografia gasosa bidimensional abrangente é utilizado para destacar que todo o eluente da 1D é introduzido na 2D , sem perdas de separação na 1D , tornando o sistema ortogonal, ou seja, com mecanismo de separação completamente independente, sem perda de massa, sendo geralmente uma fase estacionária de caráter apolar e a outra polar (TRANCHIDA, 2009; GAINES, 1999; TRANCHIDA, 2010). A posição de um componente no plano do sistema ortogonal depende de duas propriedades fundamentais: a volatilidade e a polaridade (GAINES, 1999).

O conjunto destas operações de coleta, reconcentração e transferência de frações de forma contínua e sequencial é denominado modulação (TRANCHIDA, 2010), que executada de forma correta não acarreta perdas na resolução cromatográfica (GAINES, 1999). Na CGxCG é fundamental o uso de uma segunda coluna curta e eficiente, para que misturas complexas (como as frações coletadas e transferidas) possam ser separadas em alguns segundos, possibilitando ciclos de

modulações rápidos e fracionamento completo da amostra eluída (DÜCK, 2010). A Figura 1.5 (KUEH, 2003) contrasta os cromatogramas CG (A), CG-EM (B), e CGxCG (C) para metabólitos de prolintano (estimulante nootrópico) em amostras de urina de cavalo, apresentando os dados em cada método. As colunas utilizadas em cada equipamento foram: CG-DIC e CG-EM, HP-5MS (baixa polaridade), e para CGxCG-EMq fizeram uso da BPX5 (baixa polaridade) como primeira coluna e para a segunda coluna utilizaram a BPX50 (média polaridade). O autor mostra uma multiplicidade de componentes encontrados na técnica C (CGxCG-DIC), que potencialmente podem vir a interferir na análise de CG, utilizando apenas uma coluna. Os componentes de interesse são mais facilmente reconhecidos no espaço 2D do CGxCG.

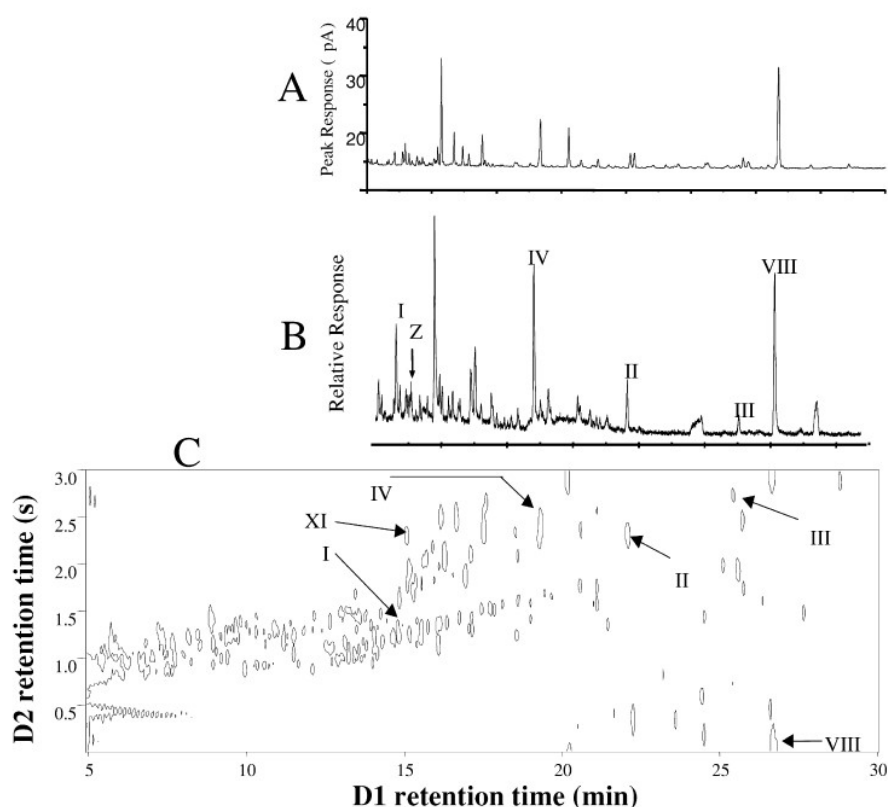


Figura 1.5. Cromatograma de uma amostra complexa de urina em três detectores distintos.

1.1.3. Modulador

O modulador tem duas funções: comprimir em um curto espaço de tempo as

bandas do soluto à medida que eluem da primeira coluna e em um segundo momento, deve permitir que esta banda comprimida seja rapidamente passada para a segunda coluna. De acordo com Giddings, a transferência completa do soluto deve ser alcançada, e para maximizar o desempenho multidimensional, a separação que foi alcançada na primeira coluna não deve ser destruída neste processo (GIDDINGS, 1987). Murphy et al. (MURPHY; SCHURE; FOLEY, 1998) determinaram que para manter a separação 1D, são necessárias cerca de quatro modulações ou mais para cada analito em 1D. A sequência de pulso gerada dependerá da fase estacionária e também de quaisquer efeitos não lineares (como sobrecarga de pico (TRANCHIDA et al., 2009). Estes estudos relacionados permitem fornecer uma base fundamental para a compreensão do papel do modulador no processo de modulação. O trabalho pioneiro de Liu e Phillips (LIU; PHILLIPS, 1991) usou um modulador de dessorção térmica de dois estágios, que foi aquecido por um filme na superfície capilar e resfriado pelo ar ambiente. No entanto, este modulador foi de difícil operação e teve uma vida curta. O primeiro modulador confiável foi o aquecido, que também foi o primeiro a ser comercializado, desenvolvido em 1999 por Phillips. O modulador térmico rotativo, mostrado na Figura 6a, foi capaz de capturar e reintroduzir uma amostra usando um aquecedor conectado perpendicularmente a um eixo rotativo que periodicamente passava ao longo de um segmento da coluna cromatográfica, agindo como uma armadilha. Hoje não são mais usados devido à limitação de temperatura do modulador.

Os moduladores mais eficientes atualmente usados são resfriados criogenicamente com gases liquefeitos, como dióxido de carbono, nitrogênio ou ar, que foram introduzidos no final dos anos 90. O sistema criogênico modulado longitudinalmente usa dióxido de carbono líquido ou nitrogênio líquido, conforme Figura 1.6, onde a) é sistema de modulação térmica, colocado entre a primeira e a segunda coluna (A), onde há acúmulo de soluto da 1D até a focalização e finalmente entrada do soluto na coluna secundária. b) Sistema criogênico longitudinalmente modulado. Em R ocorre o aprisionamento da amostra e em T é a liberação desta para a segunda coluna. c) Modulador baseado em jato criogênico. Um jato a frio (representado ao lado direito) retém os analitos que eluem a partir de 1D. Subsequentemente um jato quente é liberado, as bandas aprisionadas são aquecidas rapidamente e os analitos são liberados em 2D, enquanto o jato frio do

lado esquerdo é ligado para evitar a quebra de amostra de 1D; até a próxima modulação ser iniciada. Modificado de MEINERT, C. et al. (2012).

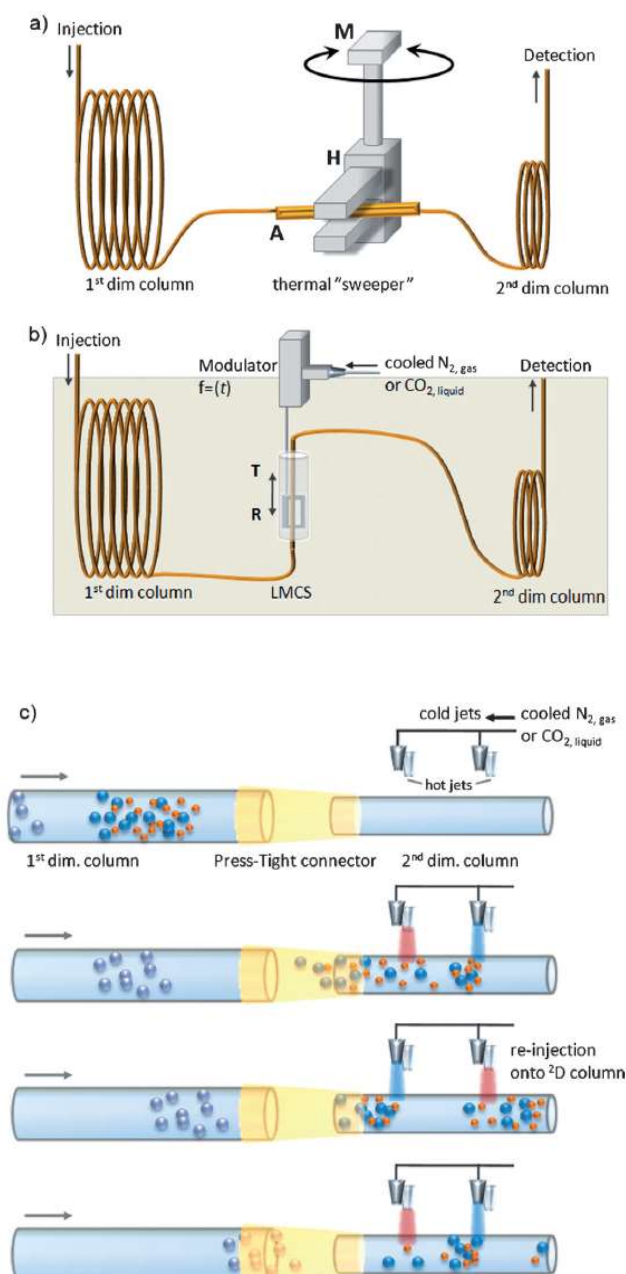


Figura 1.6. Ilustração dos princípios operacionais de vários tipos de moduladores.

1.1.4. Manipulação dos dados e Petroquímica

Devido à alta densidade de dados originados da CG×CG, a razão sinal-ruído e o número de compostos detectados também é ampliado, assim como alturas dos

sinais aumentam quando comparadas ao convencional 1D-CG (ONG; SHELLIE; MARRIOTT, 2011). Há efetivamente um aumento na quantidade de informações disponíveis, porém a dificuldade de interpretação também aumenta. Micyus et al. (MICYUS; MCCURRY; SEELEY, 2005) analisaram compostos aromáticos presentes na gasolina usando CGxCG com um detector de ionização em chama (DIC). Comparado ao CG-DIC e ao CG acoplado à espectrometria de massa (CG-EM), a quantidade de informação obtida no cromatograma por CGxCG foi consideravelmente maior, e concluíram que a metodologia desenvolvida para CGxCG possui grande precisão se comparada ao método normatizado pela ASTM para determinação de benzeno e compostos aromáticos totais em gasolina. Godoy et al. (GODOY et al., 2011) (Figura 1.7) utilizaram análise multivariada de dados obtido de CGxCG em estudos alternativos à ASTM para curvas de destilação. Os autores mostraram vantagens na obtenção de maiores informações cromatográficas por CGxCG-DIC combinando processamento de análise de dados multivariado para construção de modelos de previsão sobre a convencional CG-DIC, onde (a) representa o convencional CG-DIC, (b) CGxCG-DIC modulado, (c) CGxCG-DIC 2D. Et= etanol, B= benzeno, X= isômeros do xileno, N= naftaleno, C3= benzeno C3-substituído, C4= benzeno C4- substituído, C5= benzeno C5- substituído e S= hidrocarbonetos saturados (alifáticos, alicíclicos e hidrocarbonetos cíclicos). Nesta figura os autores mostram a superioridade na separação de amostras complexas por cromatografia bidimensional abrangente (GODOY et al., 2011).

Derivados petroquímicos estão entre as amostras mais complexas conhecidas. Um desafio adicional é que, ao contrário de outras amostras complexas, muitas vezes a matriz deve ser fracionada e as frações obtidas, analisadas. Os constituintes químicos destas frações podem ser classificados como hidrocarbonetos (contendo apenas C e H) e compostos heteroaromáticos e heteroalifáticos (contendo S, N, O, V, Ni e/ou Fe). Para se entender o grau de complexidade, estima-se que apenas para as parafinas com 10 carbonos existam aproximadamente 75 isômeros, e a complexidade aumenta com o aumento do ponto de ebulição dos compostos, onde para a parafina com 20 carbonos estima-se que haja 4347 isômeros (ADAHCHOUR, 2006). Algumas das contribuições petroquímicas por CGxCG são notáveis quando utilizados em sistemas de detecção por espectrometria de massas por tempo de voo ou espectrometria de massas quadrupolar (EMTdV ou EMq,

respectivamente). A grande diferença entre esses dois detectores é: enquanto o EMTdV oferece maior sensibilidade, o EMq promove uma varredura de massas seletiva.

Historicamente, a faixa de volatilidade (de 50°C até aproximadamente 340°C) do CGxCG para aplicações em petróleo tem sido bastante limitada devido à temperatura do modulador e limitações de fluxo do gás de arraste, temperatura máxima de trabalho da coluna (fases com maior polaridade possuem menor temperatura de trabalho, normalmente tornando limitante a temperatura final de trabalho), e até mesmo o ajuste de pressão.

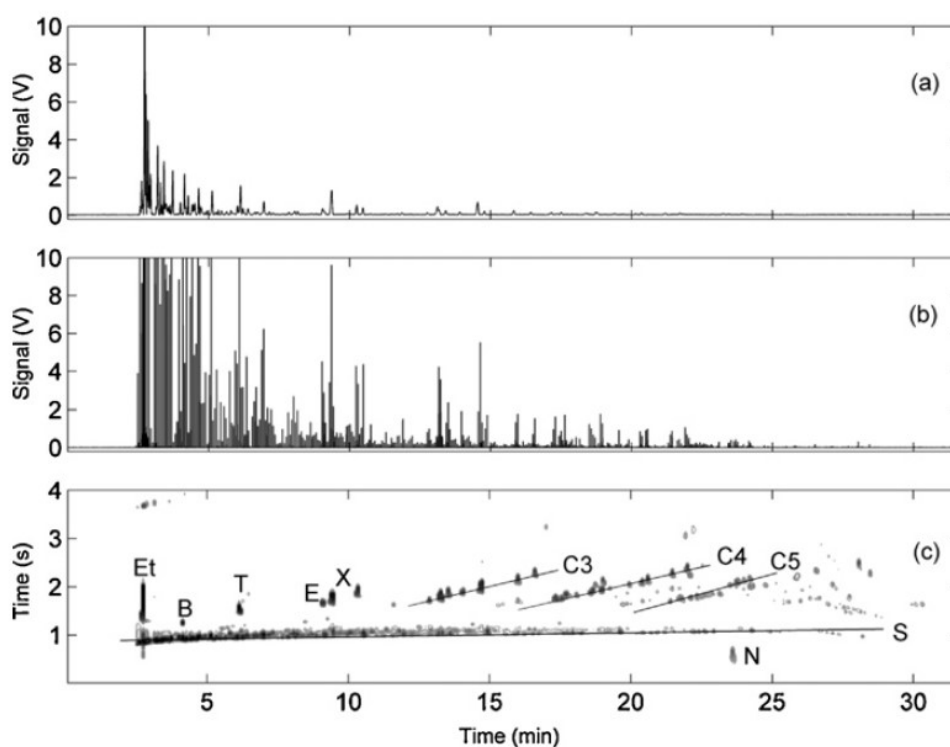


Figura 1.7. Comparação de cromatogramas representativos da gasolina:

A evolução instrumental tornou possível a separação, identificação e quantificação em amostras petroquímicas (WEGHE, 2006; BEENS, 2000; VENTURA, 2008). As UCMs (mistura complexa não resolvida, do inglês *Unresolved complex mixture*, Figura 1.8) em petróleo, até então incapazes de serem resolvidas por separação monodimensional, em sistemas bidimensionais, entretanto, são capazes de serem separadas e ainda fornecer informações de origem da matéria

orgânica (AGUIAR, 2010; VENDEUVRE, 2004). Vendevre e colaboradores (2004) (VENDEUVRE et al., 2004) e Frysinger e colaboradores (2001) (FRYSINGER; GAINES, 2001) mostraram o ganho de resolução e o aumento da sensibilidade analítica ao comparar cromatogramas bidimensionais e monodimensionais de petróleo e este desenvolvimento possibilitou a determinação de correlações importantes em amostras de petróleo, como o grau de biodegradação do óleo a partir de cromatogramas. Li et al. (LI et al., 2014) analisaram terpanos em óleos biodegradados oriundos da China, e concluíram que o uso da CG×CG-EMTdV oferece várias vantagens em relação à análise por CG convencional, em especial na análise de óleos biodegradados, devido às sobreposições que ocorrem no sistema monodimensional, que se tornam mais acentuadas quando se trata de óleo biodegradado. Relatam ainda que além de conseguirem diminuir as coeluições, também foi possível identificar novas classes de compostos que coeluem em sistema monodimensional. Ventura et al. (2008) (VENTURA et al., 2008) conseguiram resolver a UCM extraída de sedimentos, para tal separação utilizaram um sistema de colunas de fase normal (primeira coluna apolar / segunda coluna polar). Houve compressão dos compostos alifáticos nos sedimentos na extensão da segunda coluna polar, resultando assim em um uso relativamente ineficaz do espaço de retenção na segunda dimensão. Tran et al. (2010) analisaram óleos biodegradados usando uma coluna de configuração invertida, e obtiveram melhor resolução dos compostos alifáticos do que sob um sistema de fase de coluna normal; esses compostos constituem o volume da UCM. Porém, pouca identificação dos compostos foi realizada em sua pesquisa. Li et al. (LI et al., 2015) (Figuras 1.8, 1.9 e 1.10) caracterizaram a UCM em óleos por CG×CG fazendo um estudo comparativo utilizando sistemas de colunas normais e invertidas, e mostrou que o sistema de colunas invertidas possui vantagens para a separação e identificação composicional da UCM, especialmente compostos de baixa a média massa molar. Na Figura 1.8 o autor mostra as várias co-eluições que ocorrem em sistema monodimensional. (LI; CAO; HU, 2015), na Figura 1.9 exibe a melhor separação em sistema 2D do que em sistema 1D, e na Figura 1.10 o autor mostra que a fase inversa é superior na separação em sistema 2D do que a mesma separação em fase normal (LI; CAO; HU, 2015).

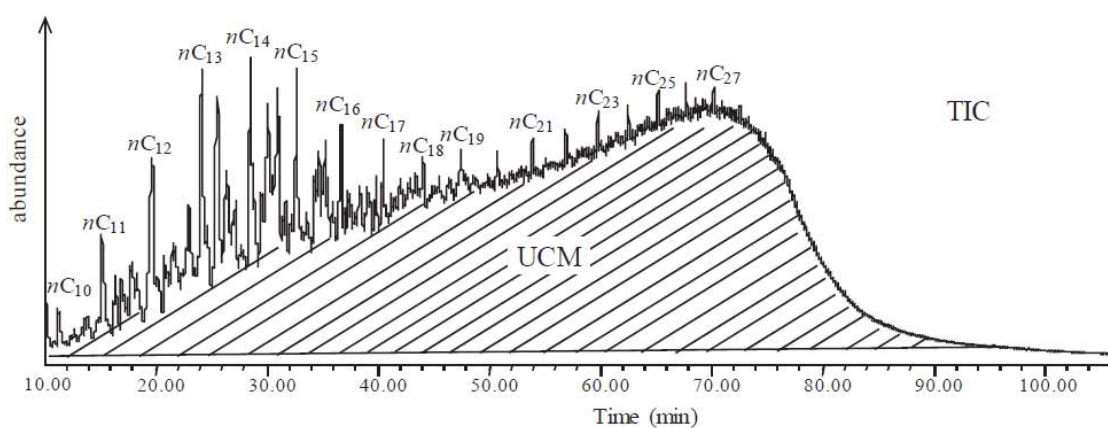


Figura 1.8. Cromatograma de íons totais da fração dos saturados analisados por CG-EM.

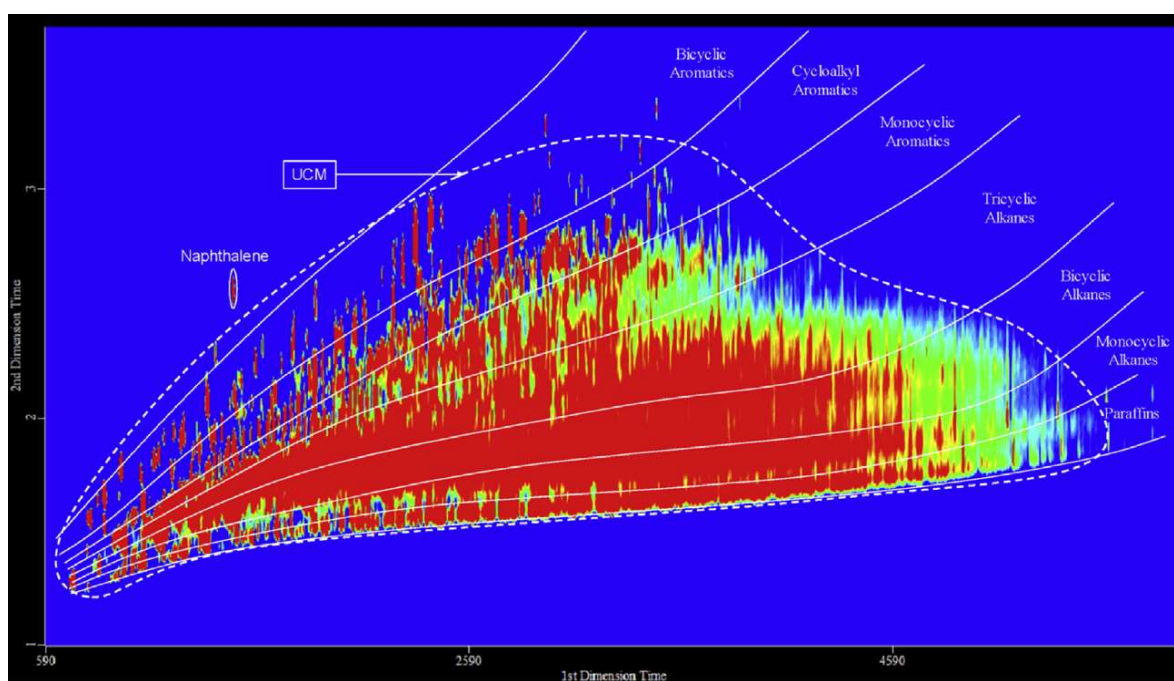


Figura 1.9. Cromatograma de íons totais da fração dos saturados analisados por CG×CG-EMTdV por coluna em fase normal para separação da UCM.

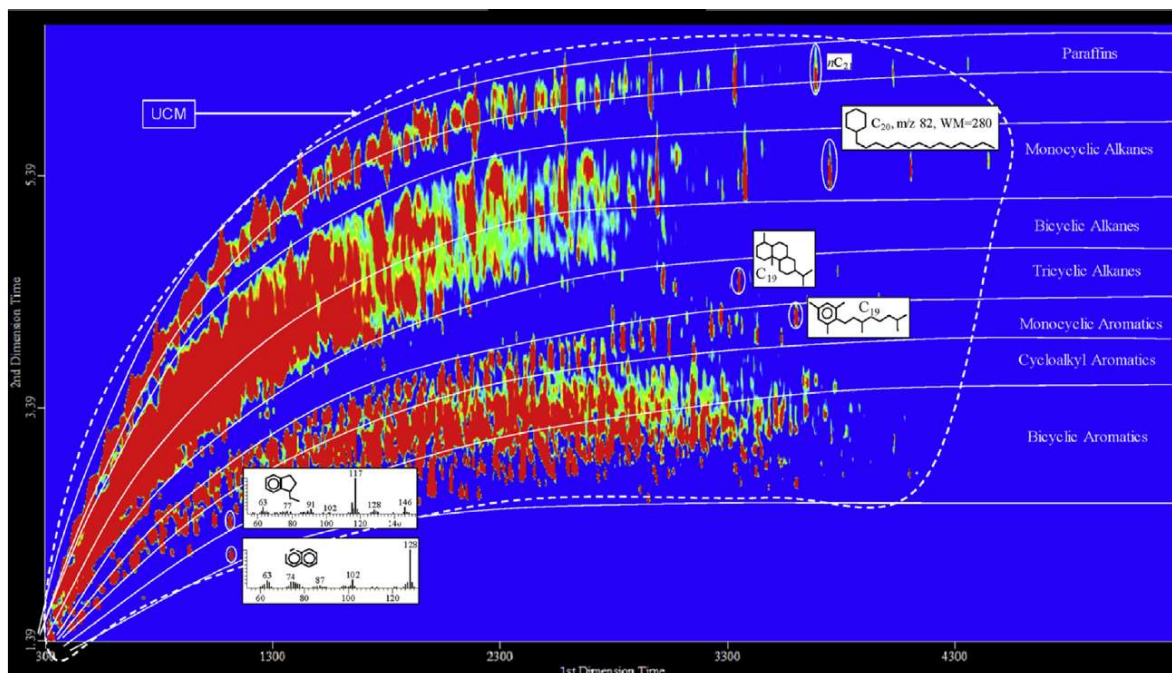


Figura 1.10. Cromatograma de íons totais da fração dos saturados analisados por CG×CG-EMTdV por coluna em fase inversa para separação da UCM.

1.1.5. Fracionamento do Petróleo- SARA

Diversos métodos de separação e caracterização dos componentes do petróleo tem sido trabalhado, sendo a técnica cromatográfica sólido-líquido muito utilizada. Os suportes sólidos, estáveis física e quimicamente, como a sílica gel, encontram diversos tipos de aplicações como, por exemplo, em fase estacionária para cromatografia líquida, extração de cátions de solventes aquosos e não aquosos, reações catalíticas ou troca iônica (COLLINSON, 1998; CASTRO et al., 2008).

Sílica e materiais modificados com sílica são obtidos através do processo de polimerização inorgânica por solubilização (“sol-gel”). São materiais funcionais com uma impressionante gama de aplicações, incluindo os dois pilares da prática química, síntese e a análise. A sílica gel possui uma forma altamente porosa, não cristalina de sílica e bastante utilizada para remover a umidade de gases e líquidos, dar superfície opaca a tintas e filmes sintéticos. Em 1866, Nobel descobriu que o explosivo nitroglicerina é adsorvido em Terra diatomácea (que possui silicatos), sendo quimicamente estabilizada, permitindo transporte e manuseio mais seguros do que a nitroglicerina em sua forma bruta. Ele patenteou essa mistura como

"dinamite", e isso ainda hoje é produto comercial mais importante de uma substância orgânica aprisionada em sílica (MEYER et al., 2007). O interesse aumentou e a tecnologia sol-gel foi patenteada por volta de 1900 (KISTLER, 1937). Os próximos anos (1912-1915) foram dedicados ao desenvolvimento economicamente viável e rápido a partir de silicato de sódio (Na_2SiO_3) em grandes quantidades e a descoberta de seu excelente poder adsorvedor foi de uso imediato na adsorção do "gás mostarda", patenteado em 1919, usado na primeira guerra mundial nas máscaras dos soldados (PATRICK, 1919). Em 1941, Kistler et al. descreveu que a dessorção completa em sílica gel não é eficaz, não modificando a curva de dessorção. (KISTLER, 1941). O uso do SiO_2 desde seu descobrimento foi baseado principalmente na química de sua superfície e sua propriedade altamente porosa.

Com o objetivo de preparar o primeiro material capaz de adsorver moléculas, Dickey, em 1949 aprisionou corantes orgânicos em uma matriz de sílica preparada em temperatura ambiente a partir de uma solução aquosa de silicato de sódio e depois os removeu por extração com metanol e avaliou a adsorção seletiva por espectroscopia de UV (DICKY, 1949). Moreira e Gushikem em 1985 funcionalizaram a sílica gel com grupos 3(1-imidazolil)propil para adsorver e pré-concentrar íons metálicos oriundos de solução comercial de etanol de três espécies de plantas diferentes,

A sílica gel, no entanto, possui grupos silanóis reativos em sua superfície, os quais permitem que a sílica seja modificada quimicamente por imobilização de grupos funcionais orgânicos contendo átomos de oxigênio, enxofre e nitrogênio. Desta maneira, consegue-se aumentar a capacidade de sorção e/ou troca iônica e, também, sua especificidade em relação a um determinado analito (GUSHIKEN, 1985). O processo de adsorção de íons em solução resulta na imobilização dos íons metálicos (adsorbato) da solução em uma superfície sólida (adsorvente). Este processo pode ser utilizado na separação ou pré-concentração de espécies metálicas e semi-metálicas (MARMIER, 2002), e a adsorção em solução é influenciada pelas constantes dielétricas dos solventes. Solventes com menores constantes dielétricas solvatam menos o íon metálico e interagem mais fracamente com a superfície do adsorvente, proporcionando uma melhor adsorção, como visto no trabalho de Lessi e Prado, onde há uma maior adsorção em soluções acetônicas

seguido por soluções etanólicas e aquosas (LESSI, et al., 1996; PRADO; AIROLDI, 2001; CIRIMINNA et al., 2013).

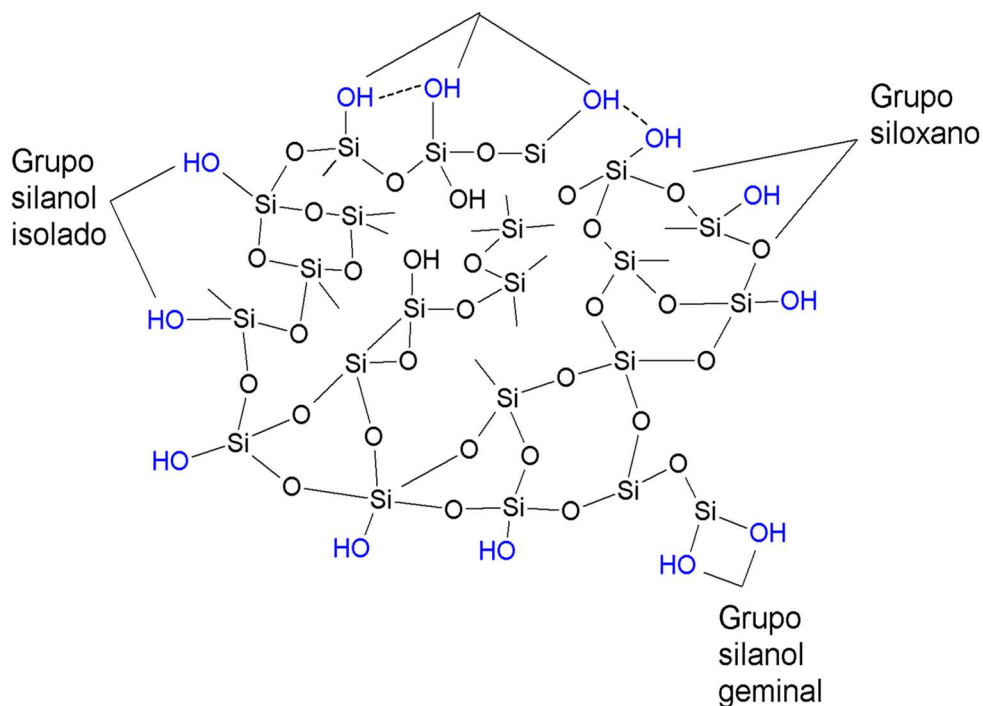


Figura 1.11. Partícula de sílica gel mostrando a presença de grupos siloxanos no seu interior e grupos silanóis em sua superfície.

Tais suportes adsorvem íons metálicos/semi-metálicos livres em meio aquoso. Dentre os vários suportes que possuem capacidade de adsorver íons metálicos/ semi-metálicos, a sílica gel e a alumina são comumente usadas para separar materiais contendo hidrocarbonetos, bem como compostos orgânicos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre. Jewell et al., em 1972, foram um dos pioneiros a usar a cromatografia de troca iônica e coordenação para remoção de compostos ácidos, básicos e nitrogênio neutro em destilados de petróleo, seguida por cromatografia de adsorção da fração restante. Os componentes do petróleo podem ser hidrocarbonetos saturados (saturados), hidrocarbonetos aromáticos (aromáticos), resinas e asfaltenos (SARA) (JEWELL et al., 1972). No entanto, uma percentagem relativamente elevada dos componentes não hidrocarbonetos, como ácidos orgânicos, bases e compostos heterocíclicos, causam adsorção irreversível de alguma porção do material em alumina e sílica gel (BODUSZYHSKI, 1976).

Os compostos saturados são hidrocarbonetos apolares, isto é, são parafinas,

iso-parafinas e compostos naftênicos. Compostos aromáticos contêm um ou mais anéis aromáticos. Resinas e asfaltenos são frações consideradas não-hidrocarbonetos contendo nitrogênio, enxofre e/ou oxigênio e abundantes em amostras polares.

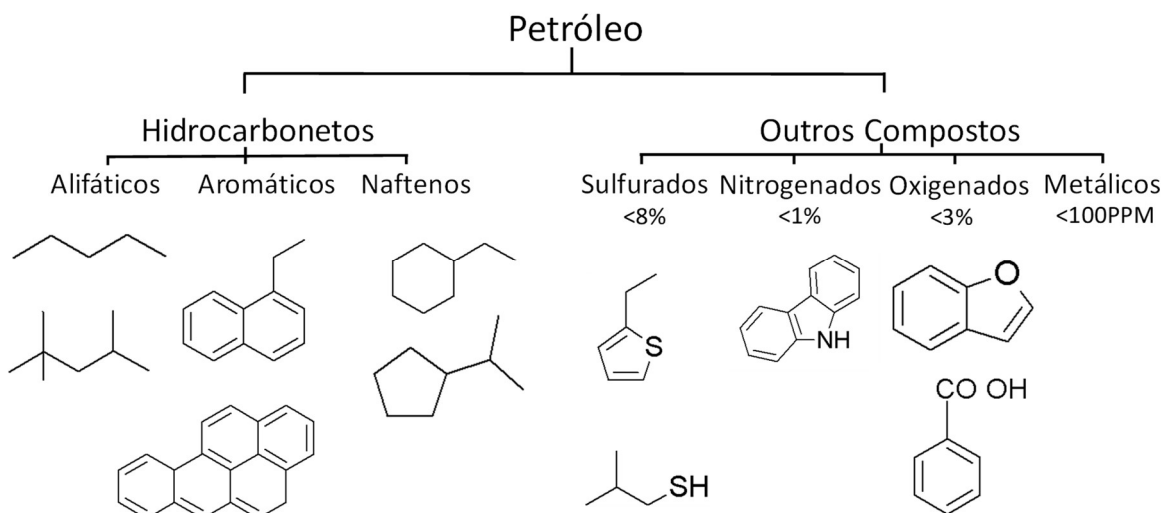


Figura 1.12. Algumas moléculas constituintes do petróleo.

