

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

**Aplicações da Espectrometria de Massas de Ressonância
Ciclônica de Íons por Transformada de Fourier (FT-ICR
MS) em Petroleômica**

Thieres Magaive Costa Pereira

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2013**

Thieres Magaive Costa Pereira

Aplicações de Espectrometria de Massa de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (FT-ICR MS) em petroleômica

Dissertação 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 Mestre em Química, na área de Química do petróleo.

Orientador: Prof(a). Dr Wanderson Romão

VITÓRIA
2013

Aplicações de Espectrometria de Massa de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (FT-ICR MS) em petroleômica

Thieres Magaive Costa Pereira

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Química.**

Aprovado(a) em 23/08/2013 por:

**Prof. Dr. Wanderson Romão
Instituto Federal do Espírito Santo
Orientador**

**Profa. Dr. Álvaro Cunha Neto
Universidade Federal do Espírito Santo**

**Profa. Dr. Boniek Gontijo Vaz
Universidade Federal de Goiás**

**Prof. Dr. Rosana Cardoso Lopes
CENPES**

Universidade Federal do Espírito Santo

Vitória, Agosto de 2013

A minha avó, Zita Muniz de Almeida.

AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Deborah Araujo dos Santos, pelo apoio e motivação durante esses anos de curso.

Aos meus Pais pelo carinho, atenção e investimento na minha educação e crescimento.

Ao professor Dr. Eustáquio V. R. de Castro e Dr. Wanderson Romão pela oportunidade de integrar a equipe do NCQP e participar do desenvolvimento das atividades no Laboratório de Petroleômica e Química Forense.

Ao Prof. Dr. Alvaro Cunha Neto, Prof. Dr. Boniek Gontijo Vaz e a Prof. Dra. Rosana Cardoso Lopes por aceitarem prontamente a participar da banca de dissertação.

Ao CENPES, em especial ao Alexandre, Felipe Flemming e Felipe Mauro por disponibilizarem as amostras utilizadas no desenvolvimento desse trabalho.

Ao Labpetro pelas análises de caracterização das amostras.

Ao laboratório de RMN, em especial ao prof. Dr. Alvaro Cunha Neto e a supervisora Emanuele Catarina da Silva Oliveira.

Aos colegas do grupo de pesquisa: Gabriela, Helber, Heloisa, Iendel, Leticia, Lilian, Lindamara e Vitor.

Aos colegas de curso: Artur, Esther, Larissa, Rodolfo, Maicon, Vitor e Lucas.

Aos colegas de trabalho pelas horas do café e discussões construtivas sobre a vida: Guto, Emanuel, Paulinho, Rodrigo e Thalles.

Ao PPGQUI-UFES.

“Aquele que luta com monstros deve acautelar-se para não tornar-se também um monstro. Quando se olha muito tempo para um abismo, o abismo olha para você.”

Friedrich Nietzsche

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas (bilhões de barris) – 2011.	22
Figura 2. Evolução das reservas provadas de petróleo, localizadas em terra e mar, no período de 2002 a 2011.....	24
Figura 3. Porcentagens médias para cada tipo de compostos presente no petróleo.	27
Figura 4. Ilustração de hidrocarbonetos saturados, compostos naftênicos e aromáticos.....	28
Figura 5. Estruturas propostas para compostos nitrogenados básicos e não-básicos.	30
Figura 6. Prováveis estruturas para compostos sulfurados do petróleo.	31
Figura 7. Prováveis compostos oxigenados encontrados no petróleo.....	32
Figura 8. Ilustração de um esquema de uma fonte de ionização por "Electrospray".	36
Figura 9. Esquema de uma fonte de ionização e dessorção a laser assistida por matriz (MALDI).	38
Figura 10. Ilustração de um esquema da fonte de ionização química a pressão atmosférica (APCI).....	39
Figura 11. Sequência de reações para formação dos íons primários na fonte de APCI.....	40
Figura 12. Ilustração de um esquema da fonte de fotoionização a pressão atmosférica (APPI).	41
Figura 13. Ilustração do arranjo interno do FT-ICR MS <i>Solarix</i>	43
Figura 14. Movimento ciclotrônico de íons na presença de um campo magnético...43	
Figura 15. Ilustração de uma cela de ICR e das etapas da aquisição de um espectro.....	45
Figura 16. Histograma de classes e DBE vs intensidade.	46
Figura 17. Exemplo de um gráfico de DBE vs número de carbono.	48
Figura 18. Exemplo de um diagrama de van Krevelen.....	49
Figura 19. Estruturas representativas para possíveis ácidos naftênicos.	52
Figura 20. Saída o separador (figura da esquerda) encontra-se o / w interface.	