As separações são necessárias para determinar a concentração relativa de cada grupo e obter frações menos complexas para análises posteriores por cromatografia gasosa. Um grande número de procedimentos para identificar e medir frações do SARA é descrito na literatura, incluindo a coluna cromatográfica tubular aberta (ASTM, 2012a; ASTM, 2012b; ASTM, 2012c) cromatografia em camada delgada por detecção de ionização em chama (CCD-DIC) (KARLSEN, 1991; JIANG, 2008) cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (SUATONI, 1975; HAYES, 1985; GRIZZLE, 1986), e determinação de asfaltenos (ADAMS, 2015; SAROWHA, 1997). O método gravimétrico requer grande quantidade de solvente, óleo e tempo, exigindo algumas horas ou mais de trabalho. A CLAE tradicional não fornece separações totalmente resolvidas de compostos saturados, aromáticos e resinas, e os asfaltenos adsorvem de forma irreversível ou precipitam na coluna (SAROWHA et al., 1997). Devido a esta adsorção irreversível ou difícil remoção a partir das fases estacionárias do CLAE, muitos autores desasfaltam os óleos, betumes e extratos de rochas antes da separação em métodos convencionais de separação por CLAE (SAROWHA et al., 1997; PODGORSKI et al., 2013). Este método de desasfaltar o

petróleo também é padronizado pela ASTM 6560 (Figura 1.13). A separação subsequente de maltenos em saturados, aromáticos e resinas são conduzidas usando cromatografia líquida de alto desempenho com colunas de amino, ciano, sílica, ou colunas de alumina. Este método é o mais rápido e mais automatizado do que a cromatografia de adsorção gravimétrica, no entanto existem limitações óbvias que envolvem o uso de extenso reequilíbrio de coluna ou tempos de reativação e considerável perda de tempo na preparação da amostra (GRIZZLE; SABLONY, 1986). As frações de maltenos são então separadas e quantificadas através de diferentes processos, e compostos polares podem ser irreversivelmente adsorvidos na coluna, levando a uma má recuperação e problemas de entupimento (MCLEAN; KILPATRICK, 1997). O método de detecção pelo índice de refração (IR) usado é sensível a hidrocarbonetos e solventes componentes, sendo necessário calibrações frequentes (MASSON; PRICE; COLLINS, 2001).

Embora o CCD-DIC seja uma abordagem rápida, a resposta do DIC varia significativamente entre os componentes, mesmo dentro das mesmas frações individuais (BISHT et al., 2013; KHARRAT et al., 2007) e o método não é recomendado para análises SARA de rotina em óleos de média e baixa densidade. Também há o inconveniente de que os resultados analíticos destas abordagens diferem de método para método e comumente mostram baixa reprodutibilidade (SPEIGHT, 2004).

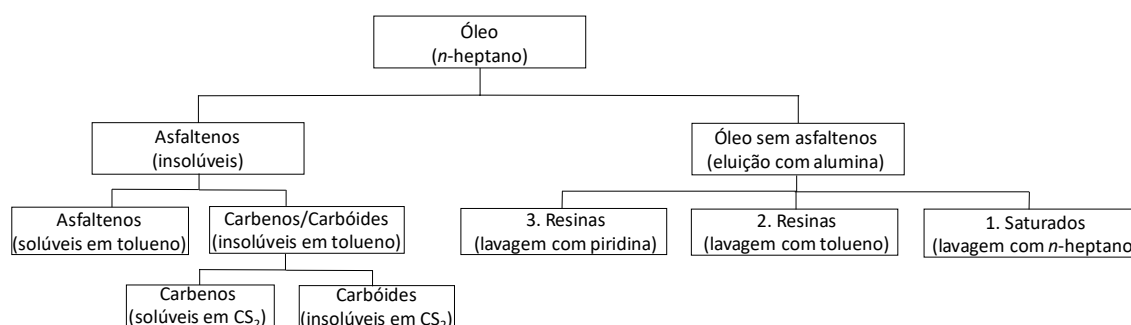


Figura 1.13. Esquema simplificado de fracionamento SARA. Traduzido de J.G. Speight (2004) (SPEIGHT, 2004).

A análise composicional de óleos crus é um passo muito importante ao longo

de toda a cadeia de valoração do óleo, que impacta em muitas operações *upstream*, *midstream* e *downstream* (*Upstream* engloba as atividades de busca, identificação e localização das fontes de óleo e o transporte deste óleo extraído até as refinarias. *Midstream* é a fase em que as matérias-primas são transformadas em produtos prontos para uso específico. *Downstream* é a parte logística, ou seja, o transporte dos produtos da refinaria até os locais de consumo). Um passo essencial desta análise é a separação e quantificação do SARA. Embora vários procedimentos para a separação SARA tenham sido desenvolvidos e utilizados há décadas, a maioria apresenta inadequações, sendo necessário o aprimoramento destas.

1.2. Objetivo Geral

Estudo da separação de componentes das classes de saturados e aromáticos de vários petróleos brasileiros com identificação por CGxCG-EMq.

1.2.1. Objetivos específicos

- Identificar classes de compostos da fração de saturados de petróleo utilizando CGxCG-EMq.
- Separar e identificar classes de compostos nitrogenados da fração de aromáticos de petróleo utilizando CGxCG-EMq e FT-ICR MS.

1.3. Estrutura da Tese

Nesta Tese foram desenvolvidas aplicações da CGxCG-EMq para a caracterização química de diferentes petróleos brasileiros, bem como o desenvolvimento de metodologias para separação de classes minoritárias presentes na fração dos compostos aromáticos. Os petróleos utilizados possuem características físico-químicas muito diferentes, variando do leve a pesado, conforme a classificação de petróleo de acordo com a gravidade API (Tabela 1.1).

O capítulo 2 é descrito o uso da CGxCG-EMq na caracterização de classes de compostos saturados em óleos brasileiros e estimado de forma relativa as várias classes existentes na fração saturada do petróleo.

No capítulo 3 é mostrado o uso da cromatografia gasosa bidimensional abrangente (CGxCG-EMq) e espectrometria de massas por ressonância ciclônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS) no estudo da fração dos aromáticos de óleo cru utilizando sílica modificada com ácido bórico. O método foi capaz de separar classes minoritárias nitrogenadas utilizando pequenas quantidades de óleo.

No capítulo 4 são apresentadas as conclusões gerais da Tese.

Tabela 1.1. Classificação de petróleos de acordo com a gravidade API.

Petróleo	Gravidade API
Leve	>30
Médio	20,0 – 30,0
Pesado	10,0 – 20,0

Fonte: ANP.

1.4. REFERÊNCIAS

ADAHCHOUR, M.; BEENS, J.; VREULS, R. J. J.; BRINKMAN, U.A.TH. Recent developments in comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC): I. Introduction and instrumental set-up. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **25**, 5, 438-454, 2006.

ADAMS, J.J.; SCHABRON, J.F.; BOYSEN, R. Quantitative vacuum distillation of crude oils to give residues amenable to the asphaltene determinator coupled with saturates, aromatics, and resins separation characterization. *Energy & Fuels*, **29**, 2774–2784, 2015.

AGUIAR, A; JÚNIOR, A. I. S.; AZEVEDO D. A.; NETO, F. R. A. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry to biomarker characterization in Brazilian oils. *Fuel*, **89**, 10, 2760–2768, 2010.

ALBERT, K. Determination of Nitrogen Compound Types and Distribution in Petroleum by Gas Chromatography with a Coulometric Detector. *Analytical chemistry*, **39**, 10, 1967.

AMADOR M. O.; VILLALOBOS P. R.; ARAGÓN P. A.; TRAN T.C.; MORRISON P.; MARRIOTT P.J. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons based on comprehensive two-dimensional gas chromatography-isotope dilution mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1201**, 2, 161–168, 2008.

ASTM, 2012a. D412409, standard test methods for separation of asphalt into four fractions. In: American Society for Testing and Materials (Ed.), *Annual Book of ASTM Standards*, Western Conshohocken, PA.

ASTM, 2012b. D327912, standard test method for n-heptane insolubles. In: American Society for Testing and Materials (Ed.), *Annual Book of ASTM Standards*, West Conshohocken, PA.

ASTM, 2012c. D200711, standard test method for characteristic groups in rubber extender and processing oils and other petroleum derived oils by the clay-gel absorption chromatographic method. In: A. S. f. T. a. (Ed.), *Annual Book of ASTM Standards*, West Conshohocken, PA.

BARROS, E. V.; DIAS, H. P.; PINTO, F. E.; GOMES, A. O.; MOURA, R. R.; NETO A. C.; FREITAS, J. C. C.; AQUIJE, G. M. F. V.; 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 and Liquid/Liquid Extraction. *Energy Fuels*, **32**, 3, 2878–2888, 2018.

BEENS, J.; BLOMBERG, J.; SCHOENMAKERS, P. J. Proper tuning of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC) to optimize the separation of complex oil fractions. *Hrc-Journal of High Resolution Chromatography*, **23**, 3, 182–188, 2000.

BISHT, H.; REDDY, M.; MALVANKER, M.; PATIL, R.C.; GUPTA, A.; HAZARIKA, B.; DAS, A.K. Efficient and quick method for saturates, aromatics, resins, and asphaltenes analysis of whole crude oil by thin-layer chromatography-flame ionization detector. *Energy & Fuels*, **27**, 3006–3013, 2013.

BODUSZYHSKI, M.; CHADHA, B. R.; PINELES, H. Investigations on Romashkino asphaltic bitumen. 1. Use of ion-exchange and adsorption chromatography for the separation of maltenes. *FUEL*, **56**, 1977.

BRINKMAN, U.A.Th. (Ed.) *Hyphenation—Hype and Fascination*, Elsevier, Amsterdam, 2001.

CALVIN, J.; GIDDINGS; CALDWELL, K. D. Field-flow fractionation: choices in programmed and nonprogrammed operation. *Analytical Chemistry*, **56**, 12, 2093–2099, 1984.

CASTRO, G. R.; CRISTANTE, V. M.; PADILHA, C. C. F.; JORGE, S. M. A.; FLORENTINO, A. O.; PRADO, A. S.; PADILHA, P. M. Determination of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) in aqueous samples by ICP-OES after on-line preconcentration in column packed with silica modified with 2-aminothiazole. *Microchim Acta*, **160**, 203–209, 2008.

CIRIMINNA, R.; FIDALGO, A.; PANDARUS, V.; BÉLAND, F.; ILHARCO, L. M.; PAGLIARO, M. The Sol–Gel route to advanced silica-based materials and recent applications. *Chem. Rev.*, **113**, 6592–6620, 2013.

COLLINSON, M. M. Analytical applications of organically modified silicates. *Microchim Acta*, **129**, 149–165, 1998.

CONSDEN, R.; GORDON, A. H.; MARTIN, A. J. P. Qualitative analysis of proteins: a partition chromatographic method using paper. *Biochem J.*, **38**, 3, 224–232, 1944.

DICKEY, F. H. The preparation of specific adsorbents. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **35**, 227, 1949.

DÜCK, R.; WULF, V.; GEISLER, M.; BAIER, H.U.; WIRTZ, M.; KLING, H.W.; GÄB, S.; SCHMITZ, O.J. Combination of chemical and electron-impact ionisation with GC×GC-qMS for characterization of fatty alcohol alkoxylate polymers in the low-molecular-weight range up to 700 da. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **396**, 6, 2273–2283, 2010.

ETTRE, L. S.; HINSHAW, J. V. *Chapters in the evolution of chromatography*. Imperial College Press, London, 2008.

FREITAS, L. S.; VONMÜHLEN, C.; BORTOLUZZIA, J. H.; ZINI, C. A.; FORTUNY, M.; DARIVA, C.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F.; CARAMÃO, E. B. Analysis of organic compounds of water-in-crude oil emulsions separated by microwave heating using comprehensive two-dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1216**, 2860–2865, 2009.

FRYSINGER, G. S.; GAINES, R. B. Separation and identification of petroleum biomarkers by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Separation Science*, **24**, 2, 87–96, 2001.

GAINES, R. B.; FRYSINGER, G. S. Oil spill source identification by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Environmental Science & Technology*, **33**, 12, 2106–2112, 1999.

GIDDINGS, J.C. Concepts and comparisons in multidimensional separation. *J. High Resolut. Chromatography. Commun.* **10**, 319, 1987.

GODOY, L. A. F.; PEDROSO, M. P.; FERREIRA, E. C.; AUGUSTO, F.; POPPI, R. J. Prediction of the physicochemical properties of gasoline by comprehensive two-dimensional gas chromatography and multivariate data processing. *Journal of Chromatography A*, **1218**, 1663–1667, 2011.

GOLAY, M. J. E. In *Gas Chromatography* (Ed.: V. J. Coates), Academic Press, New York, 1958.

GOLAY, P.R; GIUFFRIDA, F.; DIONISI, F.; DESTAILLATS, F. Streamlined methods for the resolution and quantification of fatty acids including trans fatty acid isomers in food products by gas chromatography. *Journal of AOAC International*, **92**, 5, 2009.

GREGG, S.J.; STOCK, R., Sorption isotherms and chromatographic behaviour of vapours, in: D.H. Desty (Ed.), *Gas Chromatography*, Butterworths Sci. Publ., London, 89–97, 1958.

GRIZZLE, P.L.; SABLOTNY, D.M. Automated liquid-chromatographic compound class group-type separation of crude oils and bitumens using chemically bonded aminosilane. *Analytical Chemistry*, **58**, 2389–2396, 1986.

GRIZZLE, P.L.; SABLOTNY, D.M. Automated liquid-chromatographic compound class group-type separation of crude oils and bitumens using chemically bonded aminosilane. *Analytical Chemistry*, **58**, 2389–2396, 1986.

GROB, R. L.; BARRY, E. F. *Modern practice of gas chromatography*, John Wiley & Sons, 2004.

GUSHIKEN, Y.; SILVA, M.A. Adsorption from solution of CoX_2 ($\text{X}=\text{CH}_3\text{COO}^-$, Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- and SCN^-) by silica gel functionalized with imidazolpropyl groups. *Journal of Colloid and Interface Science*, **107**, 1, 81–83, 1985.

HARDY, J. C.; POLLARD, F. H. Review of gas-liquid chromatography. *Journal of Chromatography*, **2**, 1959.

HAYES, P.C.; ANDERSON, S.D. Quantitative determination of hydrocarbons by structural group-type via high-performance liquid chromatography with dielectric constant detection. *Analytical Chemistry*, **57**, 2094–2098, 1985.

HUNT, J.M. Petroleum Geochemistry and Geology, Freeman Editions, New York, 2nd ed.1996.

JAMES, A.T.; MARTIN, A.J.P. Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. *Biochem. J.*, **50**, 679–690,1952.

JEWELL, D. M.; WEBER, J. H.; BUNGER, J. W.; PLANCHER, H.; LATHAM, D. R. Ion-exchange, coordination, and adsorption chromatographic separation of heavy-end petroleum distillates. *Anal. Chem.*, **44**, 1391-1395, 1972.

JIANG, C.Q.; LARTER, S.R.; NOKE, K.J.; SNOWDON, L.R.. TLC-FID (Iatroscan) analysis of heavy oil and tar sand samples. *Organic Geochemistry*, **39**, 1210–1214, 2008.

KARLSEN, D.A.; LARTER, S.R. Analysis of petroleum fractions by TLC-FID - applications to petroleum reservoir description. *Organic Geochemistry*, **17**, 603–617, 1991.

KHARRAT, A.M., ZACHARIA, J., CHERIAN, V.J., ANYATONWU, A. Issues with comparing SARA methodologies. *Energy & Fuels*, **21**, 3618–3621, 2007.

KISTLER, S. S. Method of producing aerogels. Patent US2093454 (Setembro. 21, 1937).

KISTLER, S. S.; FISCHER, E. A.; FREEMAN, I. R. Sorption and surface area in silica aerogel. *Am. Chem. Soc.*, **65**, 10, 1909-1919, 1943.

KUEH, A.J.; MARRIOTT, P.J.; WYNNE, P.M.; VINE, J.H. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography to drugs analysis in doping control. *Journal of Chromatography A*, **1000**, 109–124, 2003.

LESSI, P.; NEWTON, L. F.; MOREIRA, J.C.; CAMPOS, J. T. S. Sorption and preconcentration of metal ions on silica gel modified with 2,5 dimercapto-1,3,4-thiadiazole. *Analytica Chimica Acta*, **327**, 183-190, 1996.

Li, S.; CAO, J.; HU, S. Characterization of compounds in unresolved complex mixtures (UCM) of a Mesoproterozoic shale by using GCxGC-TOFMS. *Marine and petroleum geology*, **66**, 791-800, 2015.

LI, S.; JIAN, C.; HU, S.; ZHANG D.; FAN R. Analysis of terpanes in biodegraded oils from China using comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry. *Fuel*, **133**, 153–162, 2014.

LIU Z.; G. D.; JR, P. Geometric approach to factor analysis for the estimation of orthogonality and practical peak capacity in comprehensive two-dimensional separations. *Anal. Chem.*, **67**, 3840-3845, 1995.

LIU, Z.; PHILLIPS, J. B. Comprehensive two-dimensional gas chromatography using an on-column thermal modulator interface. *Journal of Chromatographic Science*, **29**,

6, 227–231, 1991.

MANING, W. M.; STRAIN, H. H. Chlorophyll *d*, a green pigment of red algae. *J. Biol. Chem.*, **151**, 1-19, 1943.

MARTIN, A.J.P.; SYNGE, R.L.M. A new form of chromatogram employing two liquid phases. 1. A theory of chromatography, 2. Application to the micro-determination of the higher monoamino-acids in proteins. *Biochem. J.*, **35**, 1358–1368, 1941.

MASSON, J.F.; PRICE, T.; COLLINS, P. Dynamics of bitumen fractions by thin-layer chromatography/flame ionization detection. *Energy & Fuels*, **15**, 955–960, 2001.

MCLEAN, J.D.; KILPATRICK, P.K. Comparison of precipitation and extrography in the fractionation of crude oil residua. *Energy & Fuels*, **11**, 570–585, 1997.

MEINERT C.; MEIERHENRICH U. J. A new dimension in separation science: comprehensive two-dimensional gas chromatograph. *Angew. chem. Int. Ed.*, **51**, 10460–10470, 2012.

MEYER, R.; KÖHLER, J.; HOMBURG, A. *Explosives*; Wiley-VCH: Weinheim, 2007.

MICYUS N.J.; MCCURRY J.D.; SEELEY, J.V. Analysis of aromatic compounds in gasoline with flow-switching comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, **1086**, 115, 2005.

MOGOLLÓN, N G. S.; LIMA, P F.; GAMA, M. R.; FURLAN, M. F.; BRAGA, S. C. G. N.; PRATA, P. S.; JARDIM I. C. S. F.; AUGUSTO F. O estado da arte da cromatografia líquida bidimensional: conceitos fundamentais, instrumentação e aplicações. *Química Nova*, **37**, 10, 1680-1691, 2014.

MONDELLO, L., A.C. LEWIS, K.D. Bartle (Ed.), *Multidimensional Chromatography*, Wiley, Chichester, 2002.

MOREIRA, J. C.; GUSHIKEN, Y. Preconcentration of metal íons sílica gel modified with 3 (1-imidazolyl) propyl groups. *Analytica Chimica Acta*, Amsterdam, **176**, 263-267, 2002.

MÜHLEN, C. V.; ZINI, C. A.; CARAMÃO, E. B.; MARRIOTT, P. J. Applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography to the characterization of petrochemical and related samples. *Journal of Chromatography A*, **1105**, 1-2, 39–50, 2006.

MURPHY, R.E.; SCHURE, M.R., FOLEY, J.P. Effect of sampling rate on resolution in comprehensive two-dimensional liquid chromatography. *Anal. Chem.* **70**, 8, 1585-1594, 1998.

NIZIO, K. D.; MCGINITIE, T. M.; HARYNUK, J. J. Comprehensive multidimensional separations for the analysis of petroleum. *Journal of Chromatography A*, **1255**, 12–23, 2012.

ONG, R.; SHELLIE, R.; MARRIOTT, P. Observation of non-linear chromatographic peaks in comprehensive two-dimensional gas chromatography. *J. Sep. Sci.*, **24**, 367, 2001.

PATRICK, W. A. Silica gel and process of making same. Patent US1297724 (March 18, 1919).

PETERS, K. E.; WALTERS, C. C. MOLDOWAN, J. M. The Biomarker Guide: Biomarkers and isotopes in the Environment and Human History, 2nd Edition, Vol. 1, Cambridge University Press, 2005.

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.

PRADO, A. G. S.; AIROLDI, C. Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Analytica Chimica Acta*, **432**, 201–211, 2001.

RAGONESE, C.; TRANCHIDA, P. Q.; SCIARRONE, D.; MONDELLO, L. Conventional and fast gas chromatography analysis of biodiesel blends using an ionic liquid stationary phase. *Journal of Chromatography A*, **1216**, 8992–8997, 2009.

SAROWHA, S.; SHARMA, B.; SHARMA, C.; BHAGAT, S. Characterization of petroleum heavy distillates using HPLC and spectroscopic methods. *Energy & Fuels*, **11**, 566–569, 1997.

SCHOLTZ, R. G.; BRANDT, W. W.; N. BRENNER. *Chromatography*, Academic Press, New York, 1962.

SENCHENKOVA, E.M. Rozhdenie idei i metoda adsorbtsionnoi khromatografii (Birth of the Idea and Method of Adsorption Chromatography), Nauka, Moscow, 1991.

SHELLIE, R. A.; MARRIOTT, P. J. Comprehensive two-dimensional gas chromatography-mass spectrometry analysis of *Pelargonium graveolens* essential oil using rapid scanning quadrupole mass spectrometry. *The Analyst*, **128**, 879, 2003.

SIMMONS, M. C.; SNYDER, L. R. Two-Stage Gas-Liquid Chromatography. *Analytical Chemistry*, **30**, 32–35, 1958.

SPEIGHT, J. G. *Handbook of Petroleum Analysis*, Wiley, New York, 2001.

SPEIGHT, J. G. Petroleum Asphaltenes, Part 1. Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, **59**, 5, 467–477, 2004.

SUATONI, J.C.; SWAB; R.E. Rapid hydrocarbon group-type analysis by high performance liquid-chromatography. *Journal of Chromatographic Science*. **13**, 361–366, 1975.

TISSOT, B.P.; WELTE, D.H. Petroleum Formation and Occurrence, 2nd ed, Berlin, Springer-Verlag, 1984.

TRAN, T.C.; LOGAN, G.A.; GROSJEAN, E.; RYAN, D.; MARRIOTT, P.J. Use of comprehensive two-dimensional gas chromatography time-of-flight mass spectrometry for the characterization of biodegradation and unresolved complex mixtures in petroleum. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 6468-6484, 2010.

TRANCHIDA, P. Q. SHELLIE, R.A. ; PURCARO, G., CONTE, L.S, DUGO, P.; DUGO, G.; MONDELLO L. Analysis of fresh and aged tea tree essential oils by using GCxGC-qMS. *Journal of chromatographic science*, **48**, 4, 262–266, 2010.

TRANCHIDA, P. Q.; PURCARO, G.; FANALI, C.; DUGO, P.; MONDELLO, L. Optimized use of a 50 μm internal diameter secondary column in a comprehensive two-dimensional gas chromatography system. *Analytical Chemistry*, **81**, 20, 8529–8537, 2009.

VENDEUVRE, C.; BERTONCINI, F.; DUVAL, L.; DUPLAN, J. L.; THIÉBAUT, D.; HENNION, M. C. Comparison of conventional gas chromatography and comprehensive two-dimensional gas chromatography for the detailed analysis of petrochemical samples. *Journal of Chromatography A*, **1056**, 155-162, 2004.

VENTURA, G.T.; KENIG, F.; REDDY, C. M.; FRYSSINGER, G. S.; NELSON R. K.; MOOY, B. V.; GAINES, R. B. Analysis of unresolved complex mixtures of hydrocarbons extracted from Late Archean sediments by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC $\times$ GC). *Organic Geochemistry*, **39**, 7, 846-867, 2008.

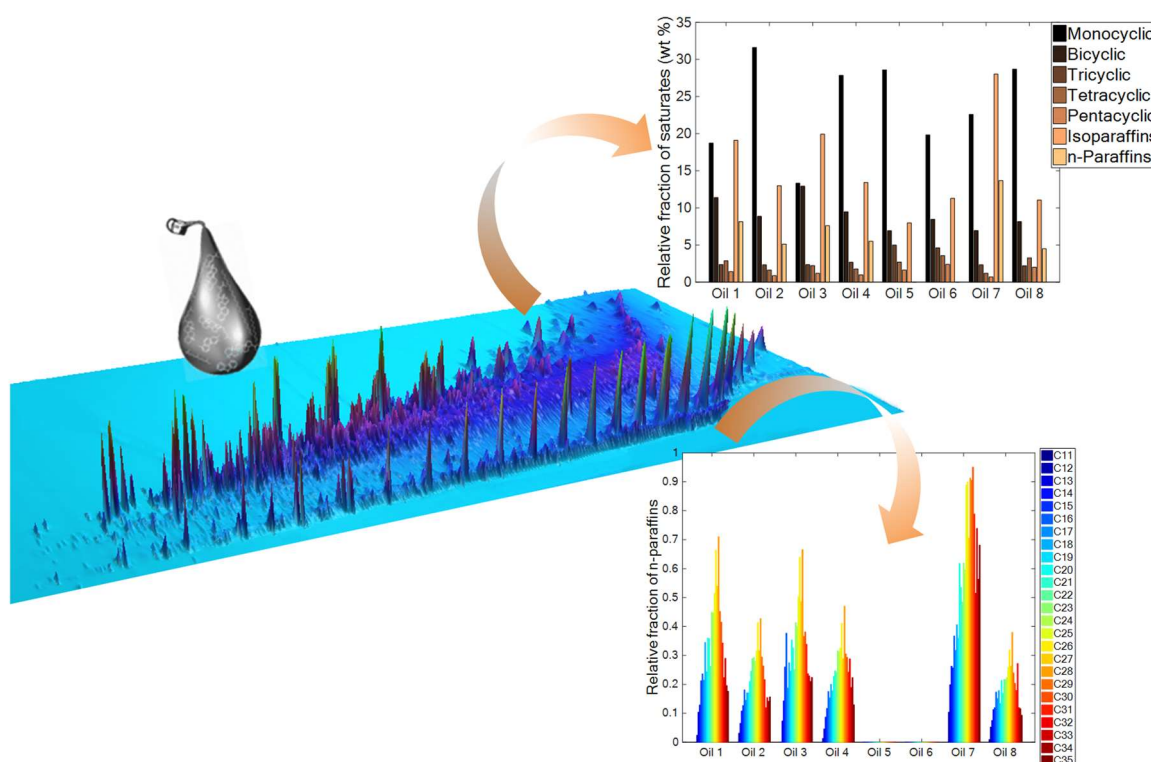
WANG, Z.; STOUT, S.A.; FINGAS, M. Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil Spill Characterization and Source Identification. *Environmental Forensics*, **7**, 105, 2006.

WEGHE, H. V.; VANERMEN G.; GEMOETS J.; LOOKMAN R.; BERTELS D. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography for the assessment of oil contaminated soils. *Journal of Chromatography A*, **1137**, 1, 91–100, 2006.

WILSON, J.N. A theory of chromatography. *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1583–1591, 1940.

ZAKARIA, M.; GONNORD, M. F.; GUIOCHON, G. Applications of two-dimensional thin-layer chromatography. *Journal of Chromatography A*, **271**, 127-192, 1983.

2. CAPÍTULO 2 – USO DA CROMATOGRAFIA GASOSA BIDIMENSIONAL ABRANGENTE (CGxCG-EMq) NA CARACTERIZAÇÃO DE CLASSES DE COMPOSTOS SATURADOS EM ÓLEOS BRASILEIROS



Quantificação relativa das *n*-parafinas e demais classes presentes na fração dos compostos saturados do petróleo.

2.1. RESUMO

A produção de petróleo brasileiro na camada do pré-sal consiste em óleos com alto teor de compostos saturados. A identificação de compostos parafínicos e naftênicos nesses petróleos é fundamental para entender seu comportamento reológico. No presente estudo, a cromatografia gasosa bidimensional abrangente foi aplicada para avaliar a capacidade de separação destes componentes quando comparada a cromatografia gasosa monodimensional. Consequentemente, foi possível estimar de forma relativa as várias classes existentes na fração saturada do petróleo. Os resultados indicam que os compostos naftênicos (53-77%) são mais abundantes que as *n*-parafinas e as iso-parafinas (22-46%) nas frações apolares de petróleo em amostras de média a baixa densidade, de acordo com o Instituto Americano do Petróleo (API). Óleos leves apresentaram alta quantidade de iso-parafinas (37%) e a segunda classe mais abundante foram os compostos monocíclicos (30%). Petróleos com alto ponto de fluidez apresentaram maior quantidade de *n*-parafinas pesadas que petróleos com baixo ponto de fluidez, sugerindo uma correlação entre o ponto de fluidez e as *n*-parafinas de alta massa molar.

2.2. INTRODUÇÃO

O petróleo ainda é a fonte mais versátil e natural de combustíveis e produtos químicos de vital importância na vida moderna. Seus milhares de compostos podem ser separados por destilação e extração em suas diversas frações, incluindo gases, nafta, gasolina, querosene, combustível de aviação, lubrificantes, combustíveis e asfalto (XU et al., 2014). Devido a esta mistura complexa, a composição do óleo cru é geralmente distribuída por grupos de compostos com propriedades químicas similares, tais como saturados, aromáticos e polares (SAP), sendo este último compreendendo em asfaltenos e resinas. Os saturados incluem alcanos (*n*-parafinas), compostos ramificados (iso-parafinas) e cíclicos (ciclo-parafinas). Compostos aromáticos consistem em cicloalcano, aromático-ciclo alcanos (aromáticos naftênicos) e, geralmente, compostos heterocíclicos como tio-compostos (VAN DE WEGHE et al., 2006). Finalmente, as classes dos polares (resinas e asfaltenos) são formados por compostos policíclicos polares de alto peso molecular, contendo grandes quantidades de compostos heteroatômicos (SPEIGHT, 2004).

As propriedades físico-químicas dos óleos mudam consideravelmente dependendo das classes de compostos existentes neste. O desenvolvimento de metodologias analíticas viáveis para determinar seus constituintes se faz necessário essencialmente porque a indústria do petróleo deve determinar a adoção de procedimentos apropriados para processar e transportar o petróleo. Normalmente, um óleo com maior densidade API se correlaciona com uma menor quantidade de compostos aromáticos. Como tal, uma maior quantidade de compostos mais leves, como *n*-parafinas e iso-parafinas, apresentará uma menor viscosidade do óleo. Além da densidade e da viscosidade, outras propriedades dos óleos são influenciadas pela sua composição química, por exemplo, elevadas quantidades de parafinas de elevada massa molar (MM) aumentam o ponto de fusão do óleo (COTO et al., 2011). Instrumentos específicos utilizando sistemas de separação com múltiplas colunas foram projetados para caracterizar frações de petróleo (BEENS, 2000), e a especiação de constituintes de petróleo fornece uma melhor compreensão de suas características físico-químicas, uma vez que esse fator agrega valor ao processo de produção industrial. Com o advento da cromatografia gasosa bidimensional

abrangente (2D) acoplada à espectrometria de massa (CGxCG-EMq), mais informações estruturais puderam ser obtidas.

O CGxCG vem sendo aplicado com sucesso em modernos laboratórios para detectar e quantificar constituintes e contaminantes em vários tipos de matrizes (MEINERT; MEIERHENRICH, 2012; KUEH et al., 2003; CORTES et al., 2009; HARYNUK et al., 2006; MARRIOT, 2002; AMADOR-MONZO et al., 2008). Esta técnica combina duas colunas com diferentes mecanismos de separação, por um modulador, responsável por aprisionar, focalizar e reinjetar os componentes que são eluídos da primeira para a segunda coluna. Os componentes eluídos da primeira coluna apresentando picos sobrepostos, são ainda separados na segunda coluna. A segunda separação é rápida, permitindo a introdução de frações subsequentes da primeira coluna sem interferência mútua (XU et al., 2014; VAN DE WEGHE et al., 2006). Em princípio, todos os tipos de fases estacionárias podem ser usados na primeira dimensão de um instrumento CGxCG. A utilização de uma fase apolar, no entanto, permite minimizar o efeito do coeficiente de atividade na primeira dimensão. Resultados analíticos mostram que a capacidade de separação da coluna de fase normal torna-se maior à medida que a massa molar e a polaridade dos hidrocarbonetos aumentam e como consequência um aumento de tempo na retenção na segunda coluna (AMADOR-MUNOZ et al., 2008; LI et al., 2015).

No presente estudo, procuramos expandir as informações disponíveis sobre a fração de compostos saturados do petróleo bruto da bacia brasileira através de uso de cromatógrafo moderno quadrupolo CGxCG (CGxCG-EMq), permitindo a separação de todos os compostos saturados em várias classes de compostos orgânicos. Isso pode ser alcançado pela velocidade de varredura de 50 Hz para atingir 10.000 amu/s, e pela seleção adequada da faixa de massas, usando espectros de massa obtidos para a confirmação da classe dos compostos analisados. Para a primeira dimensão da CGxCG, foi usada a coluna DB-5MS (5% fenil, 95% metil-polissiloxano, a fim de separar os compostos com base em sua volatilidade. A volatilidade de uma amostra de óleo é uma importante propriedade para a caracterização dos compostos. Para a separação cromatográfica de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, a coluna DB-5 foi combinada com um BPX50 (50% fenil polisilfenileno-siloxano) para a segunda dimensão (VAN DE WEGHE,

2006).