Depósito de naftenato de cálcio em um separador óleo/água (imagem da direita)...	54
Figura 21. Provável mecanismo de ativação e/ou passivação da corrosão naftênica.	55
Figura 22. Processos de tratamento térmico para as amostras A e B nas temperaturas de (▲) 280 °C, (●) 300 °C e (■) 350 °C.....	61
Figura 23. Espectros de ESI(-)-FT-ICR MS das amostras A (óleo original) e A4-6 (óleos termicamente tratados a 2, 4 e 6 horas).	62
Figura 24. Distribuição de classes de compostos dos óleos submetidos ao tratamento térmico a 280 e 300°C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas analisados por ESI(-)-FT-ICR MS.....	63
Figura 25. Perfil distribuição DBE por intensidade para a classes O2 identificada por ESI(-)-FT-ICR MS nas amostras de óleo submetidas ao tratamento térmico a 280 e 300 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas.	64
Figura 26. Perfil de distribuição DBE por intensidade para a classes N identificada por ESI(-)-FT-ICR MS nas amostras de óleo submetidas ao tratamento térmico a 280 e 300 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas.	65
Figura 27. Distribuição de DBE e número de carbono dos compostos da classe O2 para amostras submetidas ao tratamento térmico a 280 e 300 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas.	66
Figura 28. Distribuição de DBE e número de carbono dos compostos da classe N para amostras submetidas ao tratamento térmico a 280 e 300 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas.	68
Figura 29. Espectros de ESI(-)-FT-ICR MS das amostras B (óleo original) e B7-9 (óleos termicamente tratados a 2, 4 e 6 horas).	69
Figura 30. Distribuição de classes de compostos dos óleos submetidos ao tratamento térmico a 280, 300 e 350 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas analisados por ESI(-)-FT-ICR MS.....	70
Figura 31. Diagrama distribuição DBE por intensidade para a classes O2 identificada por ESI(-)-FT-ICR MS nas amostras de óleo submetidas ao tratamento térmico a 280 e 300 e 350 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas.....	71
Figura 32. Diagrama distribuição DBE por intensidade para a classes N identificada por ESI(-)-FT-ICR MS nas amostras de óleo submetidas ao tratamento térmico a 280 e 300 e 350 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas.	71
Figura 33. Distribuição de DBE e número de carbono dos compostos da classe O2	