2.3. EXPERIMENTAL

2.3.1. Amostras de petróleo

Oito óleos brasileiros de diferentes regiões, pertencentes ao pré e pós sal, com diferentes propriedades físico-químicas, variando de leves a pesados, foram utilizados neste estudo. Durante o processo de tratamento do óleo, a água livre (água não emulsionada) presente no óleo foi separada por decantação por 1 h, conforme descrito por Sad et al. (SAD et al., 2014). Após esta etapa, o teor de água foi determinado nas emulsões água-óleo. Amostras com teor de água superior a 2% v/v foram desidratadas. Copolímeros de óxido de polietileno e óxido de polipropileno (PEO-PPO) em diferentes proporções molares de EO/PO foram usados como surfactantes. A desemulsificação é obtida pela adição de 200 µL de emulsificante comercial concentrado a 60 °C e centrifugação a 1600 rpm por 15 min. O produto resultante foi denominado “óleos desidratados”. Após a demulsificação, o conteúdo de água foi novamente determinado para verificar se era inferior a 1,0% v/v, conforme determinado pelo método potenciométrico Karl Fischer, de acordo com o método padrão ASTM D4377 (ASTM, 2011).

2.3.1.1. Densidade API

A densidade API foi determinado de acordo com a ASTM D1250 (ASTM, 2013). Os óleos estudados foram classificados como leve, médio e pesado (de acordo com a classificação ANP- Agência Nacional de óleo, gás natural e biocombustível). Amostras com alto °API foram medidos a 50 °C e depois convertidos para o seu valor equivalente a 20 °C para calcular a densidade API.

2.3.1.2. Ponto de fluidez

O ponto máximo de fluidez foi determinado de acordo com ASTM D 5853 (ASTM, 2016) em um testador semi-automático de ponto de fluidez 531/S PETROTEST com cinco câmeras de teste com uma faixa de aplicabilidade de 20 a -69 °C. As amostras foram homogeneizadas manualmente sob agitação por 2 min e transferidas para o frasco de teste acoplado a um termômetro em 5 °C. O frasco de

teste contendo a amostra foi deixado em repouso à temperatura ambiente por 24 h para atingir o equilíbrio entre a parafina cristalizada e a parafina dissolvida. Após esse período, o frasco de teste foi aquecido a 45 °C por 15 min em estufa. Para interromper o período de repouso, a amostra foi suavemente agitada com um bastão de vidro e as paredes do frasco foram cuidadosamente esfregadas. O frasco de teste foi então inserido na câmara de medição, e o teste foi iniciado baixando a temperatura. Para cada diminuição de temperatura em 3 °C, o conteúdo do frasco de teste foi vertido em um ângulo de 90° para observar sua fluidez. O teste terminou quando a amostra parou de fluir a uma determinada temperatura. O ponto máximo de fluidez determinado pelo equipamento foi à -36 °C.

2.3.1.3. *Fracionamento SAP*

O fracionamento SAP é baseado na polaridade e na adsorção dos componentes do óleo e suas diferentes habilidades para atuar sobre sílica gel e alumina. As frações foram eluídas e recuperadas por uma série de solventes polares e apolares. Os compostos saturados, aromáticos e polares (resinas e asfaltenos) foram obtidos por colunas cromatográficas preparativas em sílica gel (FILGUEIRAS et al., 2016). O óleo (200 mg) foi dissolvido em *n*-hexano e adsorvido na superfície da sílica gel previamente ativada (230 a 400 mesh SiliCycle Inc., Quebec, Canadá) (SAD et al., 2014). Partículas de tamanhos de 230 a 400 mesh (10 g), 100-200 mesh (5 g) e 70-30 mesh (5 g) foram ativadas a 120 °C por 12 horas e vertido numa coluna de vidro (250 x 18 mm). O óleo adsorvido em sílica gel (óleo adsorvido) foi transferido para o topo da coluna e sucessivamente eluído com *n*-hexano grau (200 mL), *n*-hexano:diclorometano 200 mL (1:1, v/v) e metanol (200 mL) para obter frações saturadas, aromáticas e polares, respectivamente. Todo solvente utilizado possui grau de pureza HPLC. Cada fração foi evaporada em evaporador rotativo até à secura e depois pesada. Cada óleo foi fracionado três vezes e a porcentagem de recuperação de peso foi normalizada para cada fração conforme Tabela 2.1.

2.3.1.4. *Parâmetros CGxCG-EMq*

O sistema CGxCG-EMq consistiu-se de um cromatógrafo gasoso combinado com um espectrômetro de massa quadrupolar (sistema Shimadzu GC-MS QP2010 Ultra) e um amostrador automático AOC-5000 equipado com um modulador ZX1-GC×GC (Zoex, Houston, TX, EUA). O modulador utiliza nitrogênio líquido para o jato frio e nitrogênio gasoso para o jato quente.

A separação cromatográfica na primeira dimensão foi realizada em uma coluna apolar (eixo x) DB-5MS com 5% de fenil e 95% de metilpolissiloxano (30 m×0,25 mm d.f × 0,25 µm de espessura de filme, J & W Scientific, Agilent Technologies, EUA) e a segunda dimensão foi realizada em uma coluna mais polar (eixo y) BPX-50 com 50% de fenil e 50% de metil-polissiloxano (1,8 m × 0,1 mm × 0,1 µm, SGE, SGE International, Ringwood, Austrália). O programa de temperatura para o forno CG começou a 70 °C, seguido por uma rampa de aquecimento de 2 °C/min até 300 °C, mantido em isotérmica por 20 min. A temperatura do injetor foi de 280 °C e a injeção foi realizada no modo sem divisão. O hélio foi usado como um gás carreador a uma taxa de fluxo de 1,5 mL/min, e a interface e a temperatura da fonte de íons foram mantidas em 300 °C. O EMq foi operado no modo de impacto de elétrons com uma faixa de varredura de massas de m/z 50–500. A temperatura da fonte de íons foi de 230 °C, a energia eletrônica aplicada foi de 70 eV com uma taxa de aquisição de 25 espectros/s. O período do modulador CGxCG foi de 6s (jato frio) e 300 ms (jato quente), e o processamento dos dados foi realizado com o software GC Image (ZOEX Corporation, Houston, Texas, EUA). Uma solução de 5.000 ppm foi preparada a partir da fração saturada com diclorometano, e 1 µL foi injetado. A quantificação relativa das classes dos compostos saturados identificados foi realizada com base no volume do pico, conforme determinado pelo software GCImage. Após obtenção dos volumes para todos os compostos identificados, eles foram relacionados com a quantidade de saturados na amostra, obtendo assim uma percentagem relativa de cada classe de saturados presentes na amostra. Na Figura 2.1 é mostrada a identificação dos componentes do cromatograma CGxCG-EMq da fração saturada do Óleo 7. Os componentes identificados foram agrupados em classes de compostos mais importantes para a caracterização do óleo.

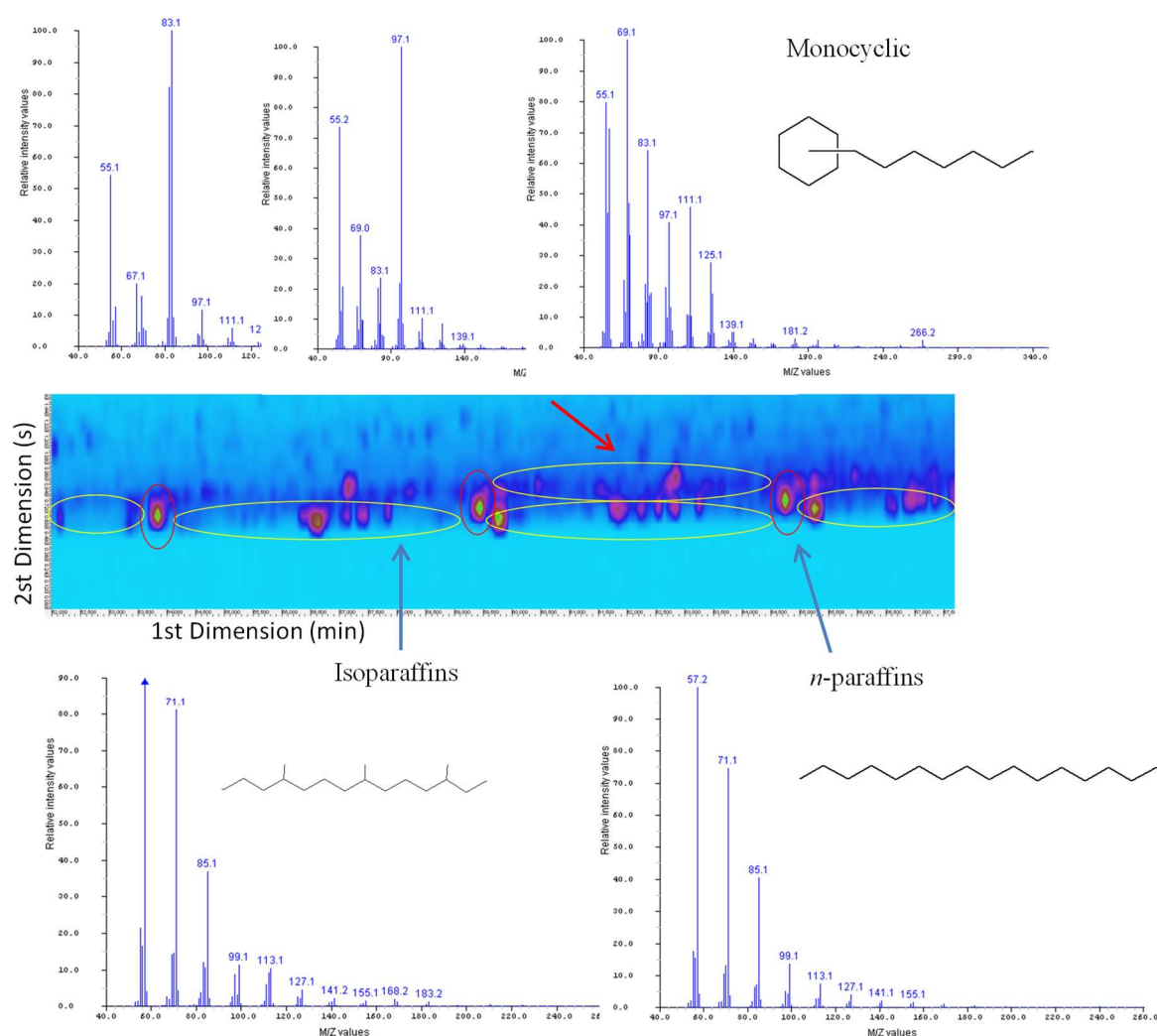


Figura 2.1. Cromatograma de íons totais (CIT) de alguns íons identificados através do espectro de massas e sua estrutura hipotética.

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica CG×CG-EMq permitiu determinar a presença relativa da maioria dos compostos orgânicos presentes na fração dos saturados. A determinação da distribuição das *n*-parafinas no petróleo é um parâmetro importante em um modelo termodinâmico para prever o ponto de fluidez ou a temperatura de deposição das parafinas. As propriedades físico-químicas dos óleos refletem sua constituição química. As frações aromáticas, polares e principalmente as saturadas contêm uma grande quantidade de compostos químicos que podem explicar algumas composições inesperadas do petróleo (COTO et al., 2011).

Os óleos estudados foram classificados como leves (óleo 7, com densidade API maior que 31), intermediário (óleo 1, 2, 3, 4 e 8, com densidade API entre 31 e 22) e pesados (óleo 5 e 6, com densidade API menor que 22). Os óleos pesados normalmente têm maior conteúdo de compostos polares (resinas e asfaltenos) em sua composição, enquanto os óleos leves (maior que 31 e alta densidade API) apresentam maior conteúdo de compostos saturados (WANG et al., 2006).

Em geral, todos os óleos analisados apresentaram uma porcentagem relativa de compostos polares variando entre 8% a 13% (Tabela 2.1). Curiosamente, óleos mais pesados (5 e 6) não apresentaram os maiores valores. Estes foram atribuídos aos Óleos 1 e 2 (12,3% e 13,2%) considerados de densidade intermediária. Por outro lado, o óleo 7, o óleo mais leve, apresentou o maior conteúdo de compostos saturados e o menor conteúdo em compostos polares, satisfazendo a regra geral (SAD et al., 2014). Seu alto ponto de fluidez (6 °C com gravidade API de 34,46), no entanto, não foi um resultado esperado para um óleo leve (SAD et al., 2014), porém pode ser explicado pela maior quantidade de *n*-parafinas pesadas (C27-C35) quando comparados com os outros óleos estudados (exceto para os óleos 5 e 6 sem conteúdo de *n*-parafinas) (Figura 2.2), bem como a maior quantidade de iso-parafinas (Figura 2.3).

Tabela 2.1. Propriedades físico-químicas dos óleos brasileiros selecionados. Os resultados foram expressos pela média (desvio padrão entre parênteses).

Amostra ID	Densidade API	NAT (mg.KOH .g-1)	Viscosidade cinemática à 40 °C (mm ² .s-1)	Ponto de fluidez (°C)	Enxofre total (wt%)	Saturados (wt%)	Aromáticos (wt%)	Polares (wt%)
	ASTM D1250	ASTM D664	ASTM D7042	ASTM D5853	ASTM D4294			
1	25,63	0,236 (0,021)	27,51 (0,02)	3	0,4867 (0,001)	63,2 (1,1)	24,5 (1,8)	12,3 (0,7)
2	27,47	0,353 (0,049)	21,94 (0,02)	6	0,3879 (0,0003)	60,9 (3,8)	25,9 (2,2)	13,2 (2)
3	26,54	0,201 (0,03)	17,1 (0,23)	3	0,3562 (0,0004)	59,8 (1,9)	29 (1,6)	11,3 (0,3)
4	27,88	0,314 (0,021)	20,42 (0,11)	-12	0,3714 (0,0003)	65,1 (2,8)	25,7 (0,8)	9,2 (3,5)
5	16,86	2,913 (0,153)	550,7 (6,7)	-21	0,5588 (0,0008)	56,3 (0,3)	33,8 (1,2)	9,9 (1)
6	14,84	2,698 (0,201)	1674 (2)	-9	0,3103 (0,001)	58,2 (1,2)	32,2 (0,8)	9,5 (0,8)
7	34,46	0,095 (0,007)	31,13 (0,09)	6	0,0575 (0,0003)	78 (1,6)	14,1 (1,1)	7,9 (0,7)
8	27,36	0,123 (0,009)	20,53 (0,01)	-15	0,3308 (0,0003)	64,3 (2,1)	24,3 (2,2)	11,4 (0,1)

Coutinho et al. (COUTINHO et al., 2018) realizaram uma semi-quantificação de 12 óleos e observaram que óleos com uma pequena diferença na gravidade API apresentaram diferentes perfis na concentração de classes e que os alcanos ramificados foram a classe principal no óleo cru seguido por *n*-alcanos. Os óleos intermediários 1, 2 e 3 tem um ponto de fluidez positivo (3,0, 6,0 e 3,0 °C, respectivamente), enquanto o óleo intermediário tem ponto de fluidez negativo (-12 °C). Esta variação do ponto de fluidez pode ser relacionada a diferentes quantidades de *n*-alcanos, alcanos ramificados e frações naftênicas. Vanini et al. (VANINI et al., 2018) utilizaram uma coluna polar/apolar em CGxCG-EMTdV (Cromatografia Gasosa Bidimensional Abrangente acoplada à Espectrometria de Massas por Tempo de Voo) e semi-quantificaram vários compostos em 14 classes (*n*-parafinas, parafinas ramificadas, monocíclico alquílicos, entre outros) analisando o petróleo bruto.

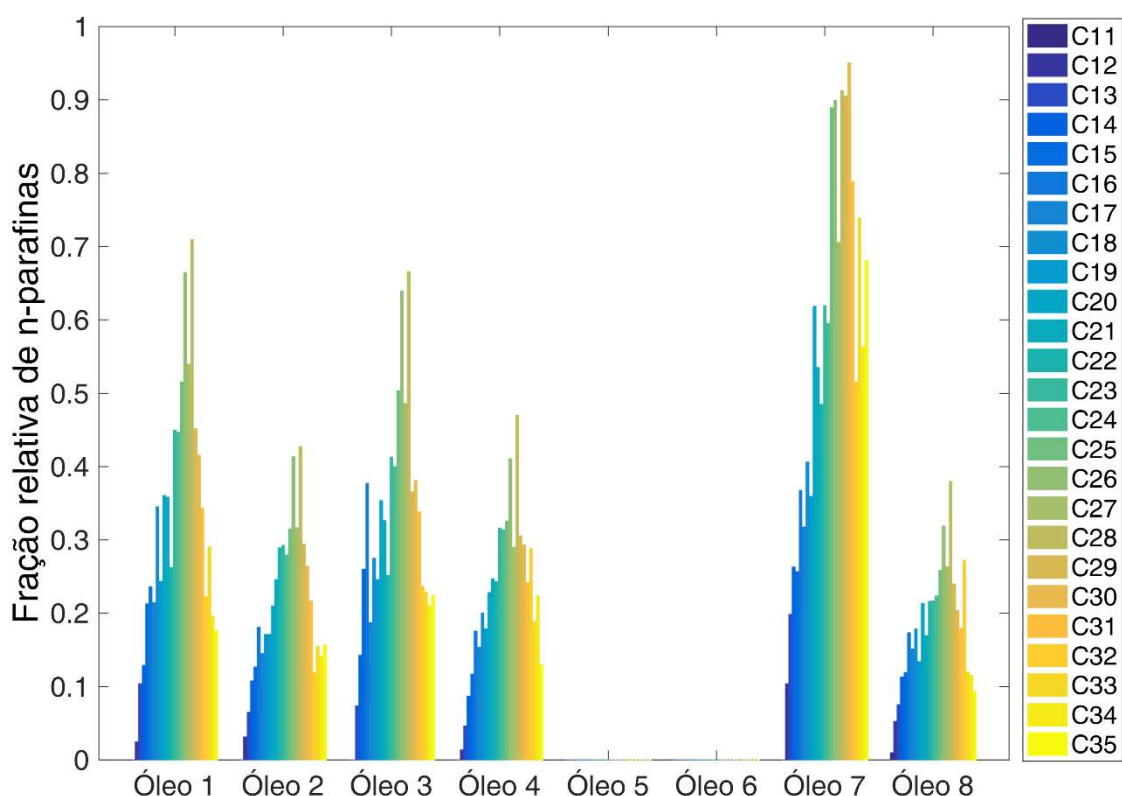


Figura 2.2. Quantificação relativa das *n*-parafinas presentes na fração dos saturados.

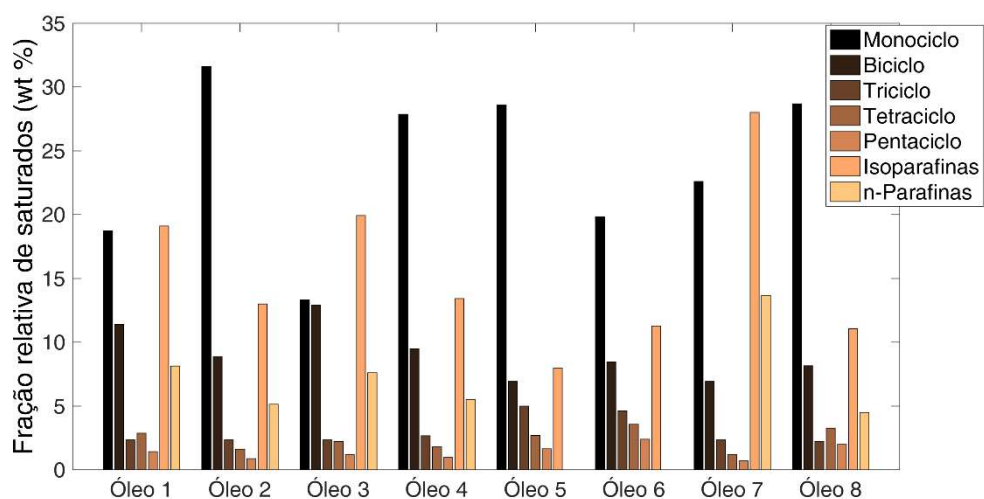


Figura 2.3. Quantificação relativa das classes presentes na fração dos saturados.

Os óleos pesados (5 e 6) exibiram alta viscosidade cinemática, como esperado, e ponto de fluidez negativo (Tabela 2.1) (SAD et al., 2014). A ausência de *n*-parafinas nessas amostras (Figura 2.2), provavelmente devido a processos de

biodegradação, parece ter alguma influência sobre esse baixo ponto de fluidez. No entanto, o teor de aromáticos (33,8% e 32,2%, respectivamente) foi maior em relação aos demais óleos. Compostos naftênicos monocíclicos também foram abundantes nessas amostras. Compostos aromáticos, juntamente com monocíclicos naftênicos, têm sido descritos como depressores do ponto de fluidez do diesel. Os óleos 5 e 6 não apresentaram quantidade suficiente de *n*-parafinas para quantificação relativa como resultado da biodegradação. A Figura 2.4 mostra um tipo de cromatograma de misturas complexas não resolvidas (UCM) de acordo com Li et al. (2015) (LI et al., 2015). Os demais óleos possuem uma quantidade considerável de compostos *n*-parafinícos. De acordo com a escala de biodegradação (LARTER et al., 2012), *n*-parafinas são as primeiras a serem biodegradadas, seguidas por iso-parafinas e depois pela classe monocíclica. O óleo 5 apresenta baixos compostos iso-parafinícos, enquanto no óleo 6 não foram encontrados iso-parafinas, começando com compostos monocíclicos, como mostrado na Figura 2.4.

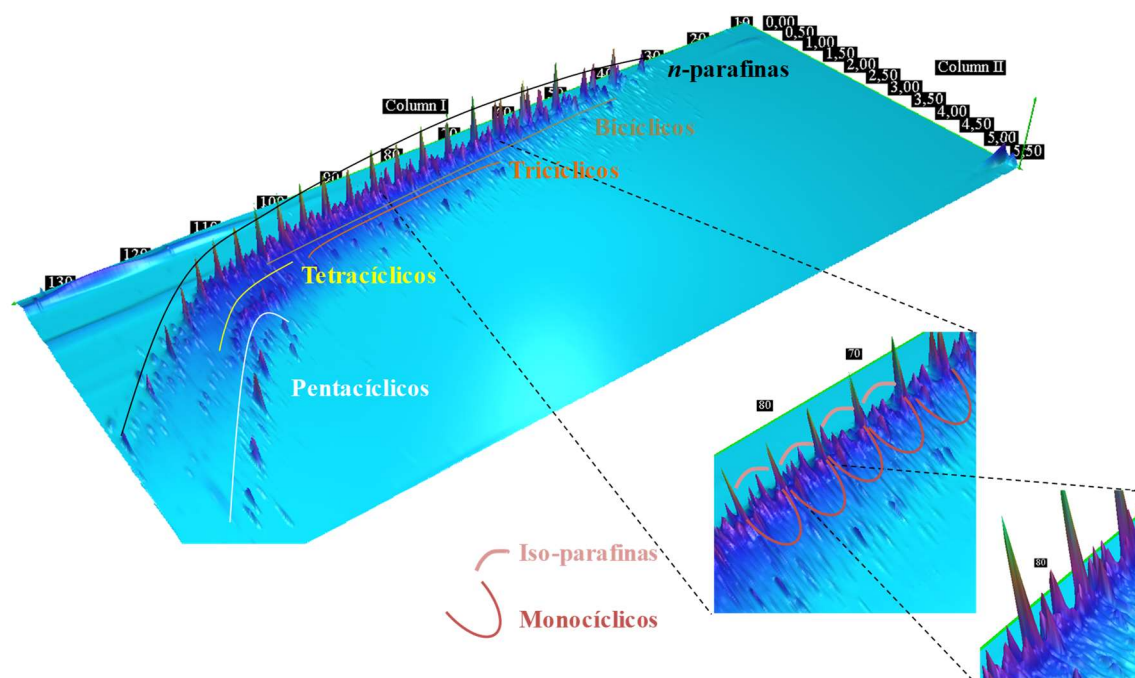


Figura 2.4. Cromatograma tri-dimensional da amostra 1, mostrando a existência de classes em maior abundância na fração dos saturados.

Os óleos 4 e 8 apresentaram baixo ponto de fluidez de -12°C e -15°C , respectivamente, conforme esperado para óleos intermediários. No entanto, os óleos

1, 2 e 3 apresentaram um ponto de fluidez positivo (Tabela 2.1), um resultado inesperado para óleos intermediários. Esta variação do ponto de fluidez para óleos dentro da mesma classe pode estar relacionada com diferentes quantidades de *n*-alcanos, alcanos ramificados e frações naftênicas. Os óleos 1, 2 e 3 possuem uma quantidade relativa de *n*-parafinas mais pesadas (maior que C23), comparados com os óleos 4 e 8 (Figura 2.3), enquanto o óleo 2 apresenta um alto conteúdo de naftênicos monocíclicos. A maior quantidade de parafinas pesadas também foi observada para o óleo leve 7, que também apresentou um ponto de fluidez positivo.

Assim como os compostos saturados, todos os óleos analisados apresentaram *n*-parafinas, com exceção dos óleos biodegradados 5 e 6, iso-parafinas e naftenos mono-, bi-, tri-, tetra- e pentacíclicos. Da classe naftênica, os monocíclicos foram os mais abundantes dentre os oito óleos analisados. No entanto, no óleo 3, os naftênicos bicíclicos eram quase tão abundantes quanto os naftenos monocíclicos. Fragmentos de íons com razões massa/carga característicos foram usados para encontrar as várias classes de compostos saturados no cromatograma; m/z 85 para as *n*-parafinas, m/z 113, 137, 183 para as iso-parafinas, m/z 69, 83, 97 para os monocíclicos, m/z 123 para os bicíclicos, m/z 191 para os tricíclicos, m/z 217, 218 para o tetracíclico e m/z 191 para os compostos pentacíclicos (WANG et al., 2006; VENTURA et al., 2008) como mostrado nas Figuras 2.4 e 2.5.

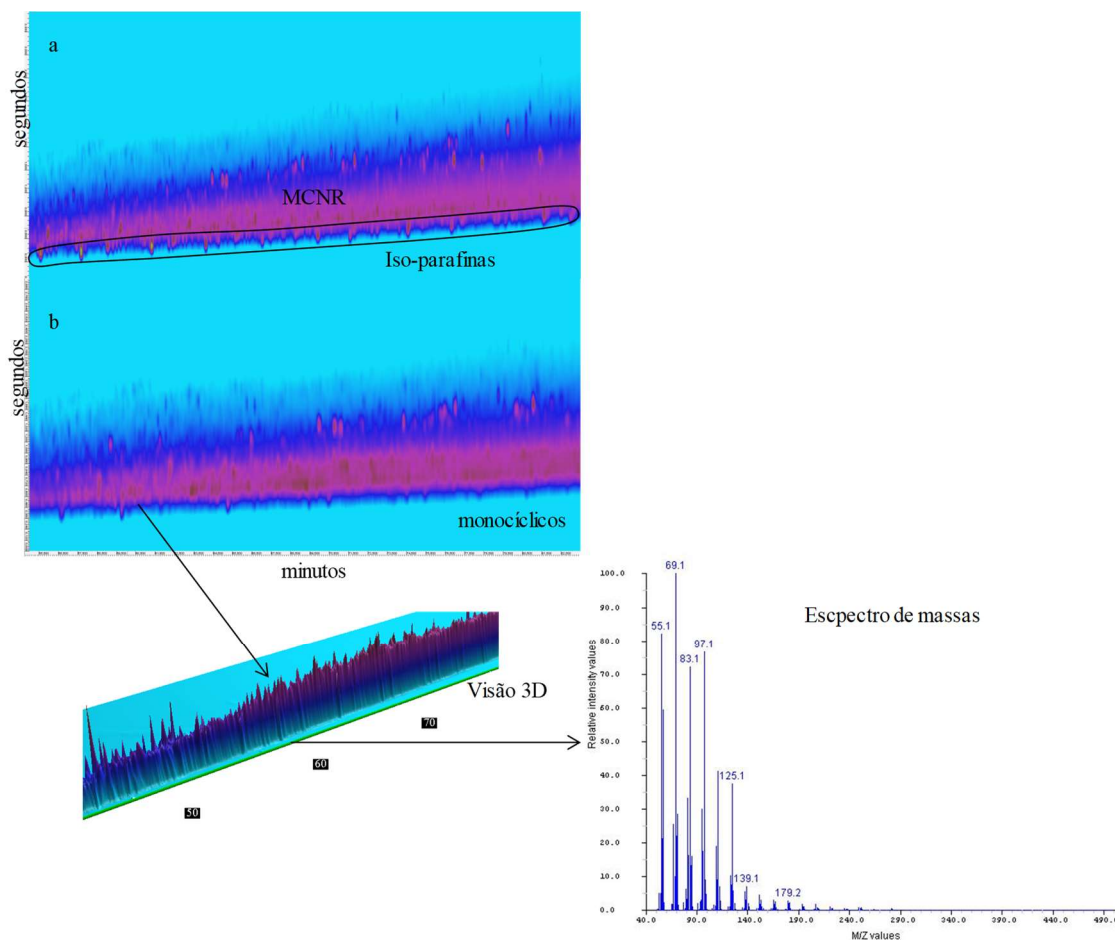


Figura 2.5. Cromatograma bidimensional (CIT) para óleos pesados (a) amostra 5 e (b) amostra 6. a) Presença a partir das iso-parafinas e b) Mostrando a presença a partir de compostos monocíclicos.

2.5. CONCLUSÕES

A técnica CGxCG-EMq permitiu o reconhecimento e a quantificação relativa de componentes apolares presentes na fração saturada de petróleo como *n*-parafinas de C11 a C35. Além disso, permitiu a determinação de compostos bicíclicos, tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos. A classe de compostos monocíclicos e iso-parafinas é a mais abundante na fração saturada destes óleos. O ponto de fluidez positivo para óleos leves (gravidade API maior que 30) pode estar relacionado ao alto conteúdo de *n*-parafinas e iso-parafinas.

2.6. REFERÊNCIAS

AMADOR-MUNOZ, O.; VILLALOBOS-PIETRINI, R.; ANTONIO, A-P.; TRAN, T. C.; MORRISON, P.; MARRIOTT, P. J. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons based on comprehensive two-dimensional gas chromatography-isotope dilution mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1201**, 161 2008.

ASTM D1250-08, Standard Guide for Use of the Petroleum Measurement Tables, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2013.

ASTM D4294-08, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008.

ASTM D4377-00, Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM D5853-16, Standard Test Method for Pour Point of Crude Oils, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.

ASTM D664-11, Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

ASTM D7042, Standard test method for dynamic viscosity and density of liquids by stabinger viscometer (and the calculation of kinematic viscosity). West Conshohocken, PA, 2012.

BEENS, J.; BLOMBERG, J.; SCHOENMAKERS, P. J. Proper tuning of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GCxGC) to optimize the separation of complex oil fractions. *HRC-Journal High Resolution Chromatography*, **23**, 182–8, 2000.

CORTES, H. J.; WINNIFORD, B.; LUONG, J.; PURSCH, M. Comprehensive two dimensional gas chromatography review. *Journal of Separation Science*, **32**, 883, 2009.

COTO, B.; COUTINHO, J. A. P.; MARTOS, C.; ROBUSTILLO, M. D.; ESPADA, J. J.; PEÑA, J. L. Assessment and improvement of n-paraffin distribution obtained by HTGC to predict accurately crude oil cold properties. *Energy and Fuels*, **25**, 1153, 2011.

COUTINHO, D. M.; FRANÇA, D.; VANINI, G.; MENDES, L. A. N.; GOMES, A. O.; PEREIRA, V. B.; ÁVILA, B. M. F.; AZEVEDO, D. A. Rapid hydrocarbon group-type semi-quantification in crude oils by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Fuel*, **220**, 379, 2018.

FILGUEIRAS, P. R.; PORTELA, N. A.; SILVA, S. R. C.; CASTRO, E. V. R.; OLIVEIRA, L. M. S. L.; DIAS, J. C. M.; NETO, A. C.; ROMÃO, W.; POPPI, R. J. Determination of saturates, aromatics and polars in crude oil by ¹³C NMR and

support vector regression with variable selection by genetic algorithm. *Energy Fuels*, **30**, 1972, 2016.

HARYNUK, J.; VLAEMINCK, B.; ZAHER, P.; MARRIOTT, P.J. Projection of multidimensional GC data into alternative dimensions-exploiting sample dimensionality and structured retention patterns. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **386**, 602, 2006.

KUEH, A. J.; MARRIOTT, P. J.; WYNNE, P. M.; VINE, J. H. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography to drugs analysis in doping control. *Journal of Chromatography A*, **1000**, 109, 2003,.

LARTER, S.; HUANG, H.; ADAMS, J.; BENNETT, B.; SNOWDON, L.R. A practical biodegradation scale for use in reservoir geochemical studies of biodegraded oils. *Organic Geochemistry*, **45**, 66, 2012.

LI, S.; CAO, J.; HU, S.; LUO, G. Characterization of compounds in unresolved complex mixtures (UCM) of a Mesoproterozoic shale by using GCxGC-TOFMS. *Marine and Petroleum Geology*, **66**, 791, 2015.

MARRIOTT, P.; SHELLIE, R. Principles and applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography. *TrAC - Trends Analytical Chemistry*, **21**, 573, 2002.

MEINERT, C.; MEIERHENRICH, U.J. A new dimension in separation science: Comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Angewandte Chemie International Edition*, **51**, 10460–10470, 2012.

SAD, C. M. S.; JR, V. L.; FILGUEIRAS, P. R.; RIGONI, V. S.; BASSANE, F. P.; CASTRO, E. V. R.; PEREIRA, K. S.; SANTOS, M. F. P. Limitations of the pour point measurement and the influence of the oil composition on its detection using principal component analysis. *Energy and Fuels*, **28**, 1686, 2014.

SPEIGHT, J. G. Petroleum asphaltenes - Part 2: The effect of asphaltenes and resin constituents on recovery and refining processes. *Oil and Gas Science Technology*, **59**, 479–88, 2004.

VAN DE WEGHE, H.; VANERMEN, G.; GEMOETS, J.; LOOKMAN, R.; BERTELS, D. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography for the assessment of oil contaminated soils. *Journal of Chromatography A*, **1137**, 91, 2006.

VANINI, G.; PEREIRA, V. B.; ROMÃO, W.; GOMES, A. O.; OLIVEIRA, L. M. S. L.; DIAS, J. C. M.; AZEVEDO, D. A. Analytical advanced techniques in the molecular-level characterization of Brazilian crude oils. *Microchemical Journal* **137**, 111, 2018.

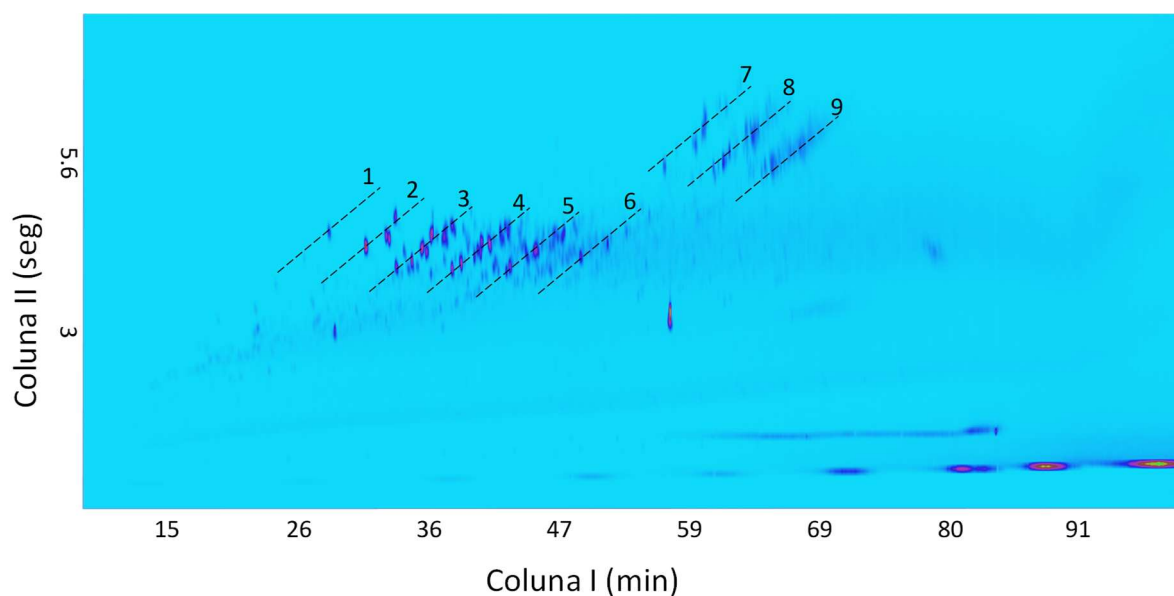
VENTURA, G. T.; KENIG, F.; REDDY, C. M.; FRYSSINGER, G. S.; NELSON, R. K.; MOOY, B. VAN, GAINES, G. S. Analysis of unresolved complex mixtures of hydrocarbons extracted from Late Archean sediments by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC). *Organic Geochemistry*, **39**, 846, 2008.

WANG, Z.; STOUT, S.A.; FINGAS, M. Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil

Spill Characterization and Source Identification. Environmental Forensics, **7**,105, 2006.

XU, Z.; VAN DEN BERG, F. G. A.; SUN, X.; XU, C.; ZHAO, S. Detailed characterization of virgin heavy oil resid and its thermally cracked resid. Energy and Fuels, **1664**, 28, 2014.

3. CAPÍTULO 3 – SEPARAÇÃO DE UMA FRAÇÃO DE COMPOSTOS NITROGENADOS DO PETRÓLEO POR CROMATOGRAFIA EM COLUNA DE SÍLICA GEL MODIFICADA



Identificação de classes minoritárias de compostos aromáticos nitrogenados básicos e neutros dentro da fração dos aromáticos.

3.1. RESUMO

Embora a concentração de compostos nitrogenados em petróleos crus seja relativamente baixa (menor que 2 wt%), eles são considerados prejudiciais aos processos de refino e ao meio ambiente, podendo formar depósitos, deteriorar combustíveis, contribuir para poluição do ar e ainda são potencialmente carcinogênicos. Compostos nitrogenados identificados nos processos de refino são oriundos da matriz oleosa, sendo desejável o conhecimento de quais espécies nitrogenadas estão presentes no petróleo cru. Devido à complexidade da matriz, são necessários meios para separar estes compostos, sendo mais comum o método por fracionamento convencional em sílica gel e alumina, porém são ineficazes para separar tais classes minoritárias, provavelmente devido a sua maior interação com elas. Por esse motivo, propusemos um método de separação por cromatografia em coluna, através de um método de separação, SAP, capaz de separar classes minoritárias, como compostos nitrogenados neutros e básicos, utilizando uma modificação de sílica gel com ácido bórico para fracionar pequenas quantidades de petróleo cru (~50 mg). O método mostrou-se reprodutível, demonstrado com triplicata de sete óleos selecionados com densidade API variando de 14,8° a 34,4°. Ao modificar a sílica gel com ácido bórico, compostos nitrogenados aromáticos foram obtidos na fase aromática do método SAP e analisados em cromatógrafo gasoso bidimensional abrangente (CGxCG-EMq) e por Espectrometria de massas por Ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS). Houve menor retenção da fração dos compostos saturados em sílica gel modificada, enquanto, para a fração dos aromáticos e polares, tal fase estacionária reteve mais compostos, principalmente os hidrocarbonetos aromáticos. Por conseguinte, compostos heteroaromáticos como séries homólogas de carbazóis e piridinas foram eluídos e identificados, com obtenção de cromatogramas e espectros de massas de alta qualidade para os compostos em estudo.

Palavras-chave: Sílica gel modificada; Ácido bórico; Cromatografia gasosa bidimensional abrangente; Petróleo; Hidrocarbonetos contendo nitrogênio.

3.2. INTRODUÇÃO

Consideram-se impurezas do petróleo os compostos orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, além dos sais inorgânicos presentes na água emulsionada com o óleo (FREITAS et al., 2009). Dentre os contaminantes destacam-se os compostos nitrogenados, os quais se apresentam naturalmente nos petróleos, quase que em sua totalidade na forma orgânica, tendendo a se concentrar nas frações mais pesadas do óleo cru. Os compostos nitrogenados são classificados como básicos, apresentando anéis piridínicos (quinolina, benzoquinolina), ou não-básicos, que possuem anéis pirrólicos (indólicos, carbazólicos e benzocarbazólicos) além de compostos policíclicos mistos contendo S, N, O e metais (SINGH et al., 2011; SPEIGHT, 2004). Embora compostos nitrogenados estejam presentes em baixas concentrações (menor que 2 wt%), valores de nitrogênio acima de 0,25 wt% são considerados elevados e o valor médio está em torno de 0,1% wt% (WANG; ROBBINS; GREANEY, 2004). Assim como as espécies sulfuradas, compostos nitrogenados envenenam catalisadores, estabilizam emulsões, tornam instáveis os produtos do refino (formação de gomas e alteração da coloração) e causam corrosão (OKUMURA; STRADIOTTO, 2007). A presença destes nos combustíveis também é danosa, visto que propiciam o aumento das emissões de poluentes, como os óxidos de nitrogênio (NEEFT; MAKKEE; MOULIJN, 1996), e por fim, são tóxicos, possuem atividades cancerígenas e mutagênicas (TOMKINS, 1982). Algumas classes de compostos nitrogenados são mostradas na Figura 3.1.

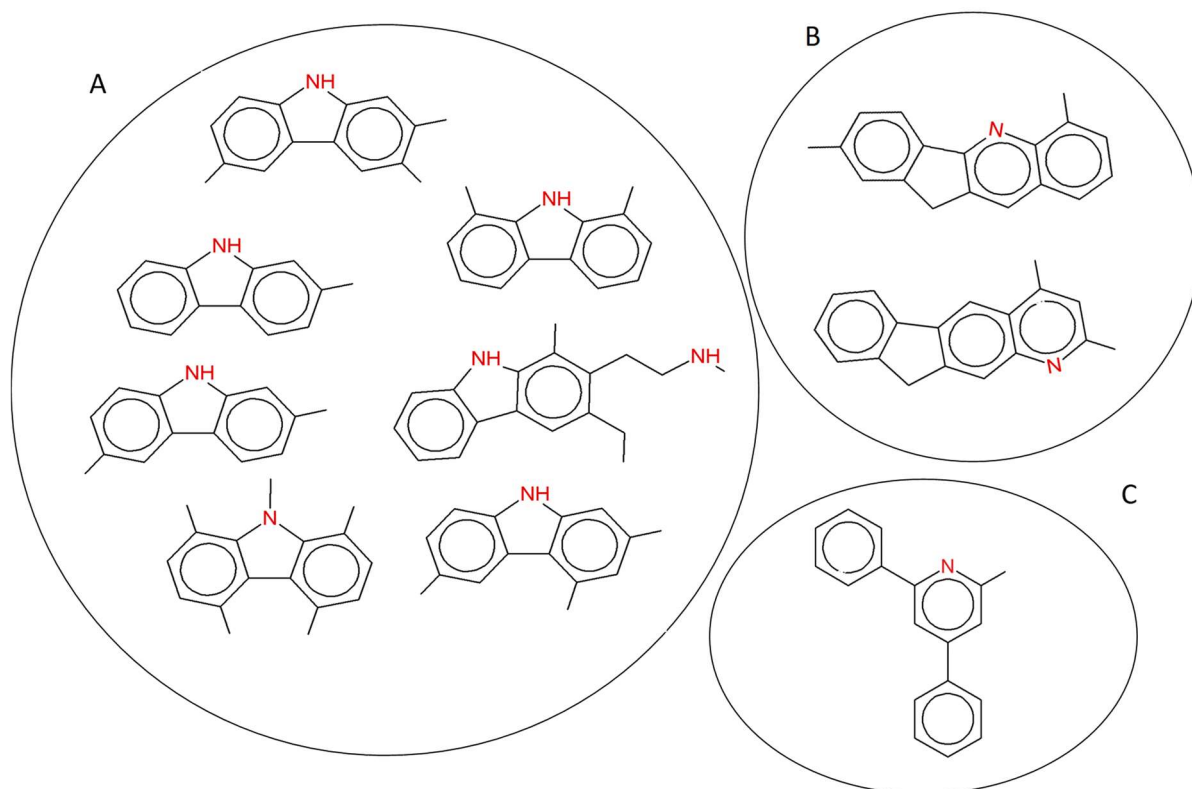


Figura 3.1. Exemplos de compostos nitrogenados aromáticos básicos e não básicos encontrados no petróleo. A- Compostos carbazólicos, B- Compostos quinolínicos, C- Compostos piridínicos.

O nitrogênio nem sempre está presente como único heteroátomo na molécula; uma combinação de oxigênio e enxofre também podem ser encontrados (PRADO et al., 2017). Normalmente compostos heteroaromáticos nitrogenados são encontrados na fração das resinas, ou seja, na fração pesada dos óleos e em derivados do mesmo (CHRISTY et al., 1989; VON MUHLEN et al., 2010). As resinas possuem grande função na estabilização do petróleo com a formação de micelas, e esta estabilização coloidal é responsável por agregar os asfaltenos ao resto das frações. A diferença entre os constituintes dos asfaltenos e das resinas é baseada em propriedades físico-químicas como a solubilidade e massa molar. As diferenças estruturais conduzem a diferentes comportamentos e mesmo uma pequena diferença na molécula pode fazer com que um composto se altere de solúvel em pentano, para insolúvel em pentano (ANDERSEN; SPEIGHT, 2007; GOLOVKO; GRIN'KO, 2018). Séries de alquil-carbazóis e alquil-benzocarbazóis foram identificadas em gásóleo pesado e resíduo de destilação atmosférica em óleos brasileiros, assim como alquil-indóis, alquil-carbazóis, alquil-benzocarbazóis, alquil-quinolinas, alquil-indeno-

piridinas, alquil-benzoquinolinas e alquil-dibenzoquinolinas (VON MUHLEN et al. 2010).

Para superar os efeitos deletérios dos compostos nitrogenados na cadeia do petróleo, o desenvolvimento de tecnologias de desnitração é de grande interesse. Entretanto, para eficiência destas tecnologias é necessário monitorar a qualidade do óleo e para a remoção de compostos nitrogenados é importante ter conhecimento dos tipos moleculares, das quantidades existentes e das estruturas dos compostos presentes no petróleo, mesmo que em quantidade traço (SINGH et al., 2011).

A separação de compostos nitrogenados por cromatografia a partir do petróleo e derivados vem se mostrando importante para a sua elucidação estrutural e vários procedimentos de isolamento e fracionamento dos óleos foram descritos em estudos, incluindo cromatografia por coluna tubular aberta (LATER et al., 1981), cromatografia líquida (LI et al., 1992; RUCKMICK, HURTUBISE, 1987; WILLSCH et al., 1997) e extração em fase sólida (BENNETT et al., 2002; DA LUZ et al., 2009, 2014; SVA'BENSKY' et al., 2009; VIDAL et al., 2013).

Um dos primeiros autores a separá-los e identificá-los no petróleo foi D. Kendall Albert (ALBERT, 1978). Ele identificou indóis e carbazóis em um petróleo leve por uma combinação de adsorção em sílica gel e sucessivas extrações ácidas. Entretanto, durante as separações cromatográficas, pode ocorrer co-eluições de compostos nitrogenados com a matriz ou com outros interferentes, já que as concentrações destes são pequenas. O CG-EM não é um sistema ideal para detecção de *N*-compostos devido à tendência destes co-eluírem com outros hidrocarbonetos em uma coluna capilar simples. Consequentemente picos cromatográficos não resolvidos e baixa seletividade das colunas cromatográficas convencionais são observados, sendo necessário o uso de pré-fracionamento em colunas tubulares abertas ou detectores específicos (WANG et al., 2004).

Da Luz et al. (DA LUZ; GONSALVES, 2009) utilizaram extração em fase sólida (SPE) com cartuchos de troca iônica em combinação com CLAE e detector por fluorescência (SPE-CLAE-FD) para separar compostos nitrogenados básicos (azarenos) em combustíveis de aviação. O SPE foi utilizado para realizar um “clean-up” da matriz complexa. Trabalho recente, como o de Nascimento et al.

(NASCIMENTO et al., 2015), propôs métodos para determinar compostos heteroaromáticos (oxigênio e nitrogênio) em frações de asfaltenos e maltenos utilizando CLAE-EM. Belyaeva et al. e Dijkmans et al. (2015) quantificaram compostos contendo enxofre e nitrogênio, em óleo de xisto, por SPE, utilizando quatro diferentes combinações de detectores: ionização em chama (DIC), quimioluminescência em enxofre (DQE), quimioluminescência em nitrogênio (DQN) e detector por tempo de voo (DTdV). Rowland et al. (2017) separaram compostos com baixa concentração no petróleo (como carbazóis, espécies contendo oxigênio, entre outros) utilizando colunas de troca iônica e identificação destes por (CGxCG-EMq).

Realizar uma caracterização completa de compostos nitrogenados em óleo bruto é extremamente difícil porque os compostos estão presentes em um grande número de isômeros distribuídos por uma ampla faixa de pontos de ebulição e estão sempre em baixas concentrações (menor que 1.000 ppm), dentro de uma matriz hidrocarbônica complexa (SINGH et al., 2011).

Nesse trabalho apresentamos um novo método de separação de compostos nitrogenados aromáticos mono e policíclicos em óleos brutos utilizando uma modificação de sílica gel, o que permite um *fingerprint* de vários grupos com uma única preparação.

3.3. EXPERIMENTAL

Compostos nitrogenados foram separados a partir do método SAP (saturados, aromáticos e polares) com modificação de fase estacionária, ou seja, sílica gel impregnada com 1% de ácido bórico. O fracionamento do petróleo foi feito em coluna cromatográfica tubular aberta e os ensaios foram realizados em triplicata. Para avaliar a eficiência do método proposto, as mesmas amostras foram aferidas pelo método tradicional com sílica gel. A identificação dos compostos nitrogenados foi feita por um cromatógrafo gasoso bidimensional abrangente.

3.3.1. Amostras de óleo

Sete óleos crus brasileiros com diferentes propriedades físico-químicas, variando de leve a pesado, foram utilizados neste estudo. Durante o processo de tratamento do óleo, a água livre (água não emulsionada) presente no óleo foi separada por decantação por 1h, conforme descrito por Sad et al., (2014). Após esta etapa, o teor de água foi determinado nas emulsões de água em óleo.

3.3.2. Solventes de eluição cromatográfica de compostos saturados, aromáticos e polares (Método SAP)

Os solventes utilizados para separações em método SAP foram grau HPLC (Merck, Darmstadt, Germany): *n*-hexano, diclorometano (DCM), metanol (MeOH). O modificador de sílica gel utilizado foi o ácido bórico (Neon, São Paulo, Brasil, $\geq 99.5\%$ de pureza).

3.3.3. Preparação de fase estacionária (Sílica gel)

A sílica gel de granulometria 70-230 mesh (SiliCycle® Inc., Quebec, Canada) foi ativada por 12 h à 120 °C. As amostras de petróleo foram solubilizadas em 5 mL de hexano e transferido para o topo da coluna cromatográfica preenchida com sílica gel e hexano.

3.3.4. Preparação de fase estacionária com Sílica gel modificada (Sílica gel:ácido bórico)

À sílica gel de granulometria 70-230 mesh (SiliCycle® Inc., Quebec, Canada) ativada previamente, foi adicionado 1% de solução metanólica de ácido bórico e posteriormente rotaevaporada até completa secagem.

3.3.5. Procedimento de separação cromatográfica segundo Método SAP

O fracionamento de óleos baseia-se na polaridade, adsorção dos componentes do petróleo e nas suas diferentes capacidades para atuar sobre sílica gel e alumina. As frações foram eluídas e recuperadas por uma série de solventes

polares e apolares. Com 50 mg dos óleos separou-se os compostos saturados, aromáticos e polares (resinas e asfaltenos) por cromatografia em coluna preparativa sobre sílica gel com 14 cm de altura e 15 mm de diâmetro interno. A coluna foi preenchida com 4 g de sílica gel modificada com ácido bórico (malha 70-230). Trinta e cinco mL de hexano foram utilizados para a eluição de compostos saturados, 40 mL de hexano/diclorometano (1:9, v/v) para eluir compostos aromáticos e 40 mL de metanol para eluir a fração dos compostos polares. Cada óleo foi fracionado três vezes, e a porcentagem de recuperação em massa foi normalizada para cada fração e registrada na Tabela 3.1.

3.3.6. *Densidade API*

A densidade API das amostras foi determinada de acordo com a norma ASTM D1250. As amostras de óleo usadas neste estudo foram classificadas como leves, médias e pesadas. As amostras com baixo grau API (óleos pesados) foram medidas a 50 °C e depois convertidas para o seu valor equivalente a 20 °C para cálculo da densidade API.

3.3.7. *Ponto de Fluidez*

O máximo ponto de fluidez foi determinado de acordo com ASTM D5853 em um testador semi-automático de ponto de fluidez 531/S PETROTEST com cinco câmaras de teste contendo quatro células de teste dependentes com faixa de aplicabilidade de 20 °C a -69 °C. As amostras foram homogeneizadas manualmente sob agitação por 2 min e transferidas para o frasco de ensaio acoplado a um termômetro. O frasco de teste contendo a amostra foi deixado em repouso à temperatura ambiente por 24h para atingir o equilíbrio entre a parafina cristalizada e a parafina dissolvida. Após esse período, o frasco de teste foi aquecido a 45 °C por 15 min em estufa. Para interromper o período de repouso, a amostra foi suavemente agitada com uma vareta de vidro e as paredes do frasco foram cuidadosamente esfregadas. O frasco de teste foi então inserido na câmara de medição, e o teste foi iniciado baixando a temperatura. Para cada diminuição de temperatura de 3 °C, o conteúdo do frasco de teste foi vertido à um ângulo de 90° para observar sua fluidez. O teste terminou quando a amostra parou de fluir a uma determinada temperatura.

3.3.8. *Parâmetros da Calorimetria Exploratória Diferencial- DSC*

As análises por DSC foram conduzidas em um analisador Shimadzu DSC-50Q, com fluxo de 50 mL/min de argônio, a uma taxa de 10 °C/min até 500 °C. Foi utilizada massa de 7,6 mg para as amostras H_3BO_3 ; 8,0 mg para a sílica modificada e 11 mg para sílica gel.

3.3.9. *Parâmetros do ^{11}B no estado sólido*

Os experimentos de RMN ^{11}B no estado sólido foram realizados em um espectrômetro de RMN Varian-Agilent 400 MHz com um campo magnético de 9,4 T, operando a uma frequência 128,24 MHz para ^{11}B . As amostras pulverizadas foram empacotadas em rotores de zircônia (com 4 mm de diâmetro) para a condução de experimentos com rotação em torno do ângulo mágico (MAS) à frequência de rotação de 10 kHz. Para a obtenção dos espectros de RMN foi realizado um experimento de pulso simples, com aplicação de um pulso com duração de 5 μs e um intervalo de 2 s entre pulsos sucessivos. O tempo de aquisição do FID foi de 20,48 ms com uma janela espectral de 100 kHz. Foram registrados 26624 transientes para a amostra de sílica modificada e 4120 para a amostra de sílica gel. Durante a aquisição, foi utilizado desacoplamento de alta potência de ^1H em ambos os experimentos.

3.3.10. *Parâmetros do CGxCG-EMq*

O sistema CGxCG-EMq consiste em um cromatógrafo gasoso combinado com um espectrômetro de massa quadrupolar (sistema Shimadzu GC-MS QP2010 Ultra) e um amostrador automático AOC-5000 equipado com um modulador ZX1-GC×GC (Zoex, Houston, TX, EUA). O modulador utilizou nitrogênio líquido para resfriar o sistema e ar comprimido para modulação.

A separação cromatográfica na primeira dimensão foi realizada em uma coluna apolar (eixo x) DB-5 com 5% fenil e 95% de metil-polissiloxano (30 m × 0,25 mm di × 0,25 μm de espessura de filme, J & W Scientific, Agilent Technologies, EUA) e a segunda dimensão foi realizada com uma coluna de média polaridade (eixo y) BPX-50 com 50% de fenil e 50% de metil-polissiloxano (1,8 m × 0,1 mm × 0,1 μm , J

& W Scientific, Agilent Technologies, EUA). O programa de temperatura para o forno CG começou em 140 °C (por 5 min), chegando a 310 °C em 2 °C/min (por 10 minutos). A temperatura do injetor foi de 300 °C e a injeção foi realizada no modo sem divisão. Utilizou-se hélio como gás de carreador em um fluxo de 1,5 mL/min e manteve-se a temperatura de transferência de massas à 310 °C e a fonte de íons à 240 °C. Os parâmetros do espectrômetro de massas foram os seguintes: energia de ionização de -70 eV, com faixa de massa de 50–600 m/z . O período da modulação CG×CG foi de 8s (jato frio) e 300ms (jato quente), e o processamento dos dados foi feito com o software GC Image (ZOEX Corporation, Houston, Texas, EUA), utilizando a biblioteca NIST05 para identificação dos compostos. Uma solução de 3000 ppm foi preparada a partir da fração aromática, e 1 µL foi injetado. A quantificação relativa das classes de compostos nitrogenados identificadas foi realizada com base no volume do pico, conforme determinado pelo software GCImage.

3.3.11. *Parâmetros do FT-ICR MS*

As análises de espectrometria de massas foram realizadas em um espectrômetro 9.4 T Q-FT-ICR MS híbrido (Solarix, Bruker Daltonics Bremen, Germany) equipado com fontes ESI e APPI, comercialmente disponíveis. A faixa dinâmica de aquisição de íons na cela de ICR foi configurada para operar em m/z 200-1500, para as duas fontes. As amostras foram analisadas no modo positivo e negativo das fontes de pressão atmosférica (Bruker Daltonics), com N₂ como gás nebulizador.

Para análises na fonte ESI(±) as amostras foram preparadas em uma concentração de 1 mg mL⁻¹, sendo que no modo positivo as amostras foram diluídas em uma solução tolueno/metanol (1:1 v %) contendo 0,1% (v/v) de ácido fórmico. No modo negativo a amostra foi diluída em uma solução tolueno/metanol (1:1 v %) contendo 0,1% (v/v) de hidróxido de amônio, para a aquisição de íons. A solução resultante foi injetada por infusão direta a uma taxa de fluxo de 5 µL.min⁻¹.

Para análises na fonte APPI (±) as amostras foram diluídas em tolueno a uma concentração de 1 mg mL⁻¹. A solução resultante foi diretamente injetada na fonte de APPI(±) a um fluxo de 10 µL min⁻¹. Os demais parâmetros da fonte de ESI(±) e APPI (±) foram otimizados de acordo com a amostra analisada.

Cada espectro foi adquirido a partir da acumulação de 200 scans com um domínio de tempo de 4M (mega-point). Antes da aquisição, o equipamento foi externamente calibrado usando uma solução de 0,1 mg.mL⁻¹ de Arginina (*m/z* de 200 a 1500), em ambos modos de ionização.

Os espectros de massa foram processados usando o algoritmo customizado desenvolvido especificamente para o processamento dos sinais, Composer® software (Sierra Analytics, Modesto, CA, EUA). Os dados dos espectros foram calibrados e a composição elementar determinada através das medidas dos valores *m/z*. Os resultados foram expressos em gráficos de distribuição de classes de compostos heteroatômicos, DBE versus intensidade e carbono versus DBE, para melhor visualização e interpretação dos resultados de MS.

Para uma melhor interpretação dos dados de EM, gráficos foram construídos, como a distribuição dos compostos heteroátomos, e DBE versus o número de carbonos (NC). O número equivalente de anéis de dupla ligação (DBE) é calculado a partir da Eq 3.1.

Equação 3.1. Equivalente de dupla ligação:

$$DBE = C - \frac{H}{2} + \frac{N}{2} + 1$$

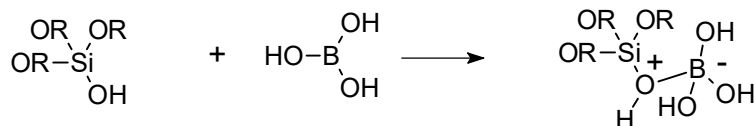
Onde DBE refere-se ao número equivalente de anéis de dupla ligação e C, H e N representam, respectivamente, o número de carbono, hidrogênio, e átomos de nitrogênio presentes na fórmula molecular dos compostos.

3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1. *Estrutura da Fase Estacionária Sílica Gel modificada com Ácido Bórico*

Neste trabalho, foi proposto o uso de ácido bórico como modificador de fase estacionária no sentido de alterar as interações dos grupos silanóis com os

compostos heteroaromáticos do petróleo, diminuindo, desta maneira, sua adsorção irreversível. Como o ácido bórico é um ácido de Lewis, os grupos silanóis são possíveis de complexar com ele através de uma reação ácido/base, como mostra o esquema abaixo:



Estudos por espectroscopia na região do infravermelho médio (IV) mostram a ocorrência do boro em coordenação trigonal e tetraédrica na superfície de minerais, como a sílica (DE BUSSETTI et al., 1995). Experimentos de adsorção em sílica indicam que as espécies tetragonais são preferencialmente adsorvidas em solução em relação ao boro trigonal (GOLDBERG et al., 1999; KEREN et al., 1994; DE BUSSETTI et al., 1995). Visando identificar as espécies acima, foram realizadas análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e RMN de ^{11}B no estado sólido, para investigar a ocorrência de espécies contendo boro na superfície da sílica.

DSC é uma técnica de análise térmica utilizada para medir temperaturas e fluxos de calor associados às transições térmicas sofridas por materiais em função do tempo e da temperatura. A Figura 3.2 mostra uma transição para as amostras de sílica gel e ácido bórico próximo à temperatura de 100°C , atribuída à liberação de água adsorvida nessas amostras. A transição existente no ácido bórico em torno de $140\text{-}170^\circ\text{C}$ se deve à fusão do ácido bórico cristalino (YOSHINARI et al., 2003; HARABOR et al., 2014), e a ausência desses picos nas curvas de DSC da sílica modificada confirma que não há ácido bórico residual cristalino nessa amostra.

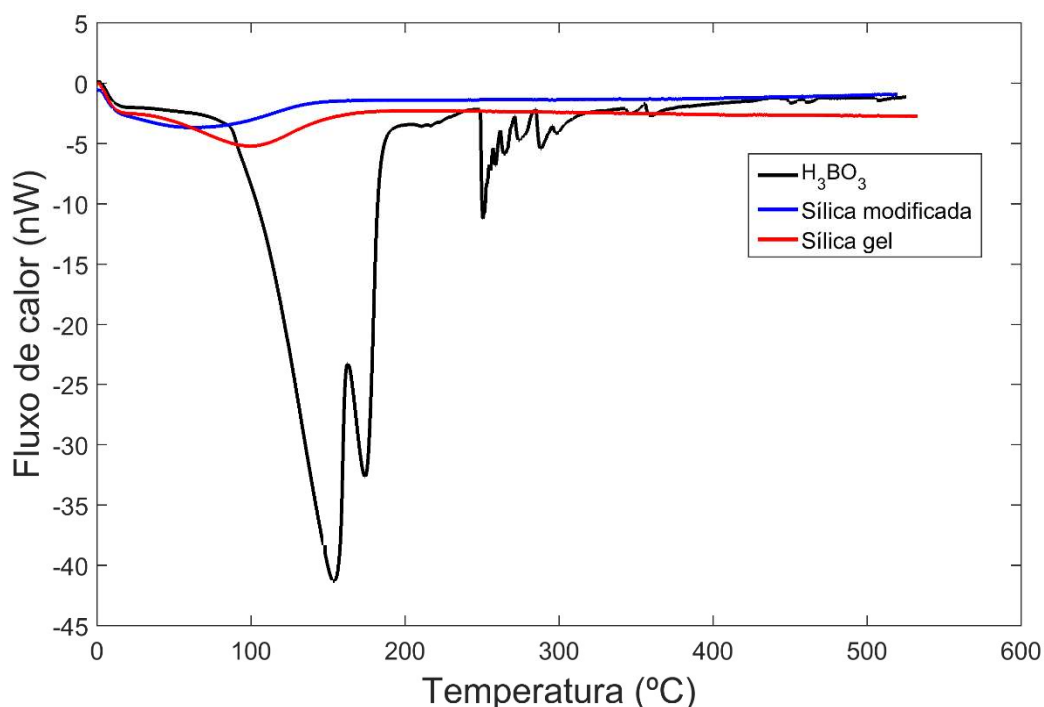


Figura 3.2. Curvas de DSC para as amostras de ácido bórico, sílica modificada e sílica gel.

O núcleo de ^{11}B é bastante sensível para RMN, não esférico, quadrupolar ($\text{spin} = 3/2$) e com 81,17% em abundância natural. Y. Kim e R. J. Kirkpatrick analisaram a superfície da sílica impregnada com boro em diferentes interações. Os autores mostraram que o sinal de RMN devido aos sítios contendo boro trigonal não é bem resolvido, devido a sua estrutura tridimensional assimétrica, diferente do boro tetraédrico, que possui estrutura simétrica. O espectro de RMN de ^{11}B da amostra de sílica modificada mostrado na Figura 3.3 é dominado por um sinal relativamente estreito na região em torno de -1 ppm, o que sugere a presença preferencial de boro em coordenação tetraédrica; já o ombro alargado na região 5-20 ppm indica a existência (em menor quantidade) de sítios contendo boro em coordenação trigonal (Y. KIM; R. J. KIRKPATRICK, 2006). O espectro obtido em condições similares para a amostra de sílica gel (sem boro) não mostra qualquer sinal de RMN detectável, o que confirma que os sinais obtidos para a amostra de sílica modificada são sinais de RMN reais (e não artefatos ou sinais residuais de fundo).

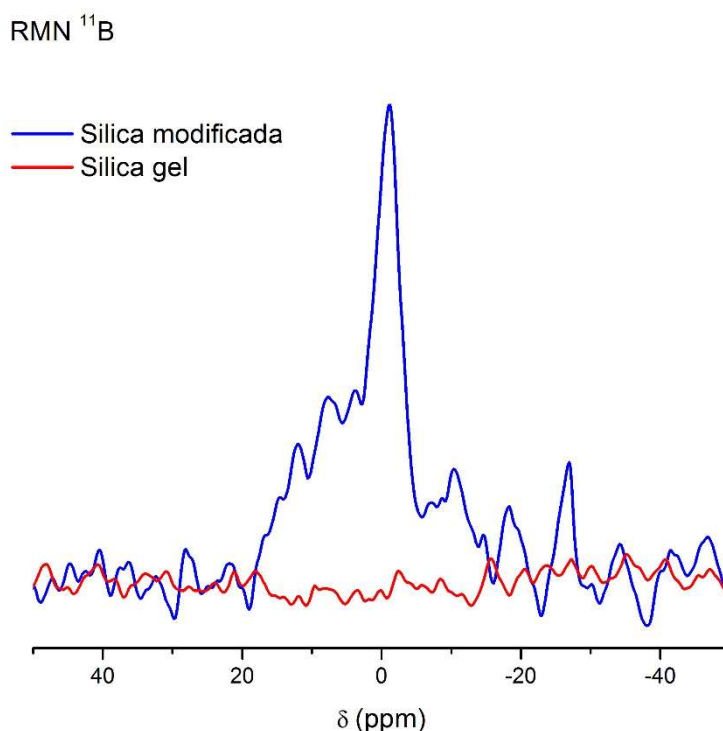


Figura 3.3. Espectro de ¹¹B MAS RMN da sílica modificada e a sílica gel.

Desta maneira, a presença de boro tetraédrico, conforme sugerido por RMN de ¹¹B, sugere a complexação do ácido bórico com grupos silanóis. Os grupos silanóis, agora complexados, tendem a interagir com compostos aromáticos, pois, em nossos experimentos eles ficaram retidos, mas não com heteroaromáticos, pois foram eluídos.

3.4.2. Amostras

Os sete óleos utilizados possuem diferentes densidades e ponto de fluidez, variando de 14,84 a 34,46 °API, e de -21,0 a 6,0 para ponto de fluidez. Dos sete óleos estudados, quatro destes possuem densidade média, variando o ponto de fluidez destes e outras propriedades físico-químicas, conforme Tabela 3.1.

As amostras em estudo possuem diferentes propriedades físico-químicas. Mesmo para amostras com média densidade API (Amostra 1 - 4), estas possuem diferentes ponto de fluidez, variando de 3 (amostra 1) a -12 (amostra 4). A amostra 6 é a mais pesada do grupo, com densidade °API 14,84, enquanto a amostra mais leve é 7, com °API 34,46.

3.4.3. Aplicação de sílica modificada na cromatografia em coluna com óleo cru

A separação inicial das frações foi feita conforme fracionamento SAP, descrito no procedimento experimental.

Tabela 3.1. Resultado das propriedades físico-químicas: Média e desvio padrão (entre parênteses).

Amostra ID	API gravidade *	Ponto de Fluidez (°C)**	Sílica gel			Sílica gel modificada		
			Saturados (wt%) (%desvpad)	Aromáticos (wt%) (%desvpad)	Polares (wt%) (%desvpad)	Saturados (wt%) (%desvpad)	Aromáticos (wt%) (%desvpad)	Polares (wt%) (%desvpad)
1	25,63	3	63,2 (1,1)	24,5 (1,8)	12,3 (0,7)	66,4 (0,1)	22,7 (0,4)	10,8 (0,4)
2	27,47	6	60,9 (3,8)	25,9 (2,2)	13,2 (2)	73,6 (1,4)	17,3 (1,3)	9 (1)
3	26,54	3	59,8 (1,9)	29 (1,6)	11,3 (0,3)	67,9 (0,9)	22,2 (1)	9,9 (1,2)
4	27,88	-12	65,1 (2,8)	25,7 (0,8)	9,2 (3,5)	75,4 (0,6)	20,3 (1,1)	4,3 (0,5)
5	14,84	-9	58,2 (1,2)	32,2 (0,8)	9,5 (0,8)	67,7 (1)	26,8 (0,6)	5,6 (1,6)
6	34,46	6	78 (1,6)	14,1 (1,1)	7,9 (0,7)	105,3 (8,2)	0,5 (0,7)	-5,8 (7,5)
7	27,36	-15	64,3 (2,1)	24,3 (2,2)	11,4 (0,1)	20,4 (2,9)	28,2 (2,3)	51,5 (0,6)

* ASTM D1250

** ASTM D5853

A repetitividade do método se mostrou adequada para óleos com densidade média, onde houve baixo desvio padrão, conforme Tabela 3.1. Se comparado com o fracionamento convencional, a separação com modificação da sílica gel por adição de ácido bórico proporcionou uma maior recuperação para a fração dos compostos saturados (eluídos com hexano), menor recuperação para fração dos aromáticos (eluídos com Hex/DCM 9:1), e da fração eluída com metanol.

Na Figura 3.4, observa-se que o método com sílica gel modificada obteve maiores valores percentuais da fração de saturados (Figura 3.4 (a)), com maiores retenções de hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA's) (Figura 3.4 (b)) que porventura eluem na fração extraída com hexano, e menores valores de aromáticos e polares (Figura 3.4 (b) e (c), respectivamente), mostrando que a sílica modificada tem maiores interações com esses hidrocarbonetos poliaromáticos. O menor valor de

recuperação do teor de aromáticos indica que a sílica gel modificada reteve parte destes hidrocarbonetos. A Amostra 7 possui densidade 34,46 °API, a mais leve do grupo, também se mostrou anômala para a recuperação na fração dos polares com sílica modificada. Sua recuperação mostrou-se negativa, indicando que não houve extração dos compostos polares, com possível adsorção completa de seus compostos em sílica modificada.

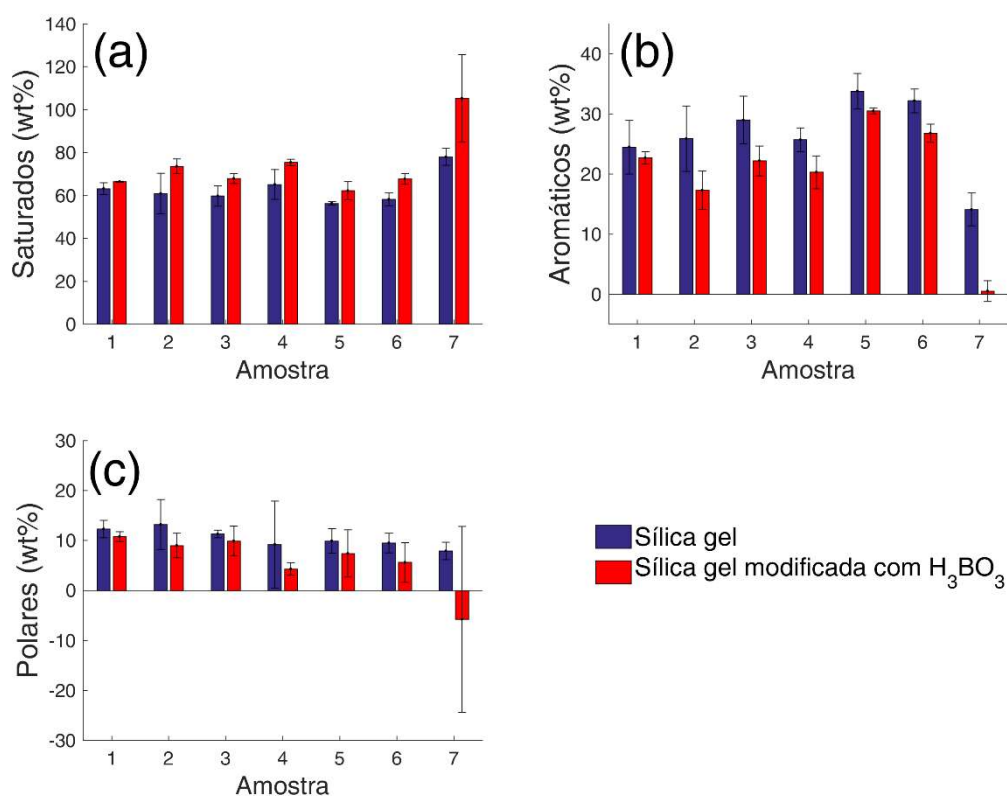


Figura 3.4. Teores de saturados, aromáticos e polares das sete amostras de petróleos cromatografados em sílica gel e sílica gel modificada com ácido bórico.

3.4.4. *Análise cromatográfica bidimensional abrangente (GCxGC-MS) das frações saturadas e aromáticas obtida com a modificação de sílica gel*

Com o objetivo de verificar a ausência de compostos aromáticos não nitrogenados, concluindo pela sua retenção na fase estacionária (sílica gel modificada com ácido bórico), a fração de compostos saturados (eluídos com

hexano) foi injetada no cromatógrafo gasoso bidimensional abrangente (CGxCG-EMq).

Conforme Figura 3.5, os compostos eluídos foram majoritariamente da fração dos saturados, não sendo observada a presença significativa de compostos aromáticos não nitrogenados. Algumas frações leves de HPA's podem eluir junto com a fração dos saturados, como mostra na Figura 3.5, na região destacada de compostos aromáticos. Também foi analisado o cromatograma de íons extraídos da fração dos saturados com alguns íons selecionados (m/z 167, 181, 195, 209, 223, 237, 231, 245, 259) característicos de compostos nitrogenados aromáticos (carbazol, metil-carbazol, dimetil-carbazol, trimetil-carbazol, tetrametil-carbazol, pentametil-carbazol, difenil-piridina ou quinolina, metil-difenil-piridina ou dimetil-quinolina, ditoluil-piridina ou acridina, respectivamente). Os componentes heteroaromáticos nitrogenados não foram retidos na fração dos compostos aromáticos, Figura 3.5, mostrando-se promissor o resultado, pois não houve presença destes em quantidade significativa.

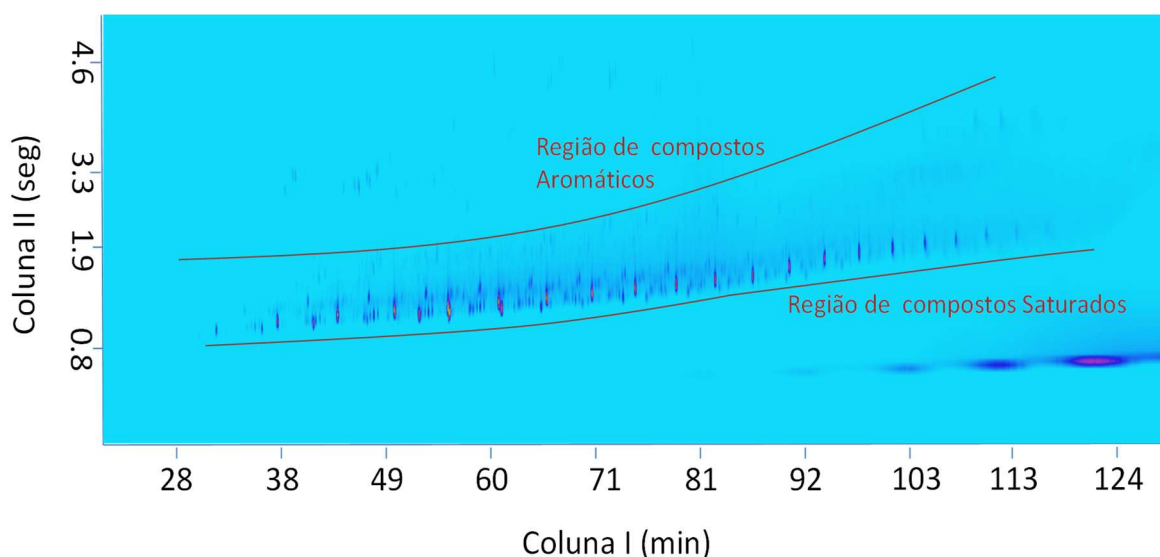


Figura 3.5. Cromatograma de íons totais CGxCG-EMq da fração dos compostos saturados da Amostra 1.

Considerando que a recuperação dos compostos aromáticos e heteroaromáticos foram menores utilizando a sílica gel modificada com ácido bórico

(Tabela 3.1), podemos inferir que houve deslocamento dos compostos heteroaromáticos da fração dos polares para a fração aromática, conforme analitos encontrados na Figura 3.6. Os compostos eluídos na fração dos aromáticos vistos por CGxCG-EMq são predominantemente oriundos da fração das resinas, pertencentes a fração de compostos polares.

A análise das frações aromáticas por CGxCG-EMq sugere, para a técnica SAP, uma maior interação entre a sílica gel modificada com ácido bórico e os compostos hidrocarbonetos aromáticos. Houve pouca retenção entre a sílica gel modificada e os compostos nitrogenados, conforme Figura 3.6.

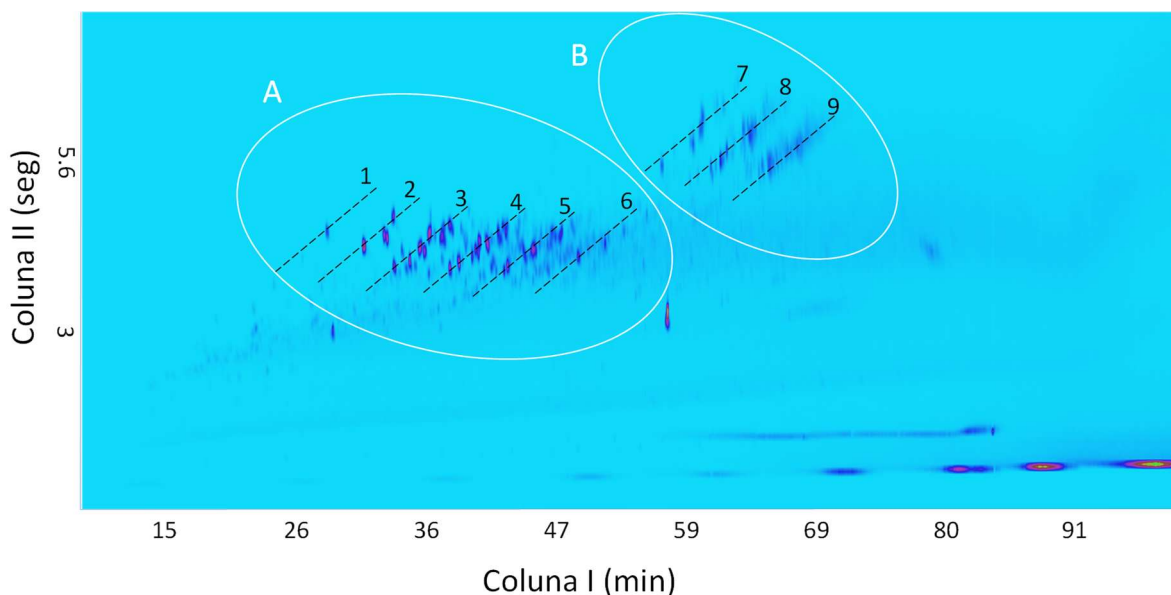


Figura 3.6. Cromatograma de íons totais CGxCG-EMq da fração dos compostos aromáticos da Amostra 1. **A:** Classes dos carbazóis. 1. Carbazol. 2. Metil-carbazol (isômeros). 3. Dimetil-carbazol (isômeros). 4. Trimetil-carbazol (isômeros). 5. Tetrametil-carbazol (isômeros). 6. Pentametil-carbazol (isômeros). **B.** Classe das piridinas. 7. Difenil-piridina ou quinolina. 8. Metil-difenil-piridina ou dimetil-quinolina. 9. Di-toluil-piridina ou acridina.

Devido à baixa concentração dos compostos nitrogenados heteroaromáticos em óleo cru, sem a separação adequada haveria forte interferência dos HPA's que estão em maior concentração, já bem difundido na literatura (SPEIGHT, 2004). A caracterização química desses compostos está resumida na Tabela 3.2. Para as Amostras 1-4, petróleos medianos, houve maior quantidade dos componentes

nitrogenados comparados às Amostras 5-7, Figura 3.7. Os indóis e os carbazóis são considerados como grupos não-básicos, pois os elétrons não ligantes do nitrogênio participam da aromaticidade do sistema aromático. Piridina, quinolina e acridina são consideradas bases fracas. As classes Tetrametil-carbazol e a Pentametil-carbazol estão presentes em maior porcentagem em quase todas as amostras. As Amostras 3 e 4 apresentaram maior quantidade de nitrogenados e ambas amostras são petróleos de densidade média. Os óleos pesados (Amostras 5 e 6, 16,86 e 14,84 °API, respectivamente) apresentaram baixa quantidade dos mesmos compostos, assim como para o óleo mais leve (Amostra 7, 34,46 °API). A Figura 3.8 mostra a fração aromática por sílica modificada utilizando a técnica CGxGC-EMq onde foi observado eluição majoritária dos compostos nitrogenados. As linhas pontilhadas mostram as classes encontradas e seus isômeros, descrito na legenda da Figura 3.6.

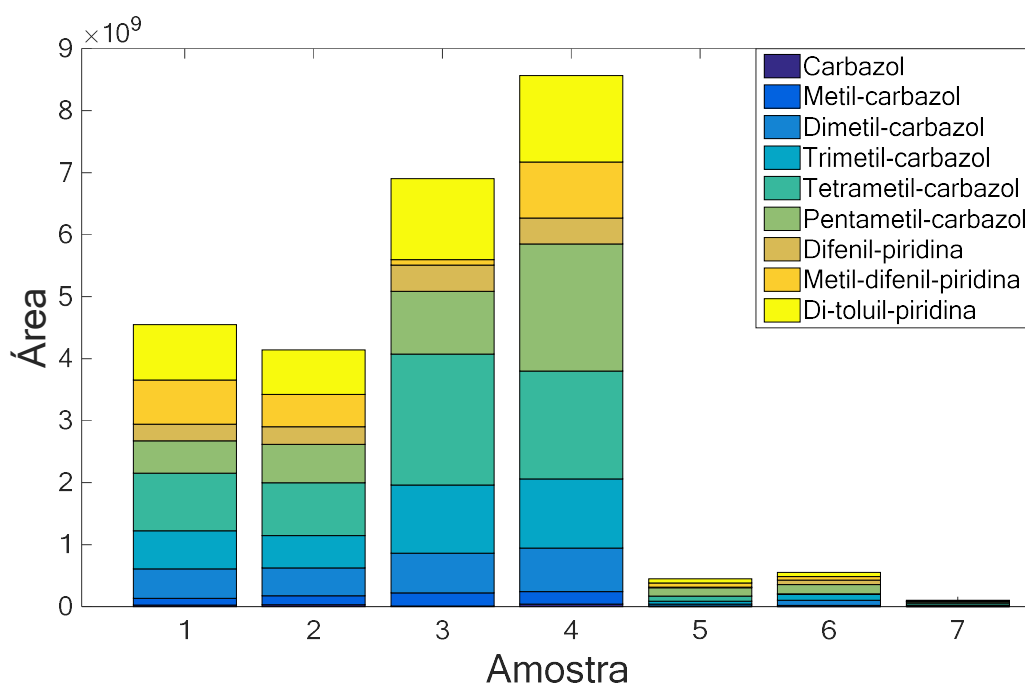


Figura 3.7. Distribuição de classes de componentes nitrogenados dos petróleos utilizando sílica gel modificada com ácido bórico.

As Figuras 3.8 (A-G) mostram os cromatogramas das sete amostras analisadas por CGxCG-EMq. Para as amostras 1-4 e 7, houve grande retenção dos HPA's na coluna com sílica modificada, e a pouca presença destes no cromatograma pode ser visualizada entre os tempos 15-36 minutos para a primeira coluna, e 3

segundos, para a segunda coluna. Para as Amostras 5 e 6, as mais pesadas do grupo, com densidade 16,86 e 14,84, respectivamente, houve maior presença de HPA's no cromatograma, no mesmo tempo de retenção indicado para as amostras 1-4 e 7. Devido a estas amostras serem biodegradadas, elas possuem maior quantidade de compostos aromáticos, podendo também serem visualizados na Figura 3.4 (b), onde se comparados as demais amostras, as amostras 5 e 6 possuem maior quantidade de compostos aromáticos. Os compostos encontrados na Figura 3.8 estão descritos na Tabela 3.2, e foi utilizada a biblioteca NIST para comparação do espectro de massas. As classes mais intensas são as classes dos carbazóis, listados de 1-6 na referida figura, enquanto as menos intensas são as 7-9, também menos volátil, atribuídas às piridinas, acridinas e quinolinas.

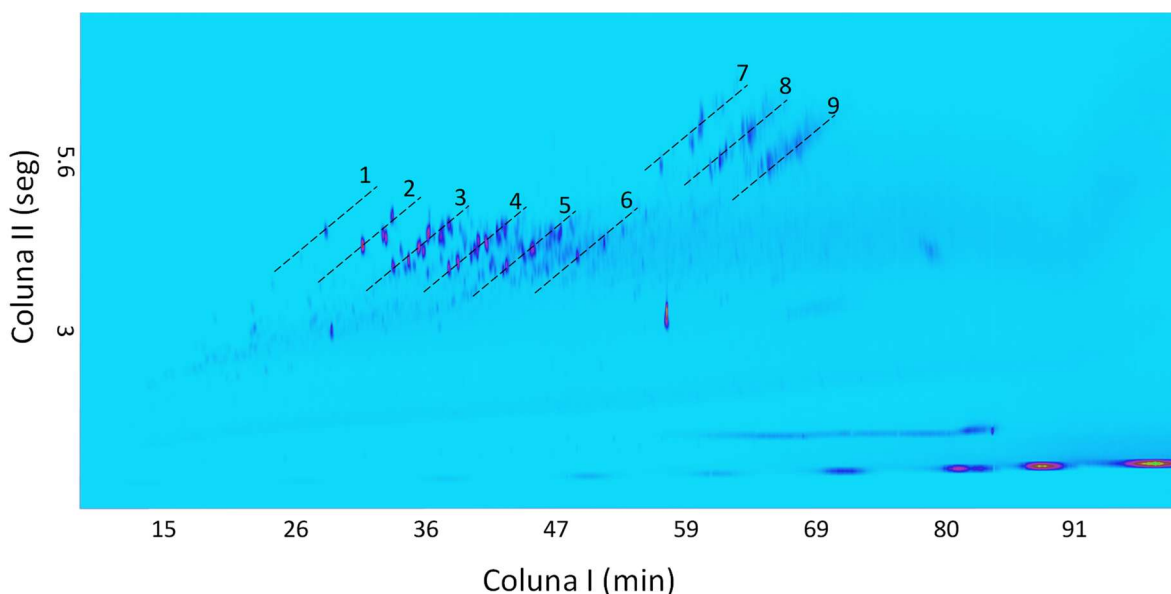


Figura 3.8-A. Cromatogramas das Frações aromáticas obtidas por sílica gel modificada da Amostra 1 por CGxCG-EMq.

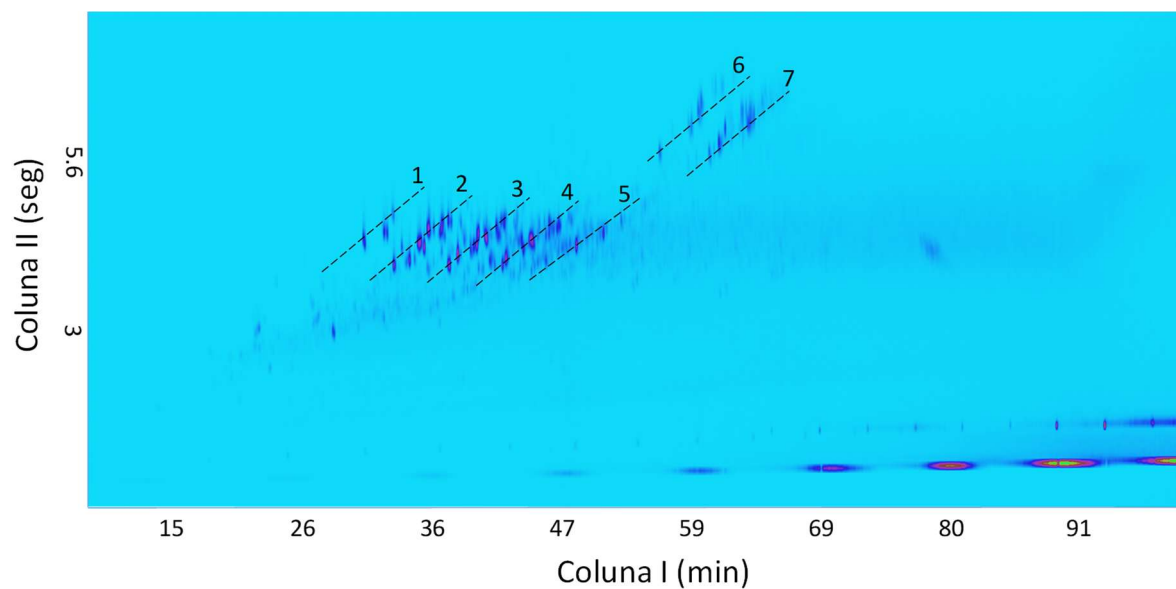


Figura 3.8-B. Cromatogramas das Frações aromáticas obtidas por sílica gel modificada da Amostra 2 por CGxCG-EMq.

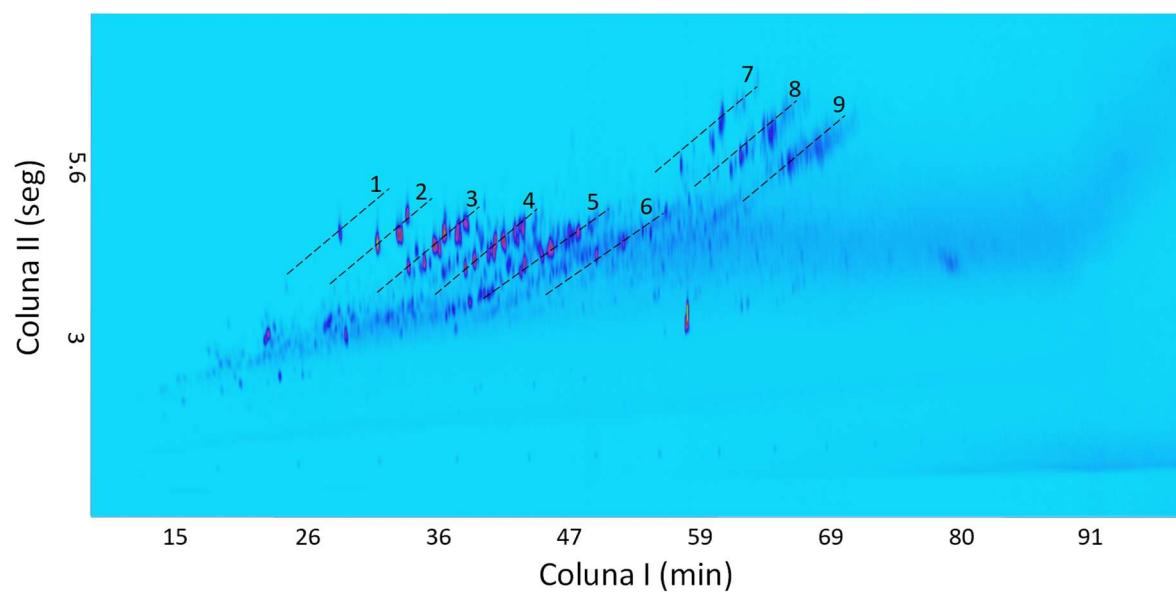


Figura 3.8-C. Cromatogramas das Frações aromáticas obtidas por sílica gel modificada da Amostra 3 por CGxCG-EMq.

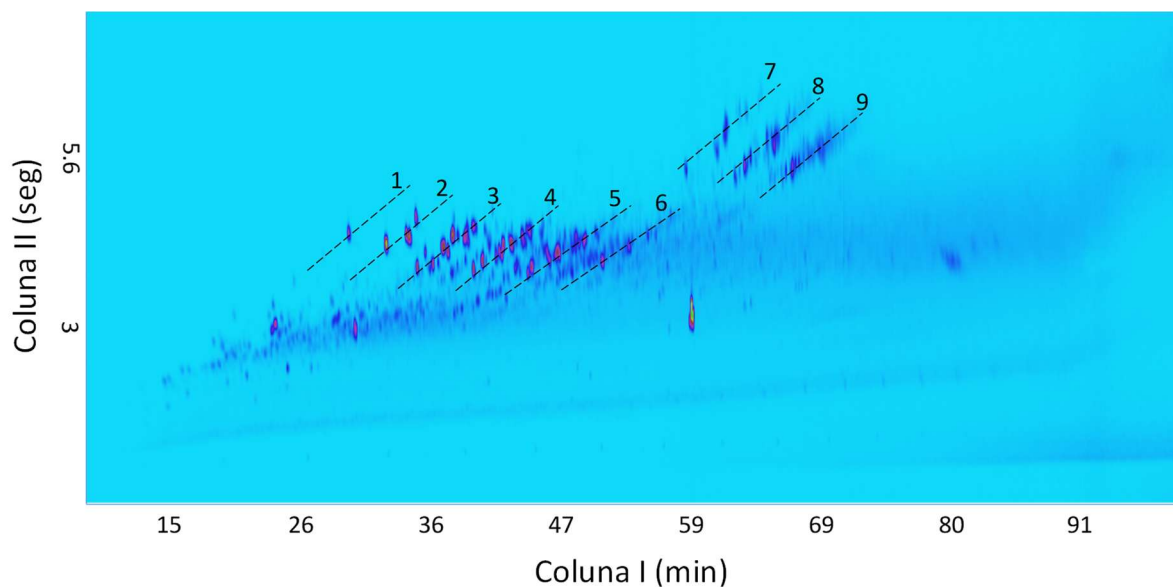


Figura 3.8-D. Cromatogramas das Frações aromáticas obtidas por sílica gel modificada da Amostra 4 por CGxCG-EMq.

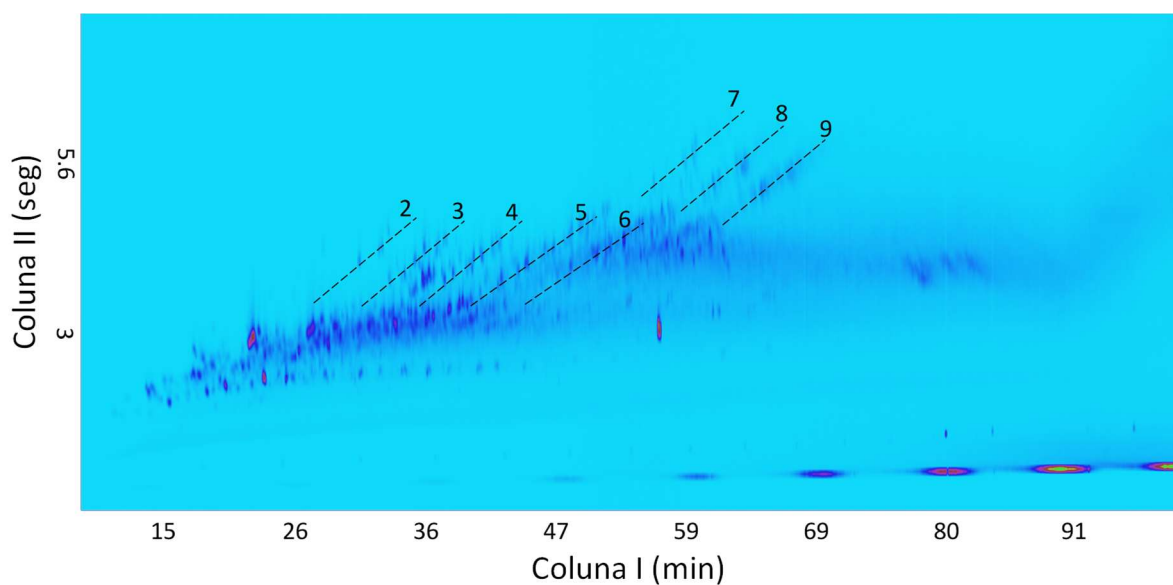


Figura 3.8-E. Cromatogramas das Frações aromáticas obtidas por sílica gel modificada da Amostra 5 por CGxCG-EMq.

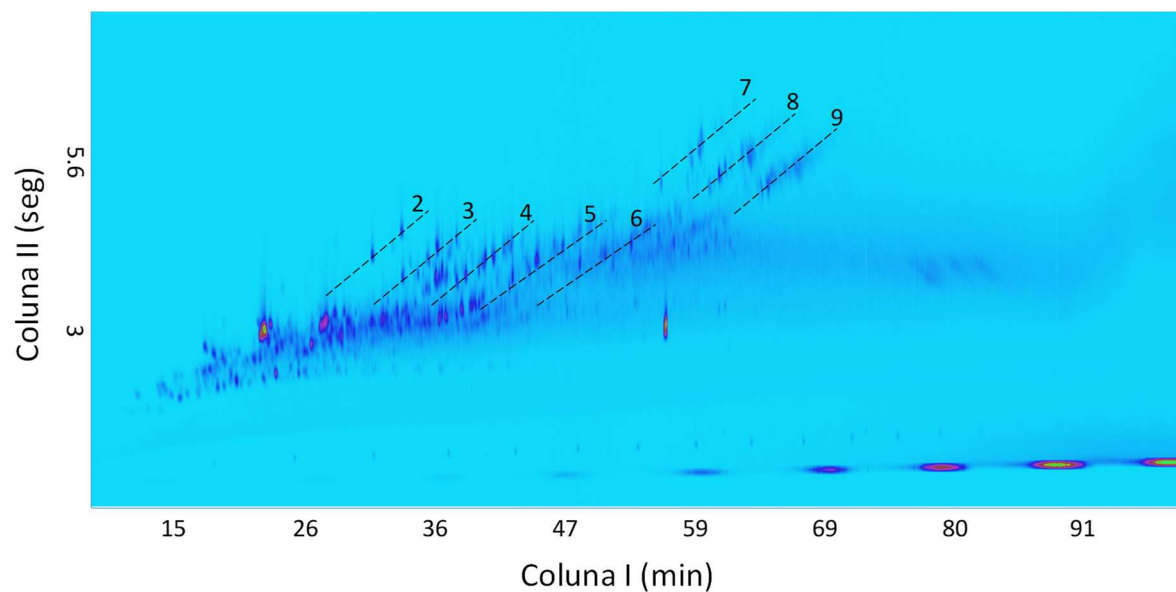


Figura 3.8-F. Cromatogramas das Frações aromáticas obtidas por sílica gel modificada da Amostra 6 por CGxCG-EMq.

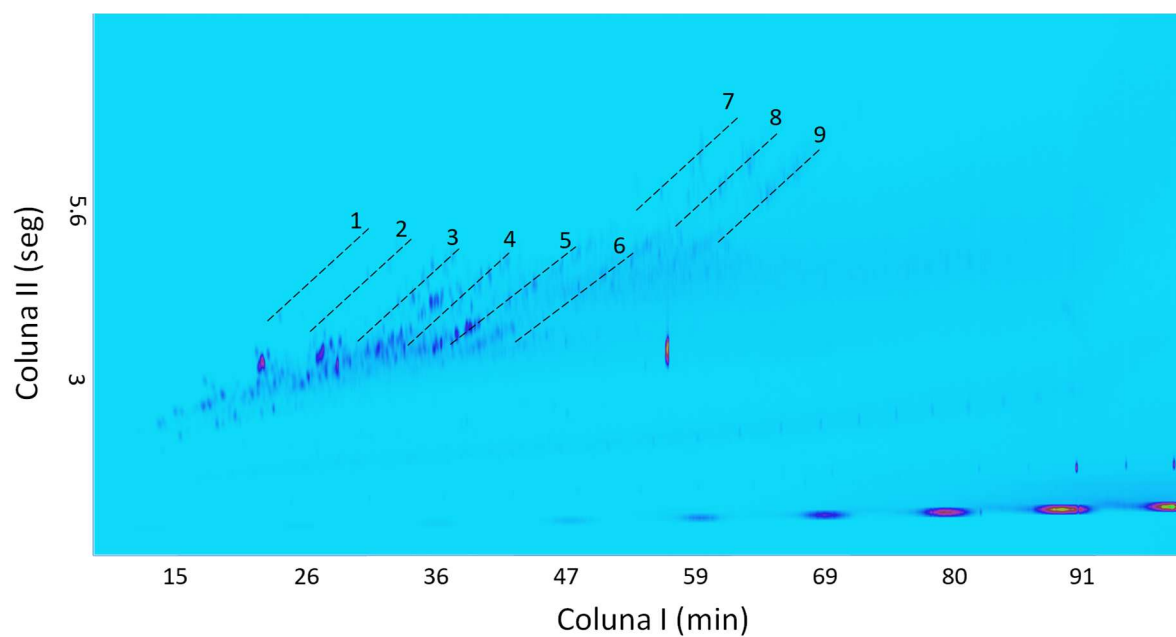


Figura 3.8-G. Cromatogramas das Frações aromáticas obtidas por sílica gel modificada da Amostra 7 por CGxCG-EMq.

Tabela 3.2. Caracterização dos compostos encontrados.

Compostos	Fórmula Empírica	Classe	DBE
Carbazol	C ₁₂ H ₉ N	Base extremamente fraca	9
4-Metil-carbazol	C ₁₃ H ₁₁ N	Base extremamente fraca	9
1,8-Dimetil-carbazol	C ₁₄ H ₁₃ N	Base extremamente fraca	9
2,4,6-Trimetil-carbazol	C ₁₅ H ₁₅ N	Base extremamente fraca	9
2,4,6,8-Tetrametil-carbazol	C ₁₆ H ₁₇ N	Base extremamente fraca	9
1,4,5,8,9-Pentametil-carbazol	C ₁₇ H ₁₉ N	Neutro	9
2,6-Difenil-piridina	C ₁₇ H ₁₃ N	Base fraca	12
2,6-Dimetil-11-indeno-quinolina	C ₁₈ H ₁₅ N	Base fraca	13
2-Metil-4,6-difenil-piridina	C ₁₈ H ₁₅ N	Base fraca	12
2,6-Ditoluil-piridina	C ₁₉ H ₁₇ N	Base fraca	12
1,2,3,4-Tetrahidro-5-fenil-acridina	C ₁₉ H ₁₇ N	Base fraca	13

3.4.5. *Análise por FT-ICR MS das frações aromáticas obtidas com a sílica gel modificada*

Também foi utilizada a técnica FT-ICR MS para a caracterização dos sete óleos quanto à presença de compostos nitrogenados na fração de aromáticos do petróleo obtidos pela técnica SAP em sílica gel modificada. O motivo para tal análise foi o fato de que a técnica CGxCG-EMq possui limitação para moléculas com razões m/z acima de 600, devido à baixa volatilidade delas. Os compostos incluídos no mesmo círculo em branco na Figura 3.6 têm a mesma estrutura heterocíclica central, como verificado por espectroscopia de massas por impacto de elétrons acoplada ao GCxGC, mas diferem em isômeros estruturais ou têm um número diferente de grupos alquílicos em cadeia lateral ($n\text{CH}_2$).

As Figuras 3.9 (A-G), 3.10 (A-F), 3.11 (A-G) e 3.12 (A-G) mostram os espectros adquiridos por FT-ICR-MS nas fontes ESI(+), APPI(+), ESI(-) e APPI(-), respectivamente, da fração aromática dos óleos estudados. As amostras ionizadas por ESI(+), as figuras 3.9 (A-G), de acordo com o gráfico de equivalente de ligação dupla (DBE) x intensidade relativa das espécies, formaram espécies iônicas

protonadas $[M + H]^+$ do tipo $N[H]$ para amostras 1-7, ou seja, compostos nitrogenados. Altos valores de DBE ($DBE > 14$) indicam presença de núcleos aromáticos e naftênicos, não sendo possível sua volatilização e detecção por CGxCG-EMq, podendo ser atribuídos às frações das resinas e dos asfaltenos.

Três espécies de classes incluindo $N[H]$, $NS[H]$ e $N_3O_2S[H]$ foram detectadas por ESI(+). Compostos de menor polaridade como os tiofenos, furanos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, são mais facilmente ionizados pela fonte APPI quando comparados a fonte ESI. Além disso, a fonte APPI pode distinguir compostos piridínicos de espécies de nitrogênio pirrólico (espécies básicas e neutras) em um único íon positivo no espectro de massa, enquanto a ionização por electrospray requer a aquisição de espectros de massas de íons positivos e negativos (PURCELL et al, 2007).

De acordo com a Figura 3.9, para as espécies da classe $N[H]$, os compostos mais abundantes têm um valor DBE de 9–11, provavelmente com dois a três anéis aromáticos. Sugere-se a tais compostos as atribuições de difenil-, ditoluilpiridinas, metildifenilpiridinas ou a classe das quinolinas, as quais são todas bases fracas passíveis de protonação e foram demonstradas existir nos petróleos quando avaliados por cromatografia gasosa bidimensional abrangente (Figura 3.6). Também há presença de compostos com altos valores de DBE, acima de 13, indicando presença de compostos nitrogenados aromáticos heterocíclicos pertencentes à fração das resinas e asfaltenos, não identificados por CGxCG-EMq devido a sua baixa volatilidade.

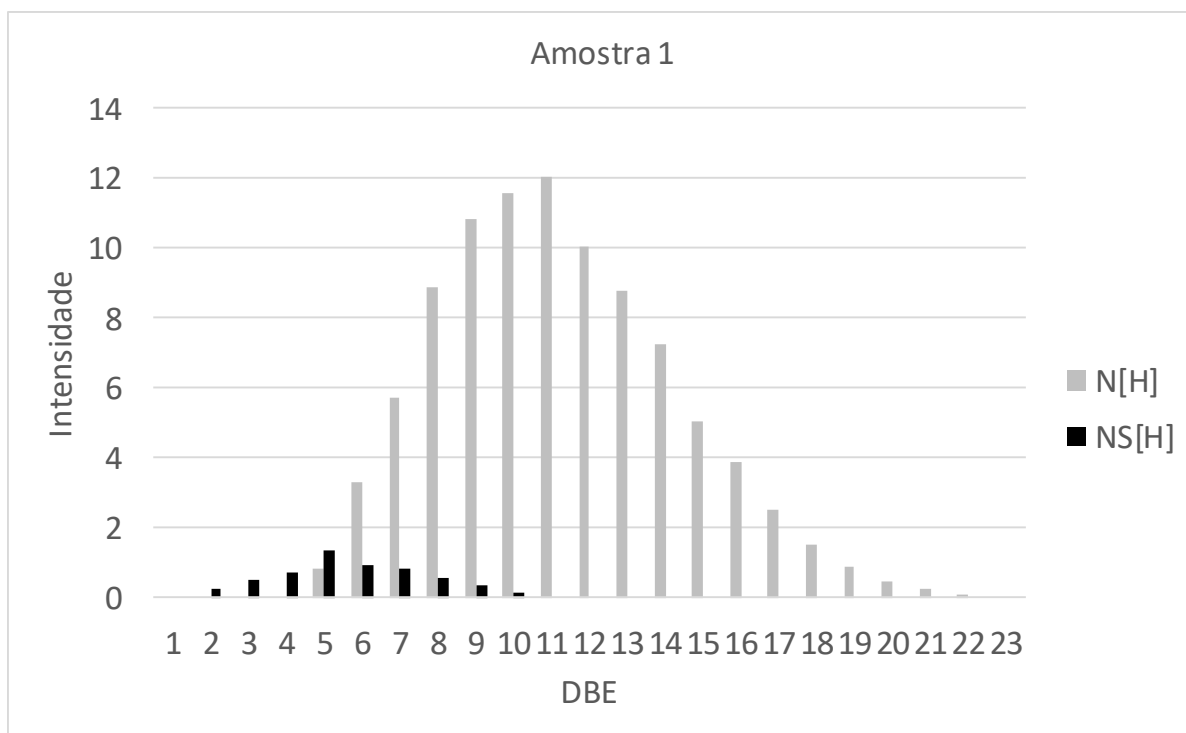


Figura 3.9-A. Fração aromática da Amostra 1 em modo ESI(+)FT-ICR MS.

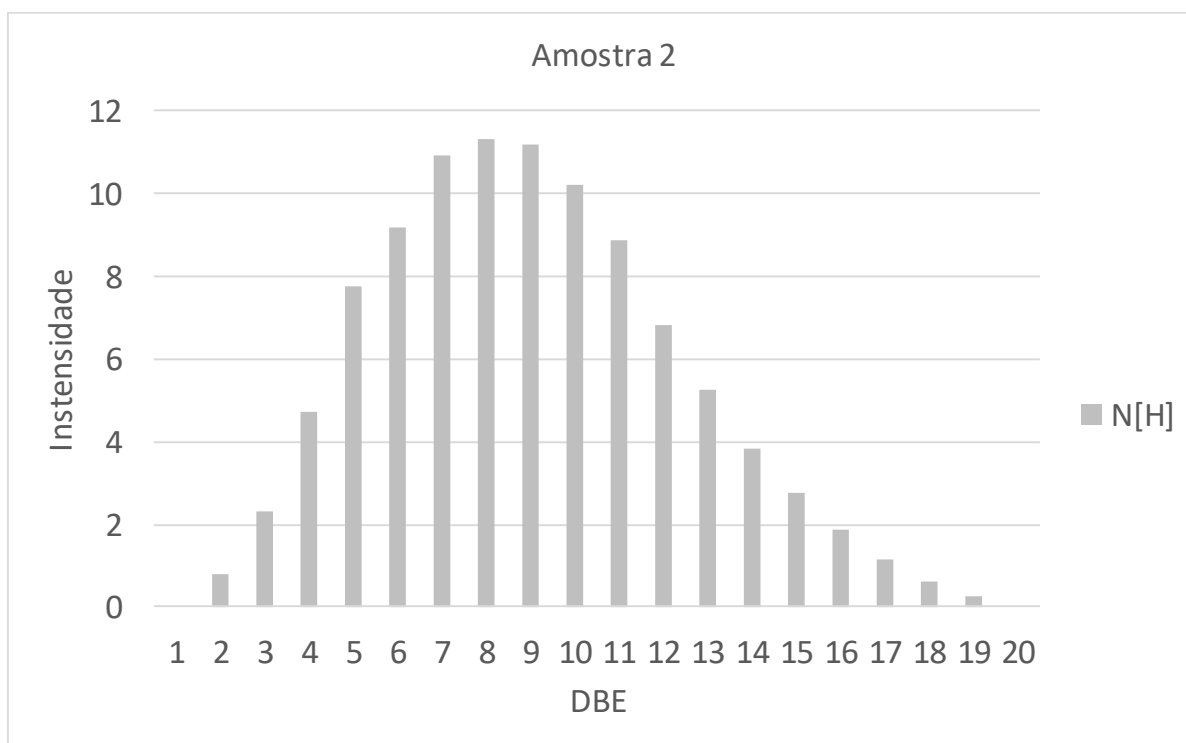


Figura 3.9-B. Fração aromática da Amostra 2 em modo ESI(+)FT-ICR MS.

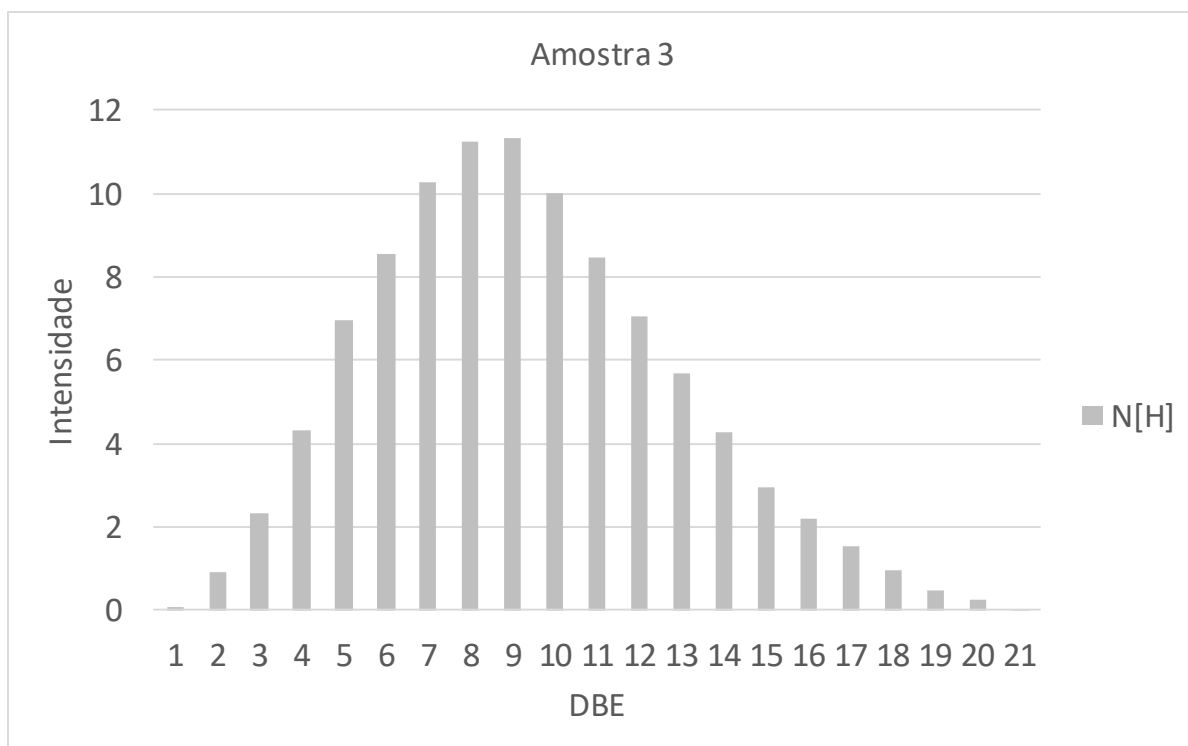


Figura 3.9-C. Fração aromática da Amostra 3 em modo ESI(+)FT-ICR MS.

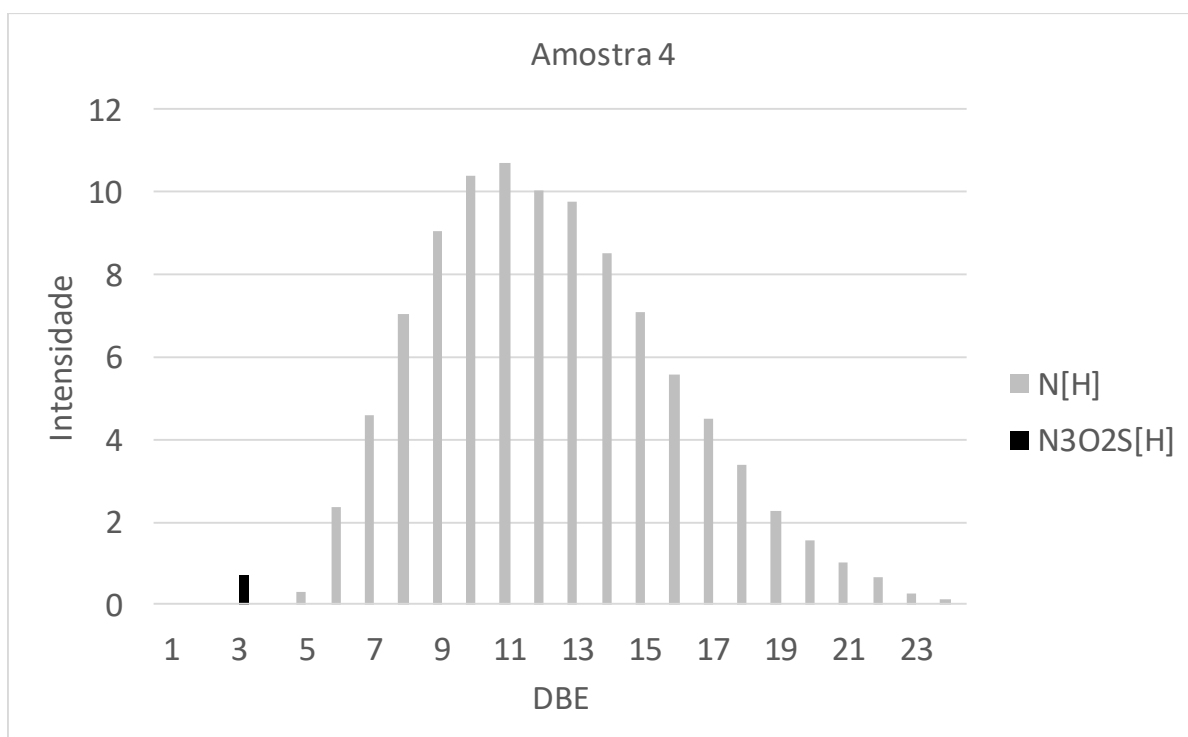


Figura 3.9-D. Fração aromática da Amostra 4 em modo ESI(+)FT-ICR MS.

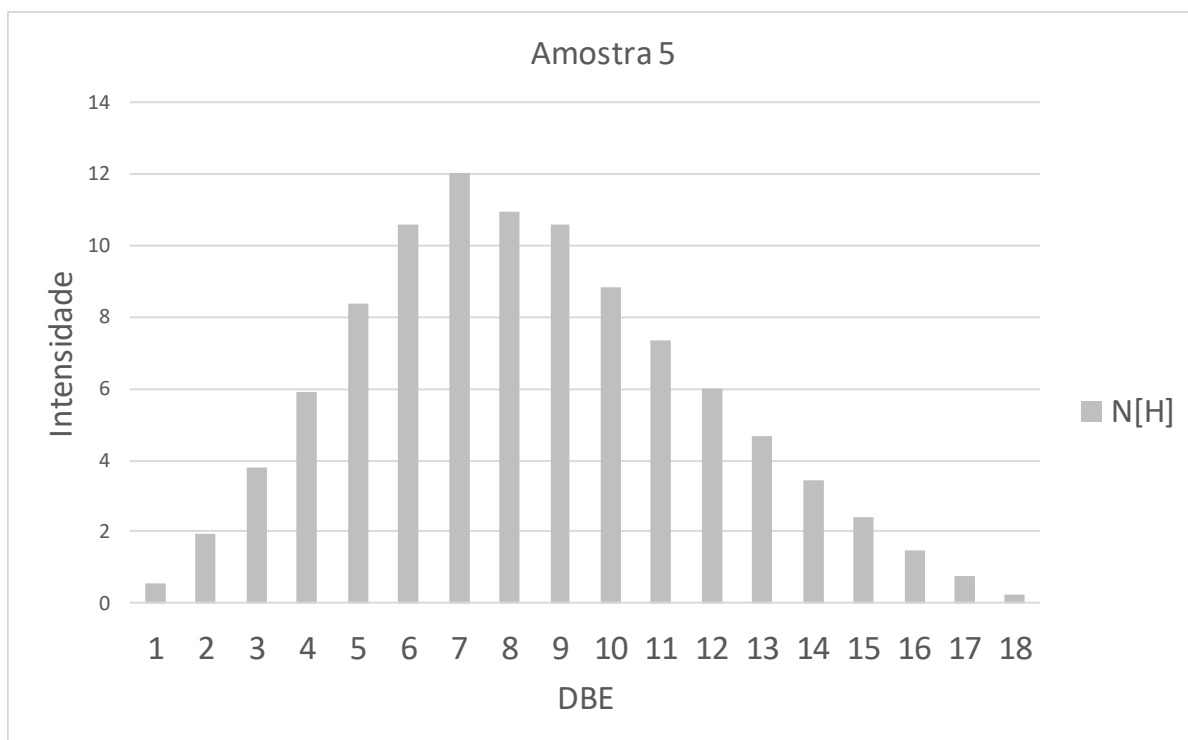


Figura 3.9-E. Fração aromática da Amostra 5 em modo ESI(+)FT-ICR MS.

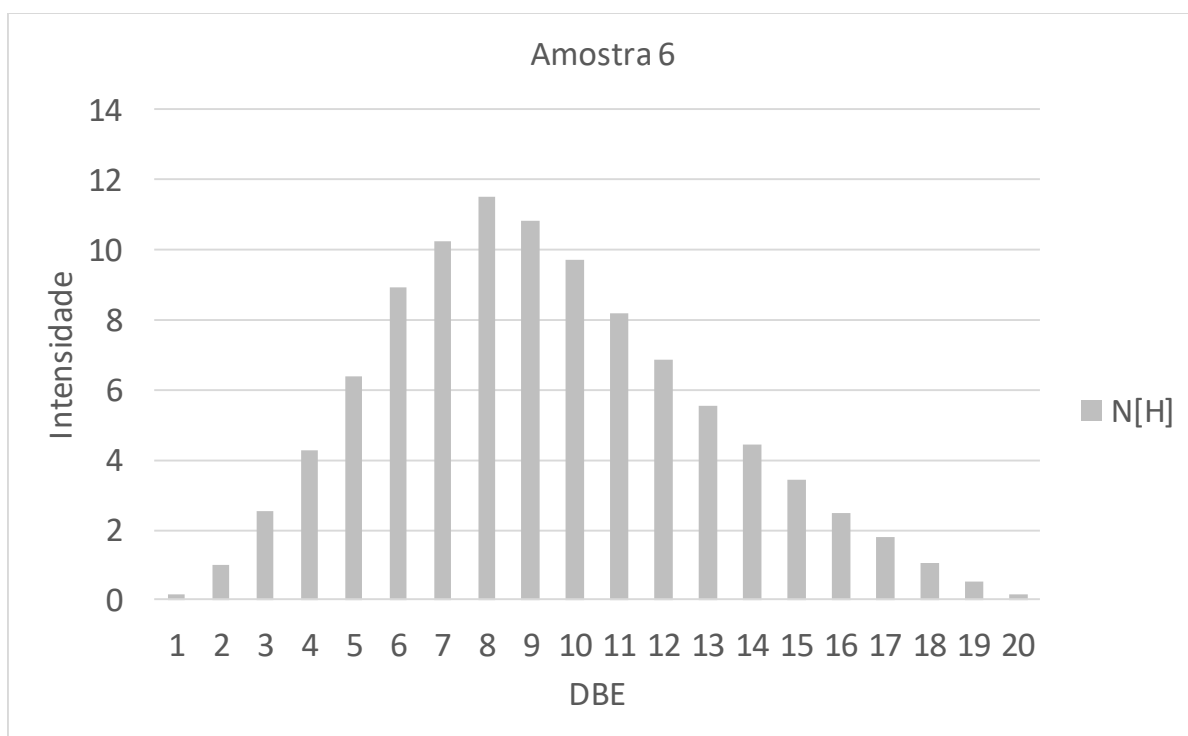


Figura 3.9-F. Fração aromática da Amostra 6 em modo ESI(+)FT-ICR MS.

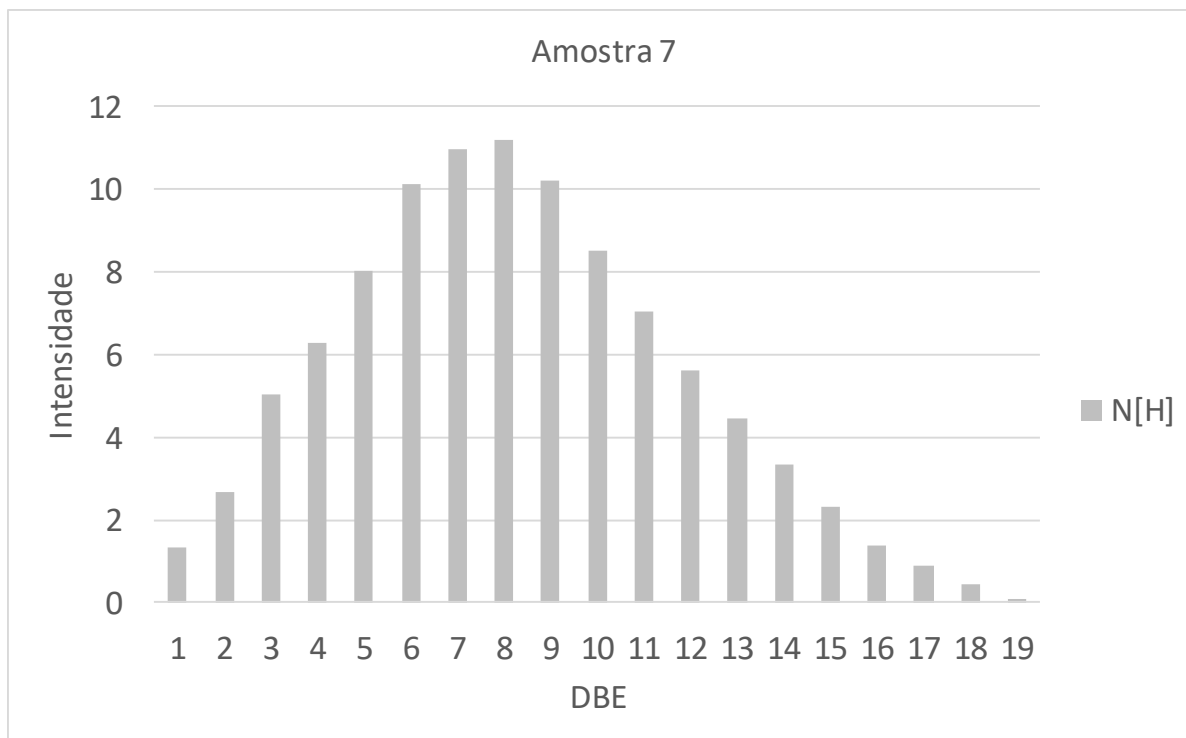


Figura 3.9-G. Fração aromática da Amostra 7 em modo ESI(+)FT-ICR MS.

Segundo Ghislain et al., a APPI é conhecida por ser mais sensível a compostos não polares e especialmente a HPA's em comparação com APCI e ESI. Além disso, melhor sensibilidade é frequentemente obtida pelo uso de dopantes.

As distribuições de classes observadas a partir dos espectros APPI(+)FT-ICR MS são mostradas nas figuras 3.10 (A-F), onde foi possível identificar dois tipos de ionização, compostos protonados ($[M+H]^+$) ou por transferência de elétrons ($[M]^{+\bullet}$). Houve formação de hidrocarbonetos aromáticos, NO_2S e N, protonados e íons moleculares ($[M]^{+\bullet}$), com altos valores de DBE, indicando que estes hidrocarbonetos são poliaromáticos, assim como a formação de compostos nitrogenados protonados ou íons moleculares deles ($[M]^{+\bullet}$), também indicando que estes são oriundos de frações poliaromáticas. Baixos valores de DBE observados podem ser atribuídos a compostos com baixa massa molar, tanto da fração contendo nitrogenados quanto da fração contendo HC.

De acordo com Pudenzi e Eberlin (2016), compostos carbazólicos, devido sua basicidade fraca, podem ser ionizados por APPI, tanto nos modos (+) e (-). A presença de hidrocarbonetos poliaromáticos com alto valor de DBE indica que estes

são oriundos das frações das resinas e dos asfaltenos, e não podem ser visualizadas por CGxCG-EMq devido sua baixa volatilidade. Não houve aquisição da Amostra 7 pelo modo APPI(+)-FT-ICR MS.

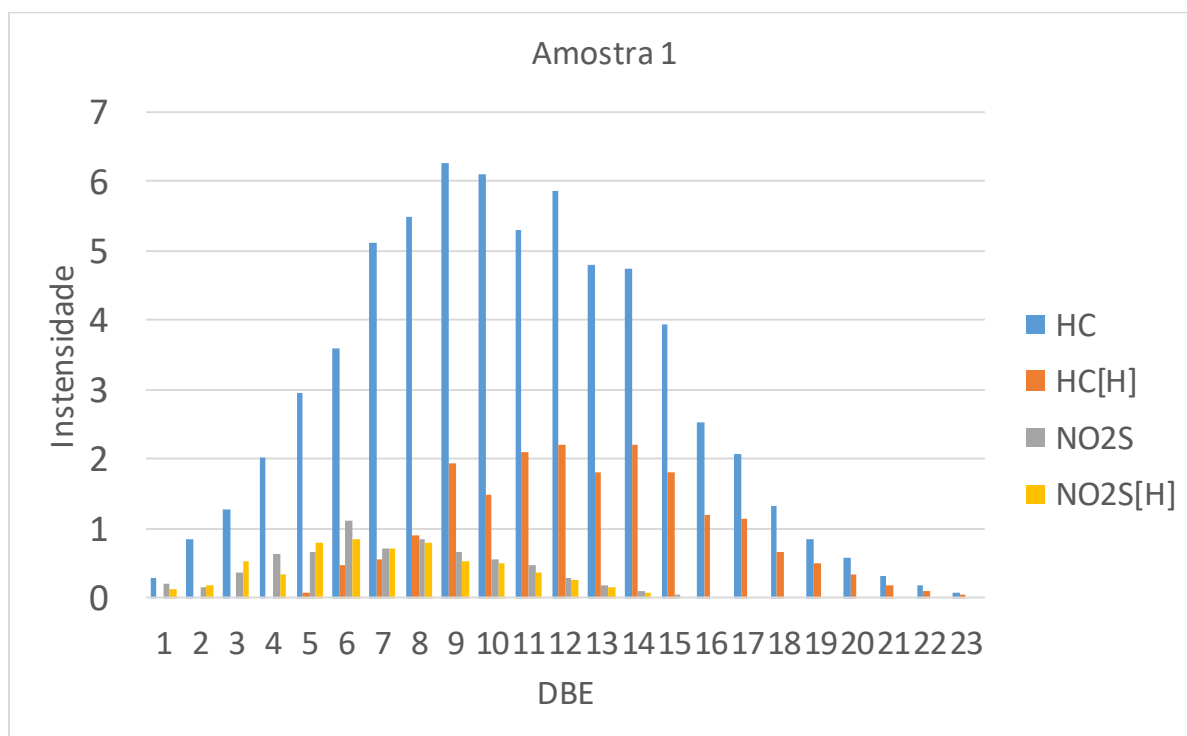


Figura 3.10-A. Fração aromática da Amostra 1 em modo APPI(+)-FT-ICR MS.

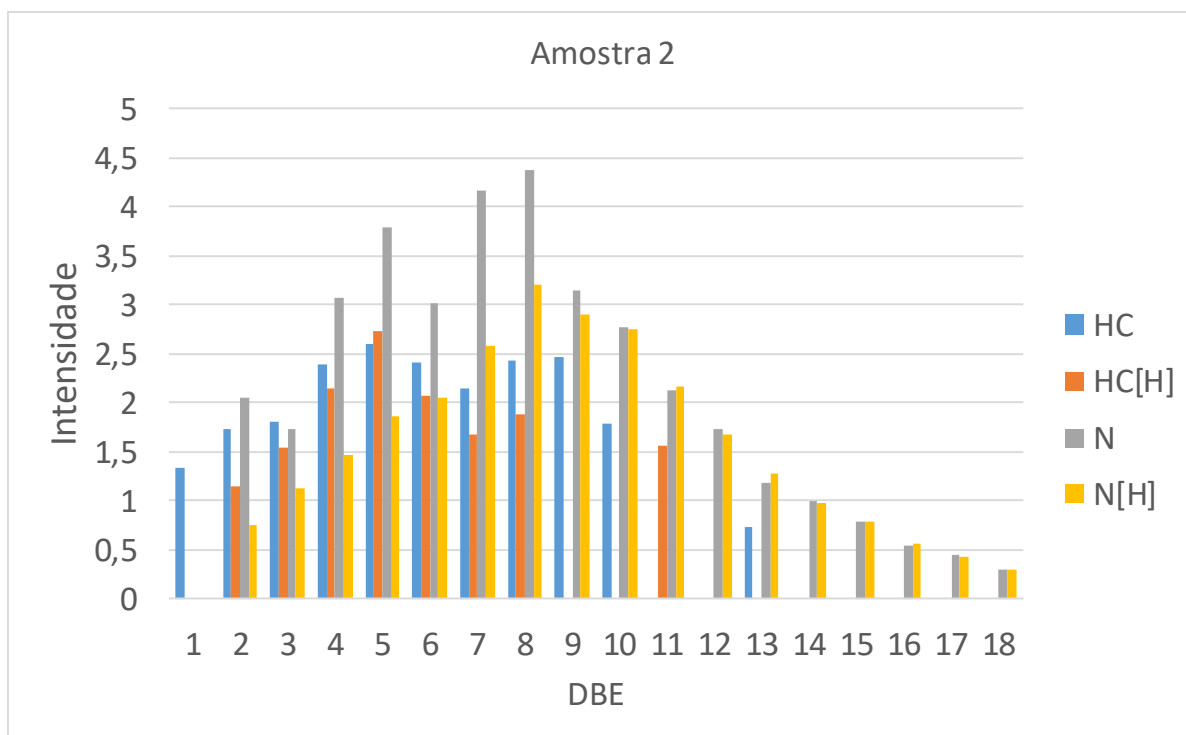


Figura 3.10-B. Fração aromática da Amostra 2 em modo APPI(+)-FT-ICR MS.

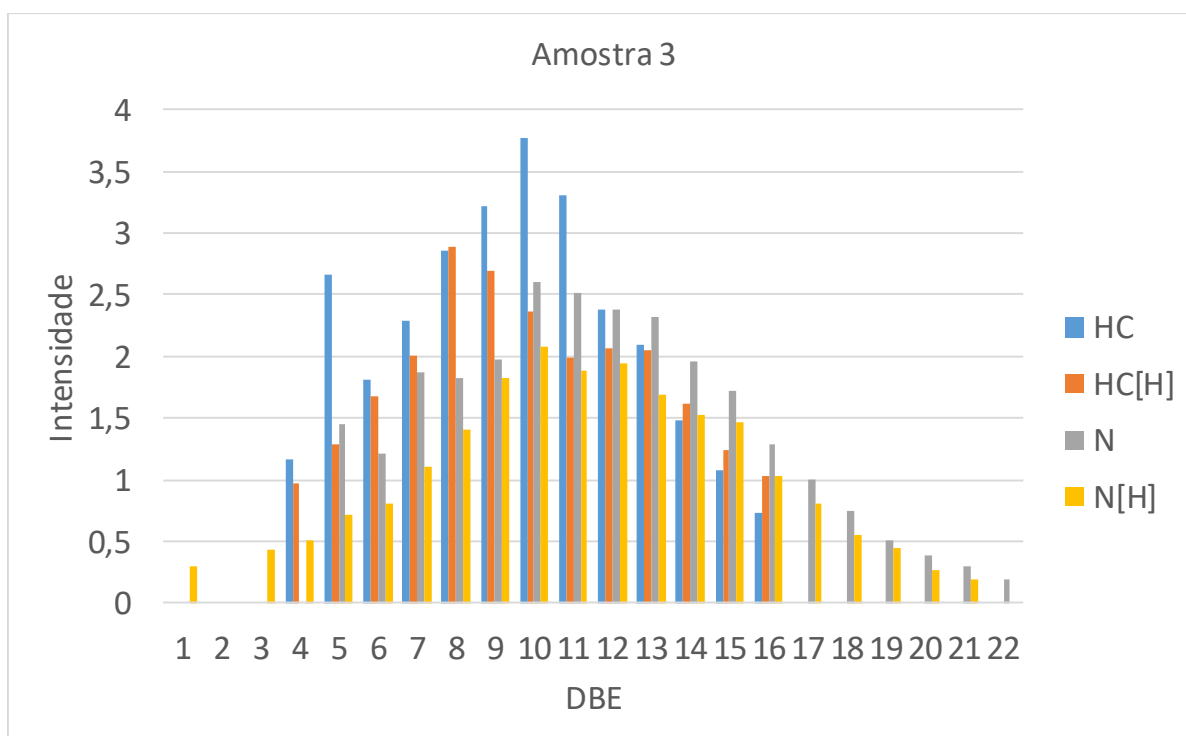


Figura 3.10-C. Fração aromática da Amostra 3 em modo APPI(+)-FT-ICR MS.

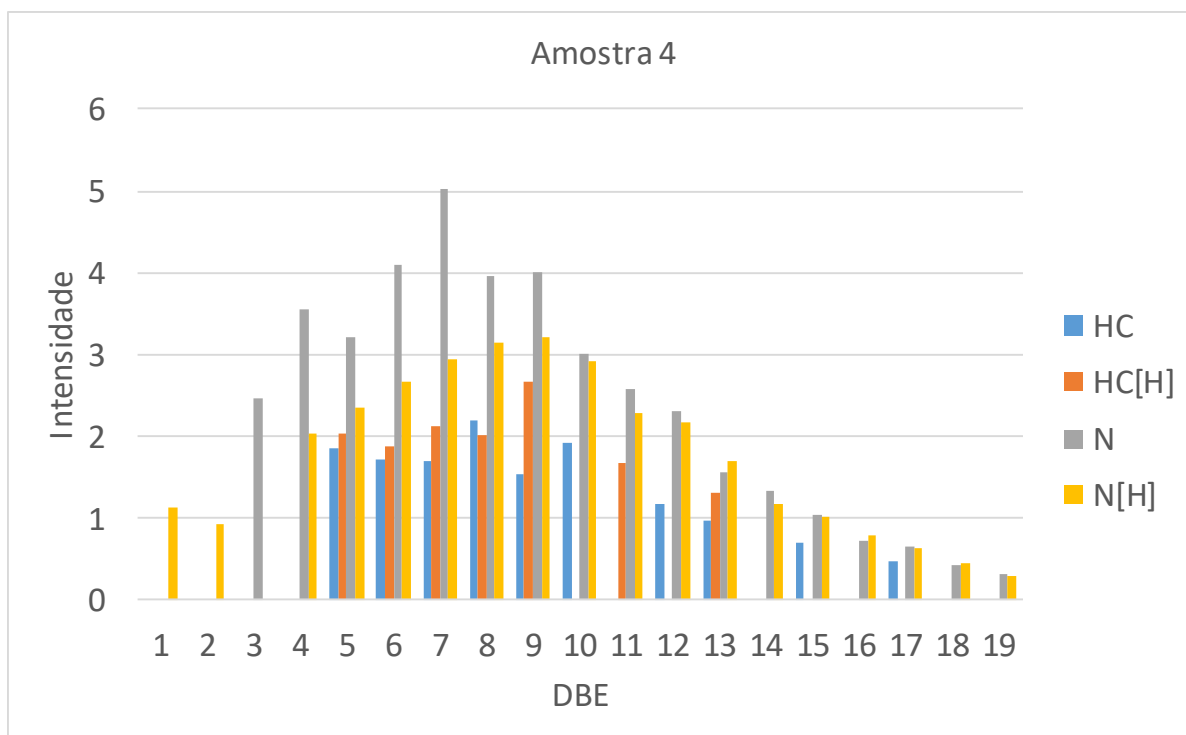


Figura 3.10-D. Fração aromática da Amostra 4 em modo APPI(+)-FT-ICR MS.

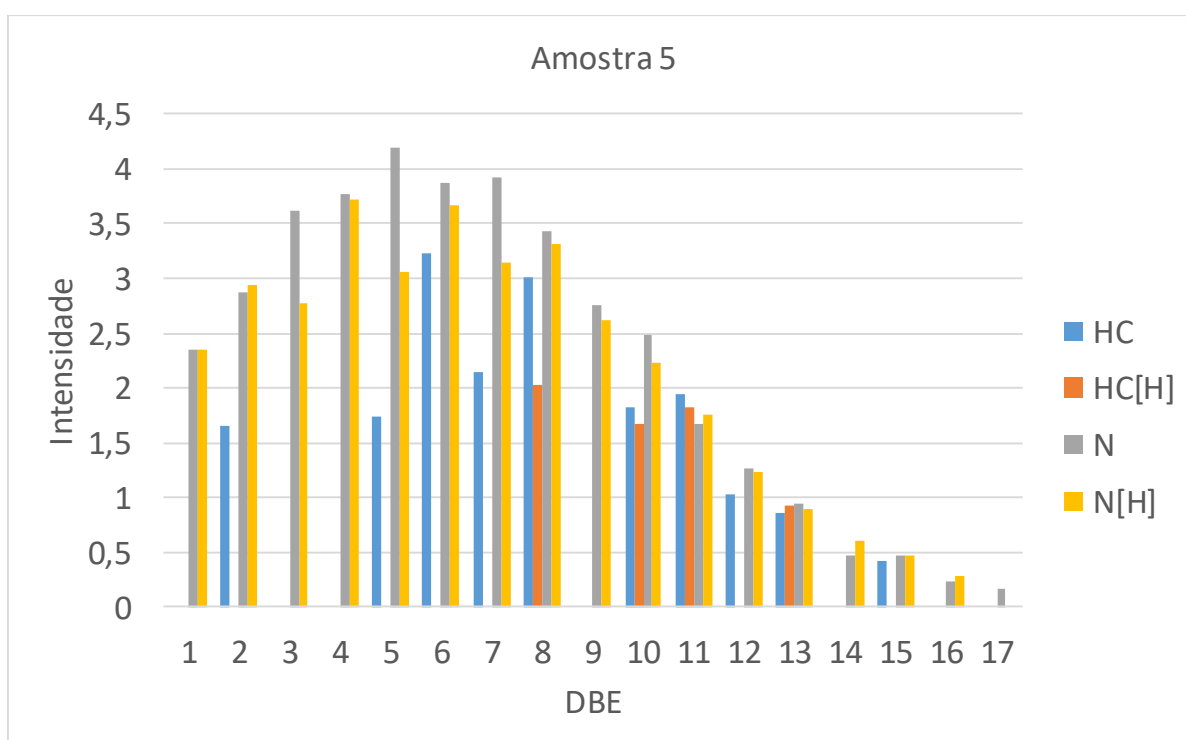


Figura 3.10-E. Fração aromática da Amostra 5 em modo APPI(+)-FT-ICR MS.

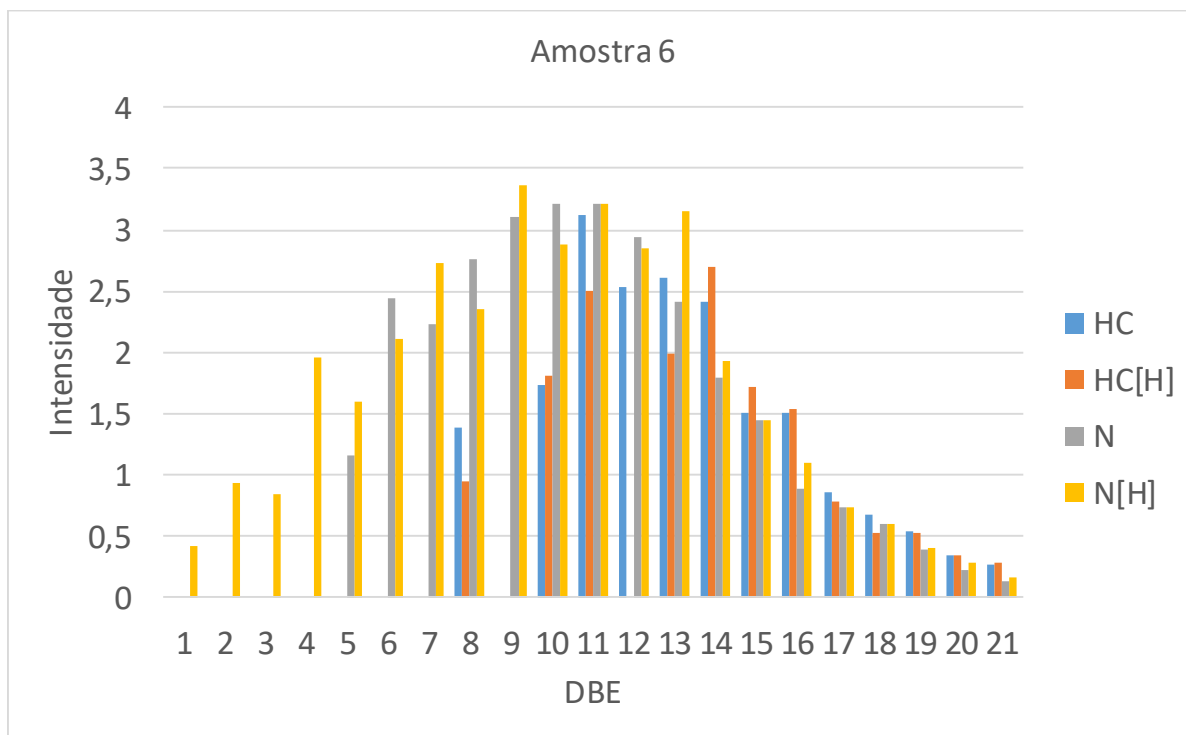


Figura 3.10-F. Fração aromática da Amostra 6 em modo APPI(+)-FT-ICR MS.

As figuras 3.11 (A-G) mostram os resultados ESI(-)-FT-ICR MS da fração aromática dos óleos estudados. De acordo com o gráfico de equivalente de ligação dupla (DBE) X intensidade relativa das espécies, a espécie com a maior intensidade relativa continua sendo a classe com apenas um grupamento N[H] para as amostras 1-7, sendo que nessa fonte há uma maior ionização de moléculas com hidrogênios ácidos. Desta maneira, moléculas presentes no petróleo com esta característica são os carbazóis, os quais possuem hidrogênio ligado a nitrogênio passível de ionização na fonte ESI(-). Como compostos aromáticos não nitrogenados possuem hidrogênios não ácidos nas condições de ionização da fonte ESI, eles não são ionizados e, portanto, não detectados. Podemos visualizar também compostos oxigenados como as classes O, O₂, NS e NO com possíveis presenças de compostos fenólicos, ácidos carboxílicos (ácidos naftênicos) e outros (PURCELL et al., 2007). Estas classes provavelmente estão em baixas concentrações na fração aromática estudada, já que não foram visualizadas nas análises bidimensionais (CGxCG-EMq). Isso pode ser explicado pelo fato de que os compostos oxigenados, tais como ácidos carboxílicos

e fenóis, permitem gerar ânions, sendo, portanto, facilmente ionizáveis nesta fonte, aparecendo assim nas análises por espectrometria de massas de alta resolução e não aparecendo nas análises por cromatografia gasosa bidimensional abrangente. Isso evidencia que a separação cromatográfica baseada em modificação de fase estacionária com ácido bórico provoca retenção de compostos majoritários do petróleo, como os hidrocarbonetos aromáticos presentes na fração dos compostos aromáticos, mas não dos heteroaromáticos, normalmente presente na fração dos compostos polares.

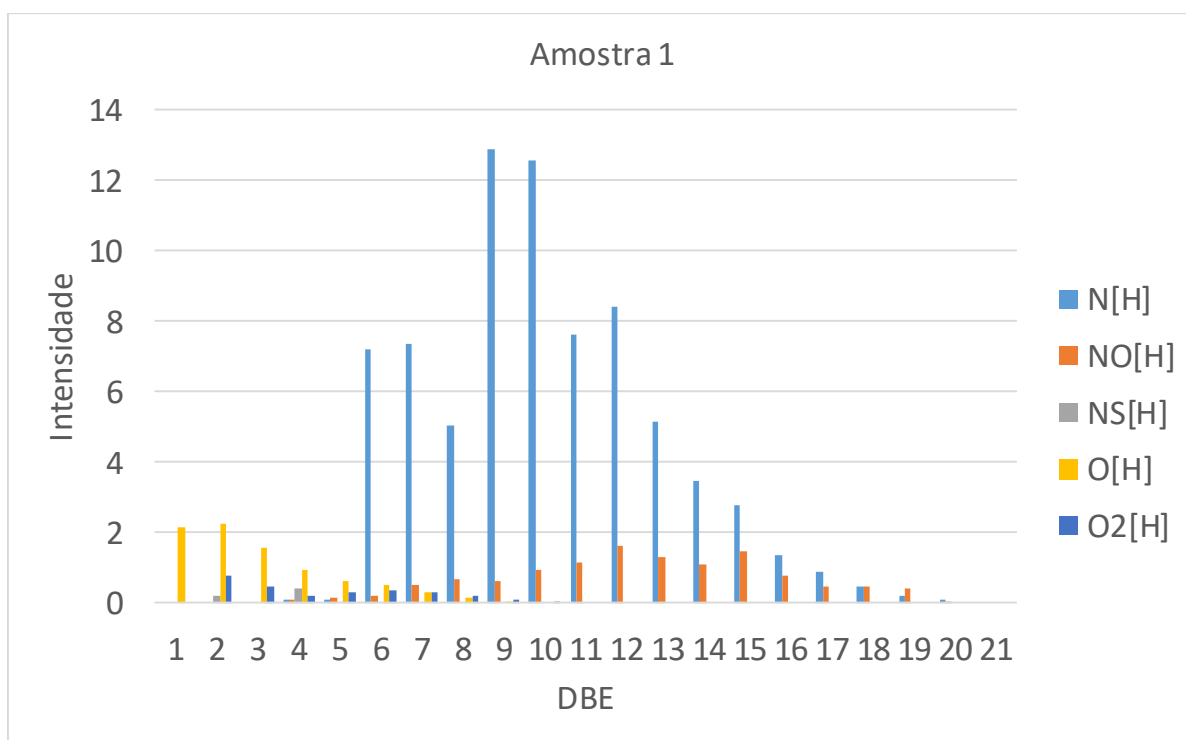


Figura 3.11-A. Fração aromática da Amostra 1 em modo ESI(-)FT-ICR MS.

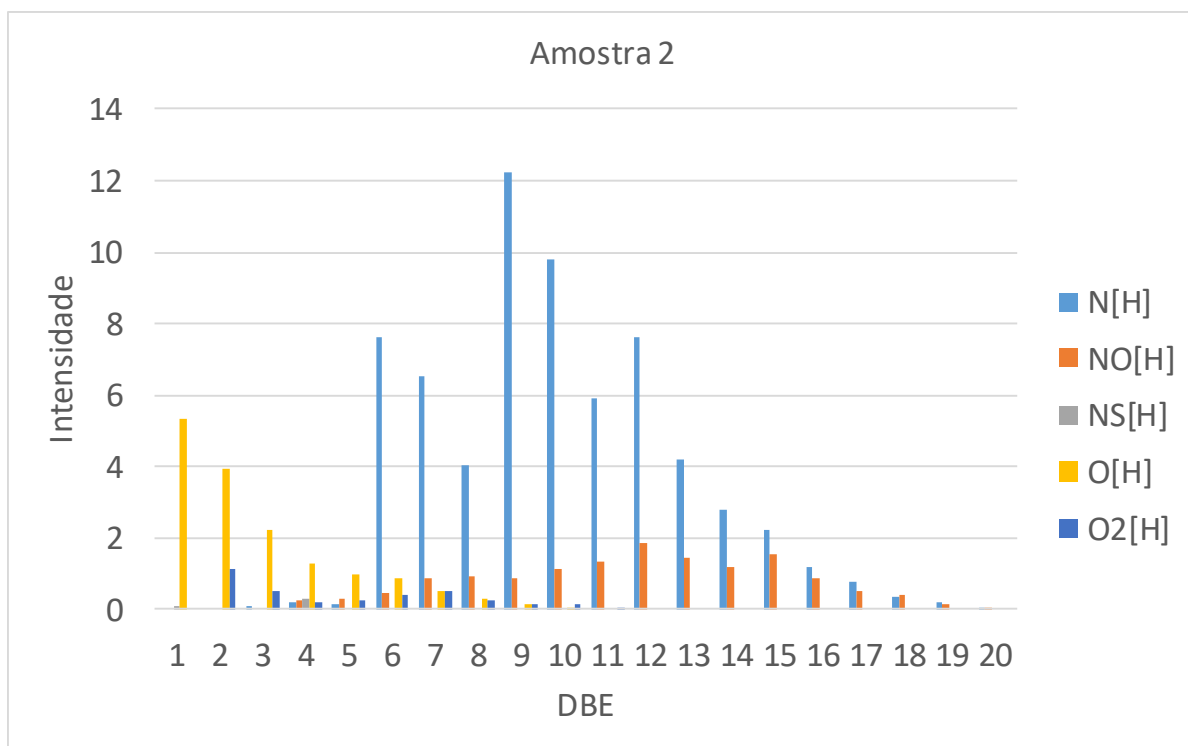


Figura 3.11-B. Fração aromática da Amostra 2 em modo ESI(-)FT-ICR MS.

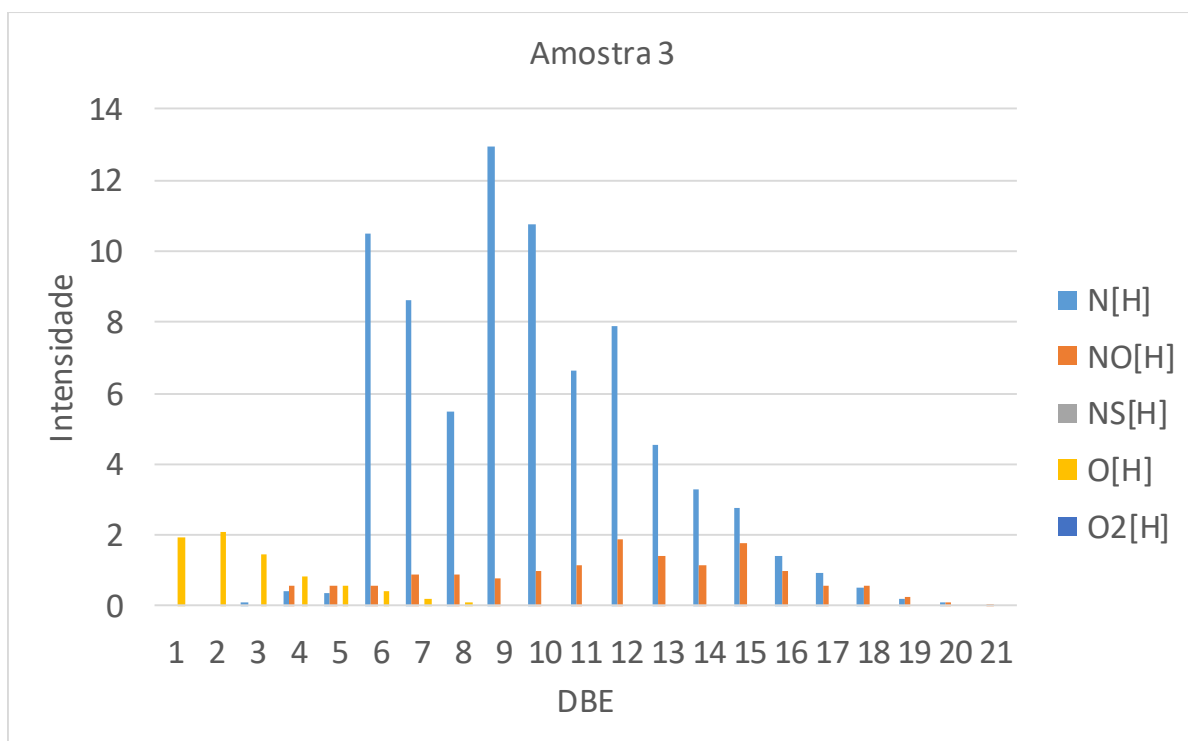


Figura 3.11-C. Fração aromática da Amostra 3 em modo ESI(-)FT-ICR MS.

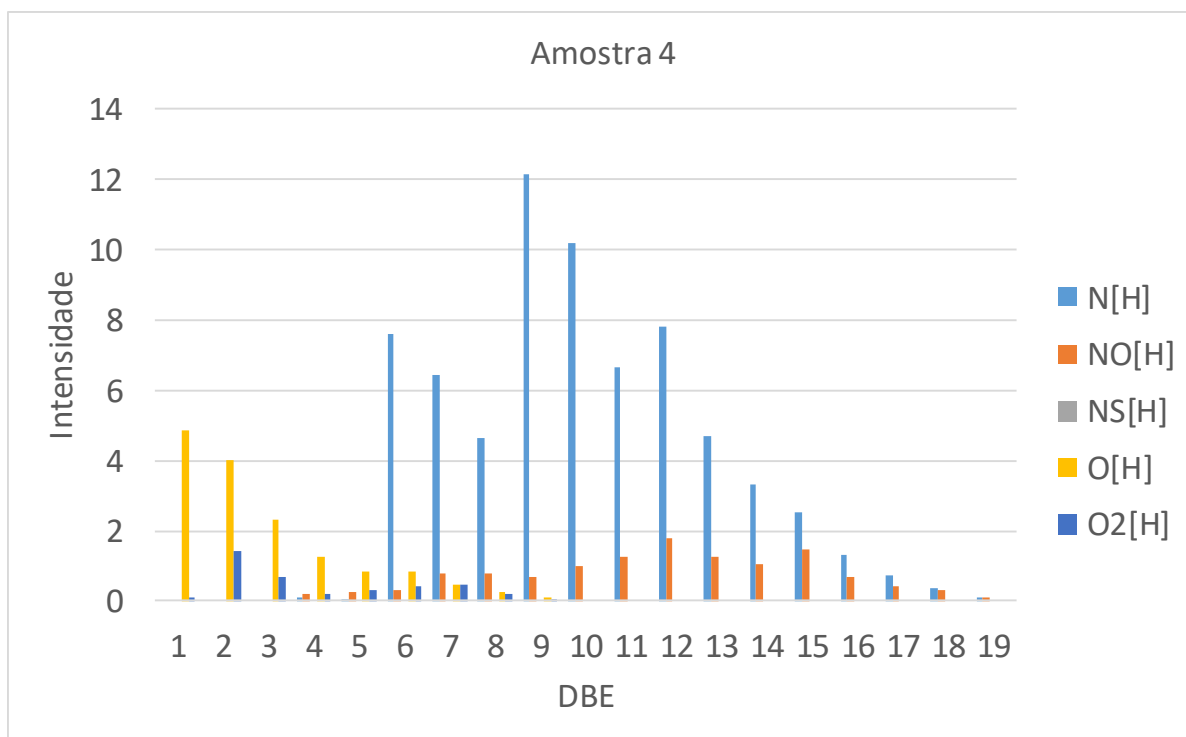


Figura 3.11-D. Fração aromática da Amostra 4 em modo ESI(-)FT-ICR MS.

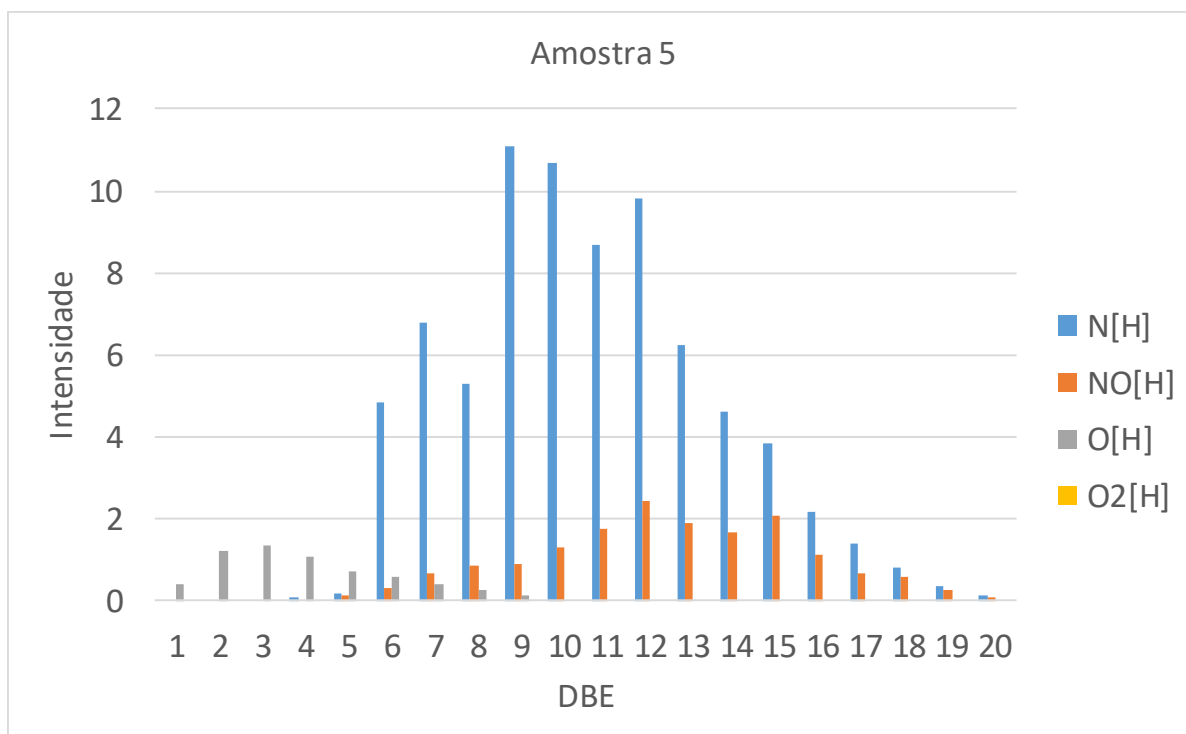


Figura 3.11-E. Fração aromática da Amostra 5 em modo ESI(-)FT-ICR MS.

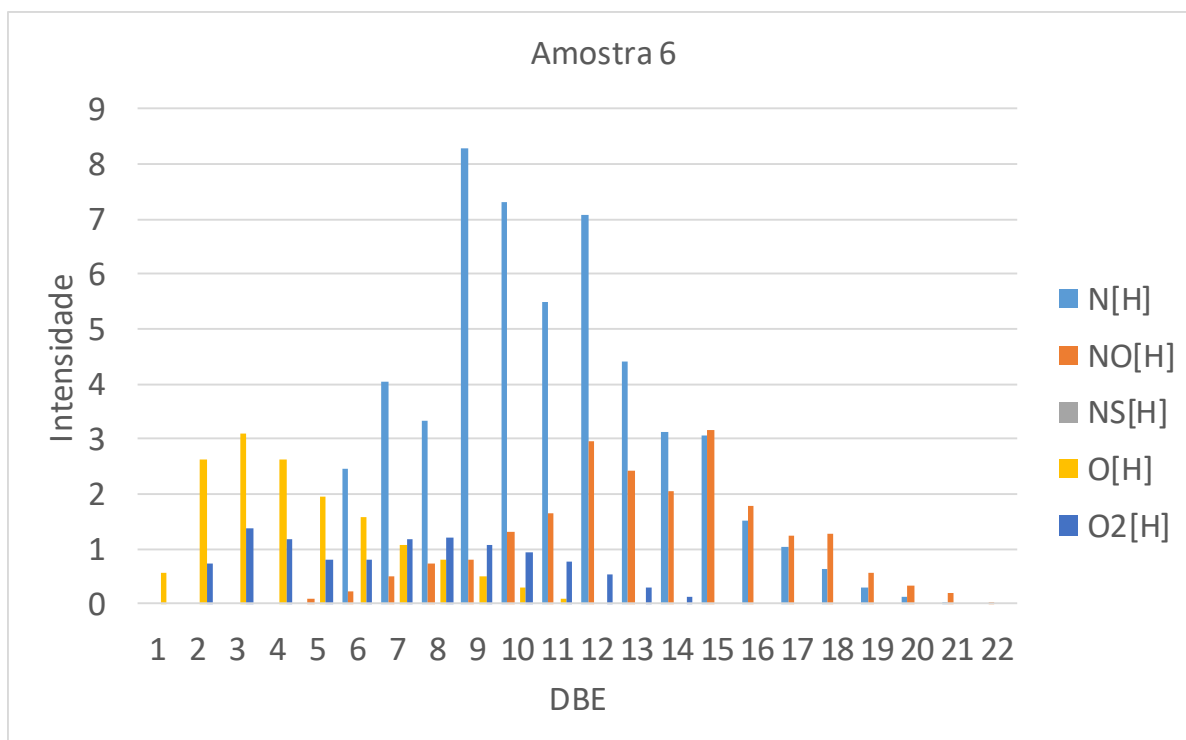


Figura 3.11-F. Fração aromática da Amostra 6 em modo ESI(-)FT-ICR MS.

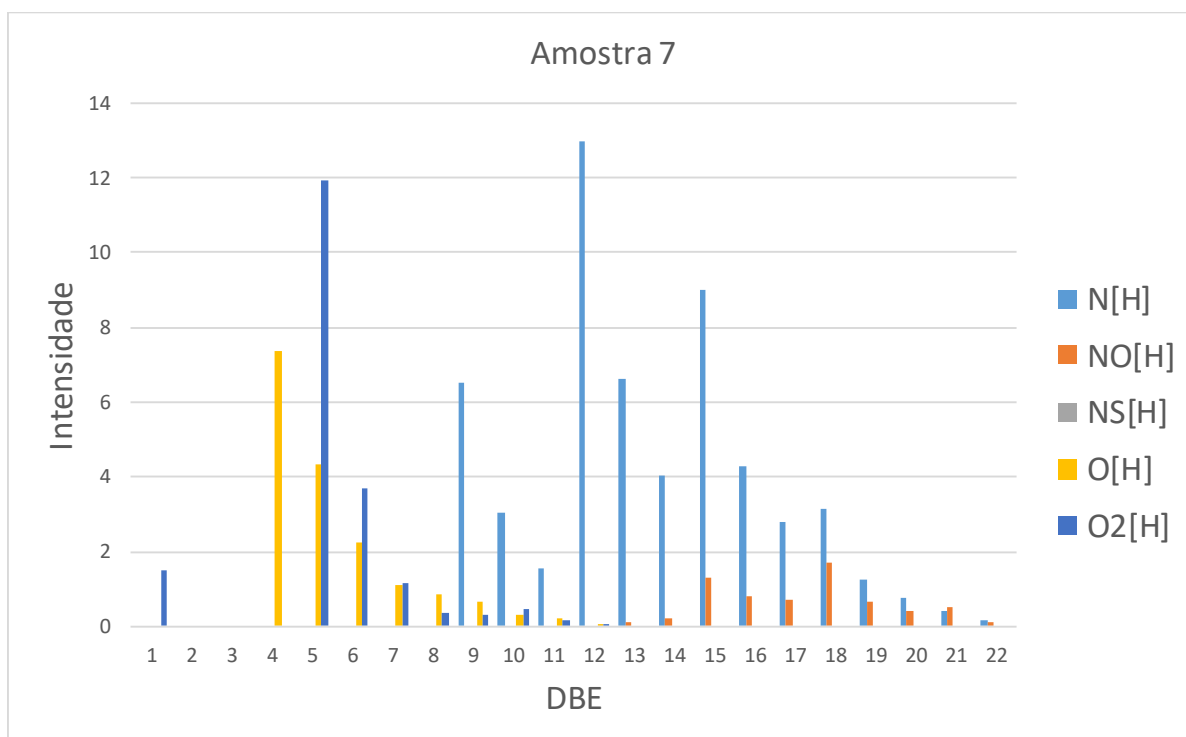


Figura 3.11-G. Fração aromática da Amostra 7 em modo ESI(-)FT-ICR MS.

As figuras 3.12 (A-G) mostram os resultados APPI(-)FT-ICR MS da fração aromática dos óleos estudados. Como os carbazóis são formados por anéis pirrolidínicos, eles são passíveis de formar íons negativos, embora sejam ácidos fracos. De acordo com o gráfico de equivalente de ligação dupla (DBE) *versus* intensidade relativa das espécies, a espécie com a intensidade relativa majoritária continua sendo a classe com apenas um grupamento N[H], com altos valores de DBE, indicando presença de compostos nitrogenados heteroaromáticos oriundos das frações das resinas e dos asfaltenos. A fonte ESI é uma fonte de ionização que se baseia em uma reação ácido/base. Alguns autores vêm usando a técnica para ionizar hidrocarbonetos (ZHOU et al., 2012), mas, em princípio, não é a técnica mais indicada, pois eles são ácidos ou bases muitíssimo fracas. Por outro lado, a fonte APPI é capaz de ionizá-los seja por transferência de elétrons, seja por transferência de hidrogênios.

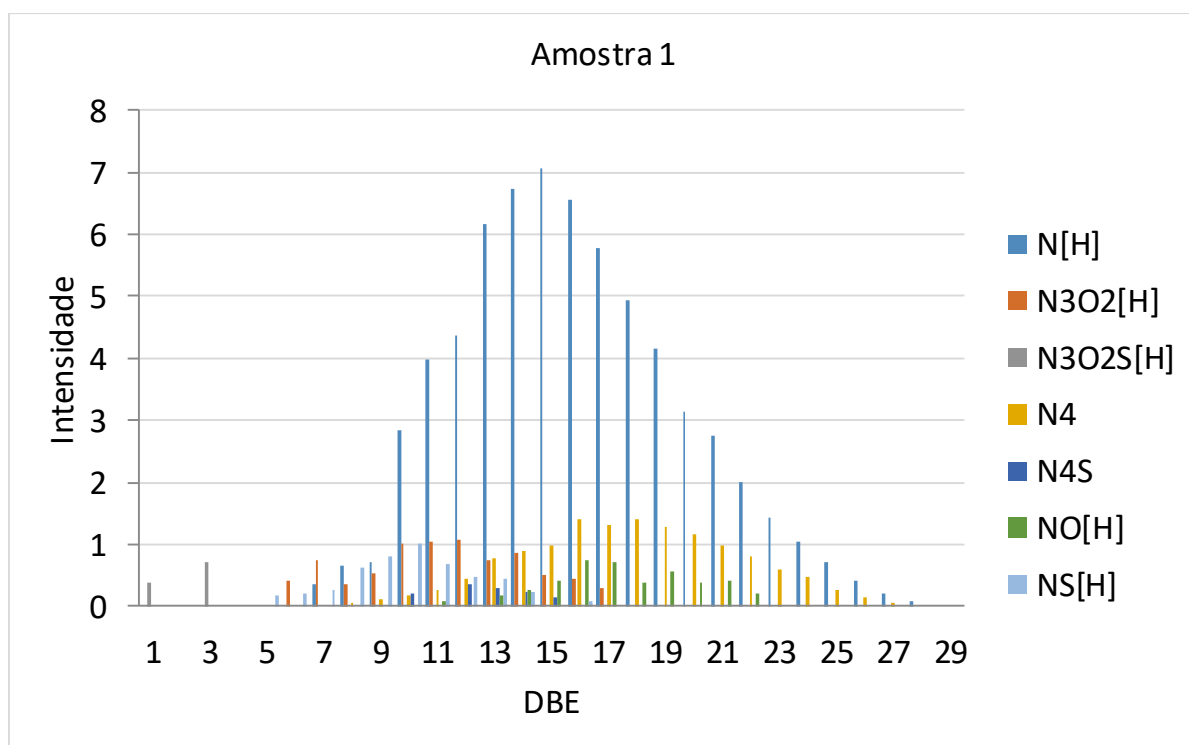


Figura 3.12-A. Fração aromática da Amostra 1 em modo APPI(-)FT-ICR MS.

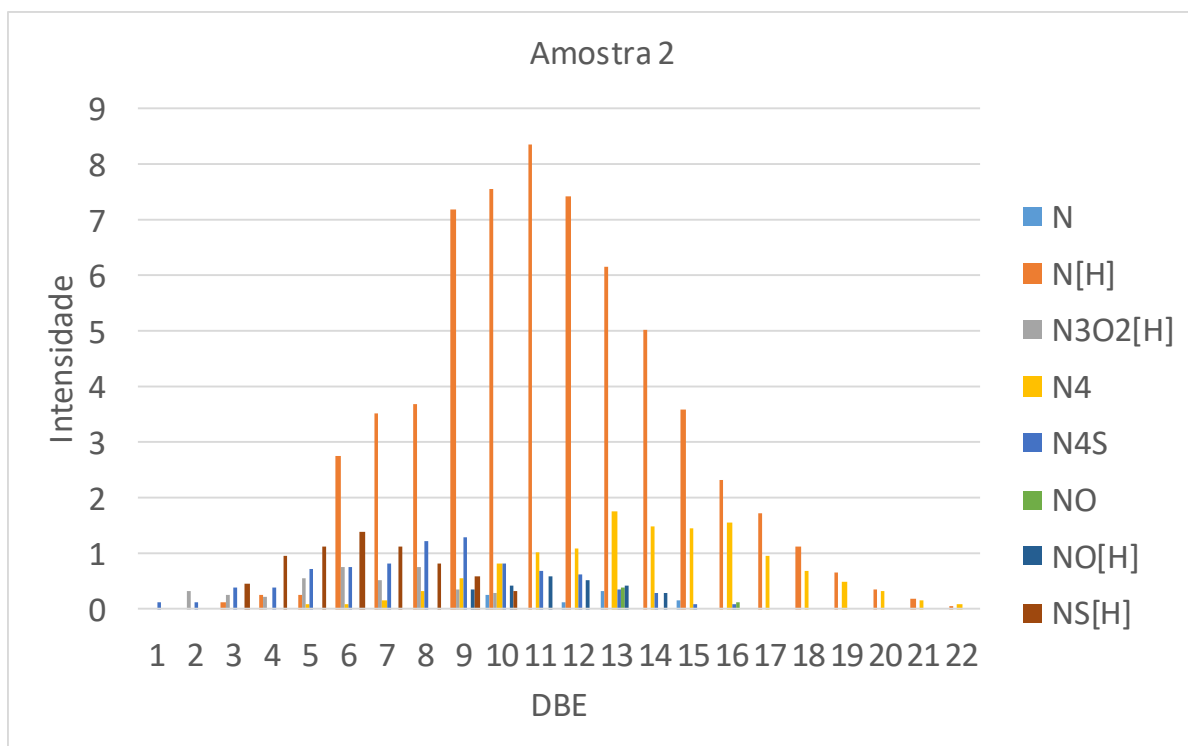


Figura 3.12-B. Fração aromática da Amostra 2 em modo APPI(-)FT-ICR MS.

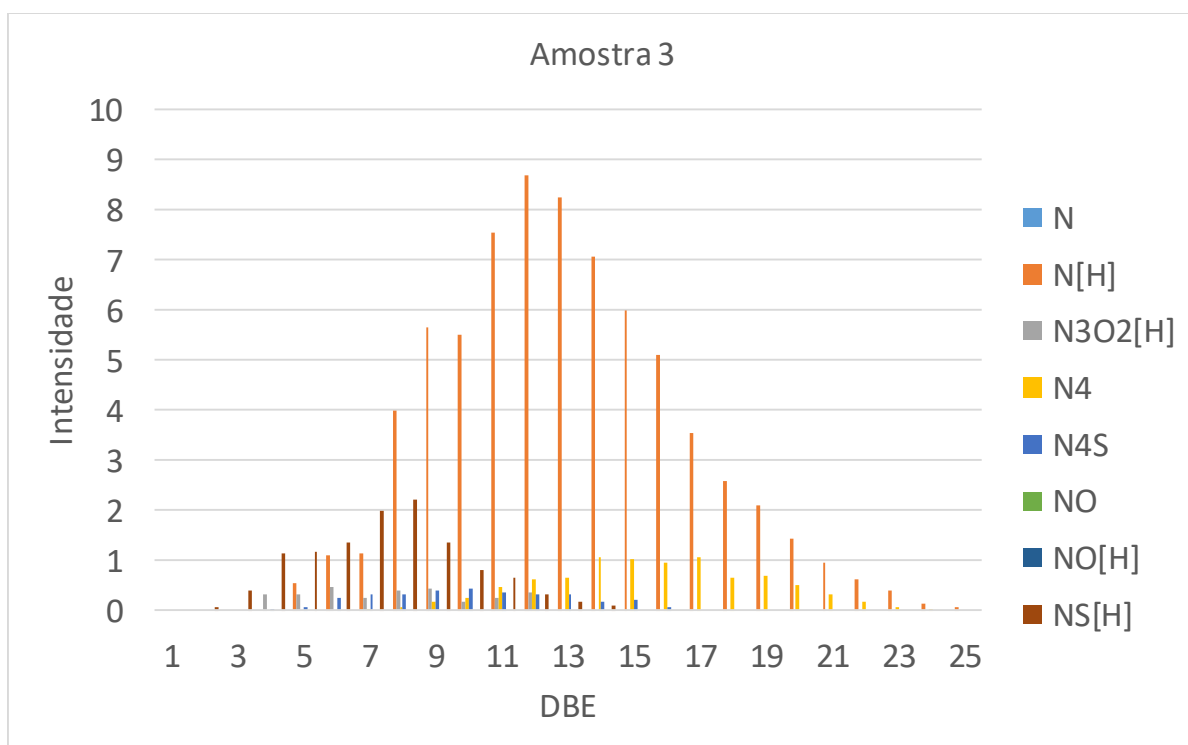


Figura 3.12-C. Fração aromática da Amostra 3 em modo APPI(-)FT-ICR MS.

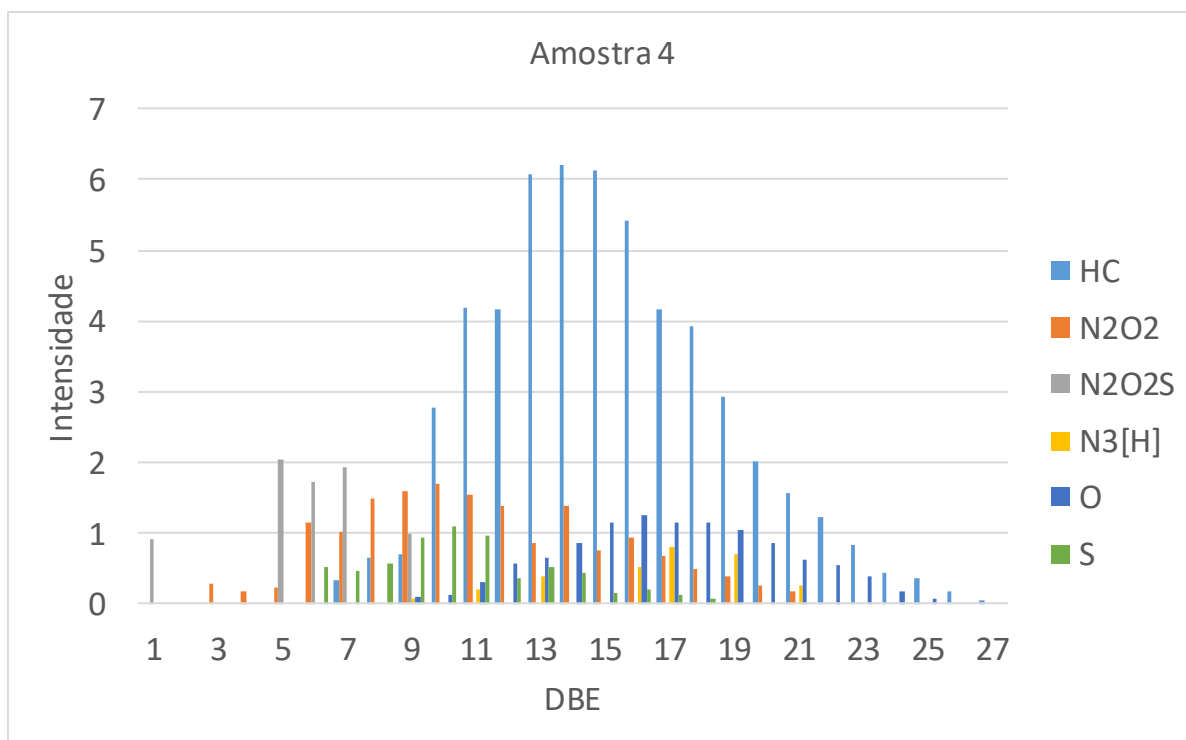


Figura 3.12-D. Fração aromática da Amostra 4 em modo APPI(-)FT-ICR MS.

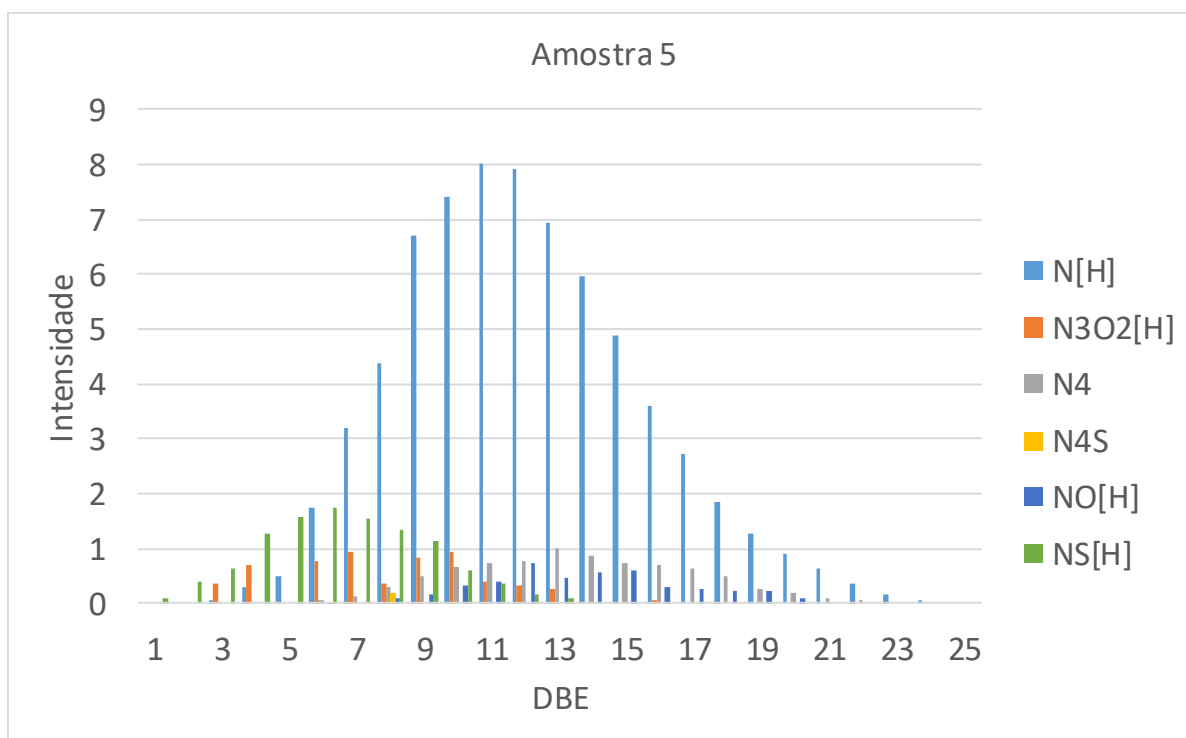


Figura 3.12-E. Fração aromática da Amostra 5 em modo APPI(-)FT-ICR MS.

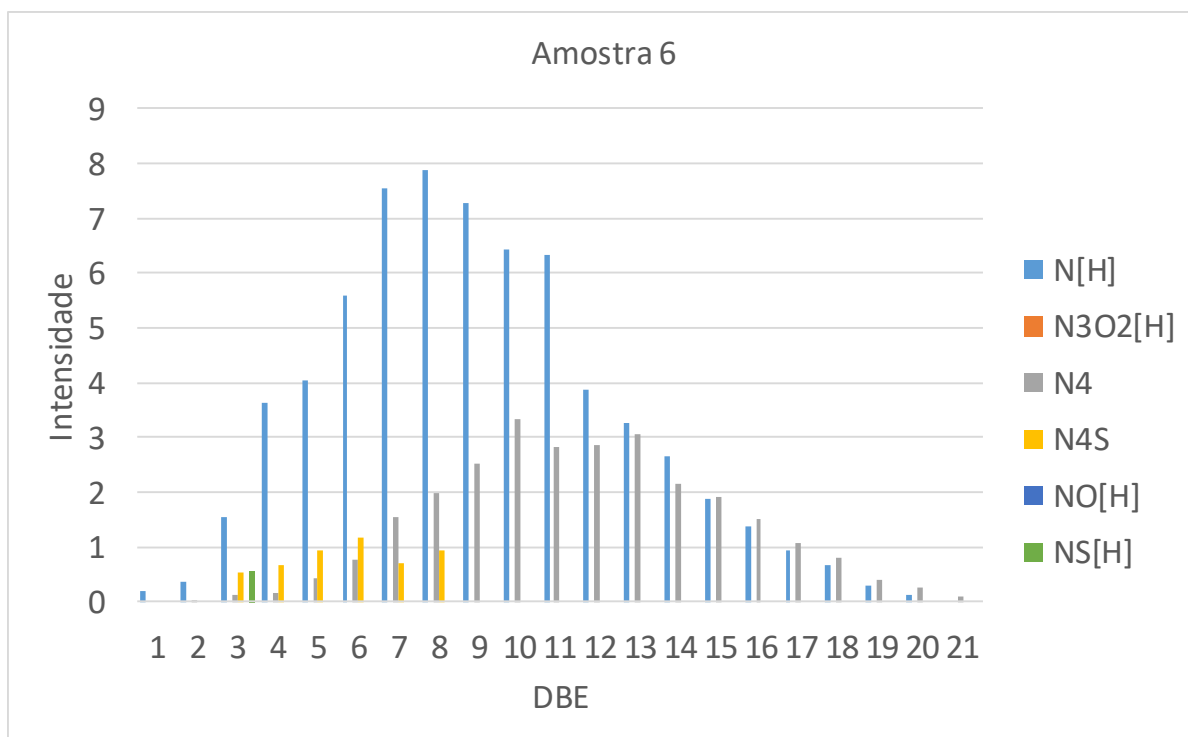


Figura 3.12-F. Fração aromática da Amostra 6 em modo APPI(-)FT-ICR MS.

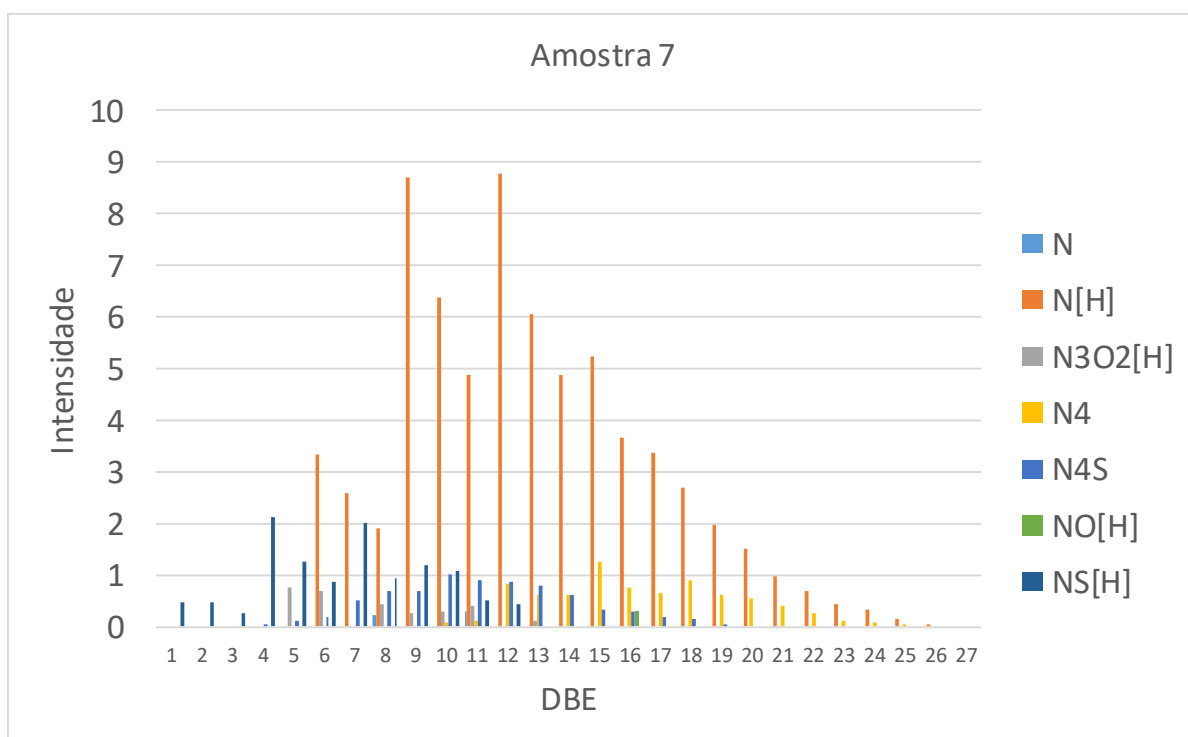


Figura 3.12-G. Fração aromática da Amostra 7 em modo APPI(-)FT-ICR MS.

3.5. CONCLUSÕES

O método de eluição com a sílica gel modificada com ácido bórico foi seletivamente eficaz para a obtenção de frações aromáticas enriquecidas com compostos aromáticos nitrogenados de petróleo e a técnica CGxCG-EMq foi eficaz na identificação dos voláteis. Entretanto, os componentes nitrogenados identificados na fração de aromáticos são característicos de resinas.

A combinação das técnicas FT-ICR MS (fontes ESI ($\pm$) e APPI ($\pm$) através da utilização de gráficos DBE pela Intensidade) e CGxCG-EMq na análise das sete amostras de petróleo, deste estudo, permitiu evidenciar a boa seletividade da sílica gel modificada para a eluição de compostos nitrogenados aromáticos. Nas análises FT-ICR MS foi possível visualizar sinais intensos em todas as fontes de ionização para as classes nitrogenadas. As demais classes visualizadas, como HC e oxigenadas, se mostraram como picos de baixa intensidade, corroborando a eficácia de separação da coluna modificada para os compostos nitrogenados. A alta sensibilidade da técnica FT-ICR MS não permite a identificação de isômeros, sendo possível identificá-los por CGxCG-EMq, mostrando que estas são complementares.

3.6. REFERÊNCIAS

ANDERSEN, S. I.; SPEIGHT, J. G. Petroleum resins: separation, character, and role in petroleum. *Petroleum Science and Technology*, **19**, 1-2, 2001.

AMADOR-MUNOZ, O.; VILLALOBOS-PIETRINI, R.; ANTONIO, A-P.; TRAN, T. C.; MORRISON, P.; MARRIOTT, P. J. Quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons based on comprehensive two-dimensional gas chromatography-isotope dilution mass spectrometry. *J Chromatogr. A.*, **1201**, 161–8, 2008.

ASTM International. ASTM D1250. Standard guide for petroleum measurement tables. West Conshohocken (PA): ASTM International; 2008.

ASTM International. ASTM D4377. Standard test method for karl fischer in crude oil. West Conshohocken (PA): ASTM International; 2006.

ASTM International. ASTM D5853. Standard test method for pour point of crude oils. West Conshohocken (PA): ASTM International; 2011.

ASTM International. ASTM D664. Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration. West Conshohocken (PA): ASTM International; 2011.

ASTM International. ASTM D7042. Standard test method for dynamic viscosity and density of liquids by stabinger viscometer (and the calculation of kinematic viscosity). West Conshohocken (PA): ASTM International; 2012.

ASTM International. ASTM D4294. Standard test method for sulfur in petroleum and petroleum products by energy dispersive x-ray fluorescence spectrometry. West Conshohocken (PA): ASTM International; 2008.

BEENS, J.; BLOMBERG, J.; SCHOENMAKERS, P.J. Proper tuning of comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC x GC) to optimize the separation of complex oil fractions. *HRC-Journal High Resolut Chromatogr.* **23**, 182–8, 2000.

BENNETT, B.; CHEN, M.; BRINCAT, D.; GELIN, F. J. P.; LARTER, S. R. 2002. Fraction of benzocarbazoles between source rocks and petroleums. *Geo. Chem.* **33**, 545–559, 2002.

CHAWLA, B. J. Speciation of nitrogen compounds in gasoline and diesel range process streams by capillary column gas chromatography with chemiluminescence detection. *J. Chromatogr. Sci.*, **35**, 97–104, 1997.

CHRISTY, A. A.; DAHL, B.; KVALHEIM, O. M. Structural features of resins, asphaltenes and kerogen studied by diffuse reflectance infrared spectroscopy. *Fuel*, **68**, 4, 430-435, 1989.

CORTES, H. J.; WINNIFORD, B.; LUONG, J.; PURSCH, M.; Comprehensive two

dimensional gas chromatography review. *J Sep Sci*, **32**, 883–904, 2009.

COTO, B.; COUTINHO, J. A .P.; MARTOS, C.; ROBUSTILLO, M. D.; ESPADA, J. J.; PEÑA, J. L. Assessment and improvement of n-paraffin distribution obtained by HTGC to predict accurately crude oil cold properties. *Energy and Fuels*, **25**, 1153–60, 2011.

DA LUZ, E. R.; GONSALVES, T. F. M.; AUCELIO, R. Q. Determination of basic azaarenes in aviation kerosene by solid-phase extraction and HPLC-fluorescence detection. *J. Sep. Sci.* **32**, 2058–2065, 2009.

DA LUZ, E. R.; SOUZA, C. F.; SÁ, A.; DA CUNHA, A.L.; FRANCO, C.; MELLO, S.C.; AUCELIO, R.Q. Capillary zone electrophoresis separation of azaarenes with sensitive UV absorption photometric detection after cationic solid phase extraction and field amplified sample stacking. *Fuel*, **129**, 20–26, 2014.

DE BUSSETTI, S.G.; FERRERIRO, E.A.; HELMY, A.K. Sorption of boron by hydrous Al-oxide. *Clays Clay Miner.* **43**, 58–62, 1995.

FREITAS, L. S.; VONMÜHLEN, C.; BORTOLUZZIA, J. H.; ZINI, C. A.; FORTUNY, M.; DARIVA, C.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F.; CARAMÃO, E. B. Analysis of organic compounds of water-in-crude oil emulsions separated by microwave heating using comprehensive two-dimensional gas chromatography and time-of-flight mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **1216**, 2860–2865, 2009.

GOLDBERG, S. Reanalysis of boron adsorption on soils and soilminerals using the constant capacitance model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **63**, 823–829, 1999.

GOLOVKO, A. K.; GRIN'KO, A. A. Structural Transformations of Petroleum Resins and Their Fractions by Thermolysis. *Petroleum Chemistry*, **58**, 8, 599–606, 2018.

HARABOR, A.; ROTARU, P.; SCOREI, R.I.; HARABOR, N.A. Non-conventional hexagonal structure for boric acid. *J Therm Anal Calorim*, **118**, 1375–1384, 2014.

HARYNUK, J.; VLAEMINCK, B.; ZAHER, P.; MARRIOTT, P.J. Projection of multidimensional GC data into alternative dimensions-exploiting sample dimensionality and structured retention patterns. *Anal Bioanal Chem.*, **386**, 602–13, 2006.

KIM, Y.; KIRKPATRICK, R. J. ¹¹B NMR investigation of boron interaction with mineral surfaces: Results for boehmite, silica gel and illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. **70**, 3231–3238, 2006.

KEREN, R.; GROSSL, P.R.; SPARKS, D.L. Equilibrium and kinetics of borate adsorption–desorption on pyrophyllite in aqueous suspensions. *Soil. Sci. Soc. Am. J.* **58**, 1116–1122, 1994.

KUEH, A.J.; MARRIOTT, P.J.; WYNNE, P. M.; VINE J. H., Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography to drugs analysis in doping control. *J Chromatogr A*, **1000**, 109–24, 2003.

LATER, D. W.; LEE, M.L.; BARTLE, K.D.; KONG, R.C.; VAEAILARM, D. L. Chemical class separation and characterization of organic compounds in synthetic fuels. *Anal. Chem.*, **53**, 1612–1620, 1981.

LI, M.; LATER, S.R.; STODDART, D. Liquid chromatographic separation schemes for pyrrole and pyridine nitrogen aromatic heterocycle fractions from crude oils suitable for rapid characterization of geochemical samples. *Anal. Chem.* **64**, 1337–1344, 1992.

LI, S.; CAO, J.; HU, S.; LUO, G. Characterization of compounds in unresolved complex mixtures (UCM) of a Mesoproterozoic shale by using GCxGC-TOFMS. *Mar Pet Geol.*, **66**, 791–800, 2015.

MARRIOTT, P.; SHELLIE R. Principles and applications of comprehensive two-dimensional gas chromatography. *TrAC - Trends Anal Chem.*, **21**, 573–83, 2002.

MEINERT, C.; MEIERHENRICH, U.J. A new dimension in separation science: Comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Angew Chemie - Int.* **51**, 10460–70, 2012.

NEEFT, J.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. N. Diesel particulate emission control. *Fuel Processing Technology*, **47**, 1,1-69, 1996.

OLIVEIRA, E. C.; CAMPOS, M. C. C.; LOPES, A. S. A.; VALE, M. G. R.; CARAMÃO, E. B. Ion-exchange resins in the isolation of nitrogen compounds from petroleum residues. *J. Chromatogr. A*, **1027**, 171–177, 2004,

PRADO, G. H. C.; RAO, Y.; DE KLERK, A. Nitrogen removal from oil: a review. *Energy Fuel*, **31**, 14–36, 2017.

PUDENZI, M. A.; EBERLIN, M. N. Assessing Relative Electrospray Ionization, Atmospheric Pressure Photoionization, Atmospheric Pressure Chemical Ionization, and Atmospheric Pressure Photo and Chemical Ionization Efficiencies in Mass Spectrometry Petroleomic Analysis via Pools and Pairs of Selected Polar Compound Standards. *Energy Fuels*, **30**, 7125–7133, 2016.

PURCELL, J. M.; HENDRICKSON, C. L.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Atmospheric pressure photoionization proton transfer for complex organic mixtures investigated by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, **18**, 9, 1682-1689, 2007.

PURCELL, J. M.; RODGERS, R. P.; HENDRICKSON, C. L.; MARSHALL, A. G. Speciation of Nitrogen Containing Aromatics by Atmospheric Pressure Photoionization or Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **18**, 7, 1265-1273, 2007.

RUCKMICK, S.C.; HURTUBISE, R.J. Separation and characterization of nitrogen heterocycle and hydroxyl aromatic compounds in non-distillable coal-derived liquids. *J. Chromatogr. A*, **392**, 277–293, 1987.

SAD, C. M. S.; JR, V. L.; FILGUEIRAS, P.R.; RIGONI, V. S.; BASSANE, F. P.; CASTRO, E. V. R.; PEREIRA, K. S.; SANTOS, M. F. P. Limitations of the pour point measurement and the influence of the oil composition on its detection using principal component analysis. *Energy and Fuels*, **28**, 1686-1691, 2014.

SARPAL, A. S.; SASTRY, S. M. I.; BANSAL, V.; SINGH, I. Correlation of structure and properties of groups I to III base oils. *Lubr Sci.*, **24**, 199–215. 2012.

SINGH, D.; CHOPRA, A.; PATEL, M. B. A Comparative Evaluation of Nitrogen Compounds in Petroleum Distillates. *Chromatographia*, **74**, 121–126, 2011.

SPEIGHT, J. G. Petroleum Asphaltenes, Part 1. Asphaltenes, Resins and the Structure of Petroleum. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, **59**, 5, 467-477, 2004.

SPEIGHT, J. G. Petroleum asphaltenes - Part 2: The effect of asphaltenes and resin constituents on recovery and refining processes. *Oil Gas Sci Technol.* **59**, 479–88, 2004.

ŠVÁBENSKÝ, R.; ORAVEC, M.; ŠIMEK, Z., 2009. Determination of polycyclic aromatic nitrogen heterocycles in soil using liquid chromatography/tandem mass spectrometry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **89**, 167–181, 2009.

TOMKINS, B. A. ; OSTRUM, V. H. ; CATON, J. E. A rapid screening procedure for 2-aminonaphthalene in natural, synthetic, and refined crudes. *Analytica Chimica Acta*, **134**, 301-311, 1982.

VAN DE WEGHE, H.; VANERMEN, G.; GEMOETS J.; LOOKMAN R.; BERTELS D. Application of comprehensive two-dimensional gas chromatography for the assessment of oil contaminated soils. *J Chromatogr A*. **1137**, 91–100, 2006.

VENTURA, G.T.; KENIG, F.; REDDY, C. M.; FRYSSINGER, G. S.; NELSON R. K.; MOOY, B. VAN; GAINES, G. S. Analysis of unresolved complex mixtures of hydrocarbons extracted from Late Archean sediments by comprehensive two-dimensional gas chromatography (GC×GC). *Org Geochem.*, **39**, 846–67, 2008.

VIDAL, L.; ROBIN, O.; PARSHINTSEV, J.; MIKKOLA, J. P.; RIEKKOLA, M. L. 2013. Quaternary ammonium-functionalized silica sorbents for the solid-phase extraction of aromatic amines under normal phase conditions. *J. Chromatogr. A* ,**1285**, 7–14, 2013.

VON MUHLEN, C.; DE OLIVERIA, E. C.; ZINI, C. A.; CARAMAO, E. B.; MARIOTT, P. J. Characterization of nitrogen-containing compounds in heavy gas oil petroleum fractions using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. *Energy Fuel*, **24**, 3572–3580, 2010.

WILLSCH, H.; CLEGG, H.; HORSFIELD, B.; RADKE, M.; WILKES, H. Liquid chromatographic separation of sediment, rock and coal extracts and crude oil into compound classes. *Anal. Chem.* **69**, 4203–4209, 1997.

WANG, F. C.Y.; ROBBINS, W. K.; GREANEY, M. A. Separation of nitrogen-containing compounds in diesel fuel by comprehensive two-dimensional gas chromatography. *Journal of separation Science*, **27**, 468–472, 2004.

WANG, Z.; STOUT, S. A.; FINGAS, M. Forensic Fingerprinting of Biomarkers for Oil Spill Characterization and Source Identification. *Environ Forensics*, **7**, 105–46, 2006.

WANG, Z. D.; FINGAS, M.; YANG, C.; CHRISTENSEN, H.J. Crude oils and refined products fingerprinting: principles. In: Morrison, R.D., Murphy, B.L. (Eds.), *Environmental Forensics: Contaminant Specific Guide*, 339–407, 2006.

YANG, C.; WANG, Z.D.; HOLLEBONE, B.; BROWN, C.E.; YANG, Z.Y.; LANDRIAULT, M. Chromatographic fingerprinting analysis of crude oil and petroleum products. In: Fingas, M. (Ed.), *Handbook of Oil Spill Science and Technology*, 95–163, 2015.

XU, Z.; VAN DEN BERG F. G. A.; SUN, X., XU, C.; ZHAO, S. Detailed characterization of virgin heavy oil resid and its thermally cracked resid. *Energy and Fuels*, **28**, 1664–73, 2014.

YAN, X. Unique selective detectors for gas chromatography: Nitrogen and sulfur chemiluminescence detectors. *J. Sep. Sci.*, **29**, 1931–1945, 2006.

YOSHINARI, T.; FORBES, R. T.; YORK, P.; KAWASHIMA, Y. Crystallisation of amorphous mannitol is retarded using boric acid. *International Journal of Pharmaceutics*, **258**, 109–120, 2003.

ZHOU, X.; SHI, Q.; ZHANG, Y.; ZHAO, S.; ZHANG, R.; CHUNG, K. H.; XU, C. Analysis of saturated hydrocarbons by redox reaction with negative-ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Analytical chemistry*, **84**, 7, 3192-3199, 2012.

4. CAPÍTULO 4 – CONCLUSÃO GERAL

A técnica CGxCG-EMq de forma isolada permite o reconhecimento e a quantificação relativa de componentes apolares presentes na fração saturada de petróleo como *n*-parafinas até C35. Também permite a determinação de várias classes de compostos, como bicíclicos, tricíclicos, tetracíclicos e pentacíclicos. A classe de compostos monocíclicos e iso-parafinas são as mais abundante na fração saturada dos óleos analisados. A técnica também é sensível para detecção de compostos nitrogenados eluídos em sílica funcionalizada. Com o auxílio do FT-ICR MS foi possível visualizar majoritariamente as classes nitrogenadas. As demais classes presentes, como HC e oxigenadas, estão em baixas concentrações, corroborando a eficácia de separação da coluna modificada.