para amostras submetidas ao tratamento térmico a 280, 300 e 350 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas.	73
Figura 34. Distribuição de DBE e número de carbono dos compostos da classe N para amostras submetidas ao tratamento térmico a 280, 300 e 350 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas.	74
Figura 35. Exemplo de estruturas de asfaltenos: a) estrutura tipo continental e b) estrutura tipo ilha.	77
Figura 36. Estruturas moleculares e coloidais dominantes para os asfaltenos em solventes e no petróleo.	77
Figura 37. Espectro de FT-ICR MS para a amostra de asfalto I usando as fontes (a) ESI(+), (b) APCI(+), (c) APPI(+), e (+)LDI.	89
Figura 38. Espectro de FT-ICR MS para a amostra padrão de asfalto usando as fontes (a) ESI(-), (b) APCI(-), (c) APPI(-), e (-)LDI.	90
Figura 39. Espectros de LDI(+)-FT-ICR MS para as amostras de asfalto preparadas em (a) CS ₂ , (b) THF e (c) tolueno. E espectros de MALDI(+)-FT-ICR MS para as amostras de asfalto usando as matrizes (d) CHCA, (e) DHB e (f) ácido sinápico.	91
Figura 40. Espectros de (a) APCI(+), (b) APPI(+), e (c) LDI(+)-FT-ICR MS para uma solução de fulereno; e espectros de (d) APCI(+), (e) APPI(+)-FT-ICR MS para uma amostra de asfaltenos dopada com fulereno C ₆₀	92
Figura 41. Distribuição de classes de compostos para a amostra padrão a partir das fontes de ESI(+), APCI (+), APPI (+) e LDI (+)-FT-ICR MS.	93
Figura 42. Distribuição de classes de compostos para a amostra padrão a partir das fontes de ESI(-), APCI (-), APPI (-) e LDI (-)-FT-ICR MS.	94
Figura 43. Diagrama de distribuição de DBE x NC para a classe N[H], no modo positivo de aquisição de íons, para amostra padrão de asfalto usando as fontes (a) ESI(+), (b) APCI, (c) APPI e (d) LDI.	95
Figura 44. Diagrama de distribuição de DBE x NC para a classe HC[H], no modo positivo de aquisição de íons, para amostra padrão usando as fontes (a) APCI, (b) APPI e (c) LDI.	96
Figura 45. Diagrama de distribuição de DBE x NC para a classe N[H], no modo negativo de aquisição de íons, para amostra padrão de asfalto usando as fontes (a) ESI(+), (b) APCI, (c) APPI e (d) LDI.	97
Figura 46. Diagrama de distribuição de DBE x NC para a classe NO[H], no modo	

negativo de aquisição de íons, para amostra padrão usando as fontes (a) ESI, (b) APPI e (c) APCI.....	97
Figura 47. Diagrama de van Krevelen para o perfil das classes $N_x[H]$ da amostra padrão obtida em diferentes métodos de ionização.	98
Figura 48. Diagrama de van Krevelen para o perfil das classes NO_x da amostra padrão obtida em diferentes métodos de ionização.	99
Figura 49. Espectro de 1H -RMN obtido para as amostras (a) I, (b) II, (c) III e (d) IV.	100
Figura 50. Possível mecanismo de formação dos íons $[M - H]^+$ por APCI(+) utilizando pentano como solvente.	102
Figura 51. Espectros de APPI(+) e APCI(+)-FT-ICR MS das amostras de asfaltenos.	103
Figura 52. Espectros de APCI(-) e APPI(-)-FT-ICR MS para as amostras de asfaltenos I, II, III e IV.	104
Figura 53. Perfil da distribuição de classes obtidas pela análise de APPI e APCI(+) FT-ICR MS.	105
Figura 54. Perfil da distribuição de classes obtidas pela análise de APPI e APCI(-) FT-ICR MS.	106
Figura 55. Gráficos de número de carbono vs DBE da classe $HC[H]$ das amostras analisadas.	107
Figura 56. Gráficos de número de carbono vs DBE da classe $HC[H]$ detectada por APCI(+)-FT-ICR MS.....	108
Figura 57. Gráficos de número de carbono vs DBE da classe $N[H]$ detectada por APPI(-)-FT-ICR MS.....	109
Figura 58. Gráficos de número de carbono vs DBE da classe $N[H]$ detectada por APCI(-)-FT-ICR MS.	110
Figura 59. Diagramas de van Krevelen para o perfil das classes $N_x[H]$ das amostra (a) I, (b) II, (c) III e (d) IV construídos a partir dos resultados de APPI(-)-FT-ICR MS.	111
Figura 60. Diagramas de van Krevelen para o perfil das classes $N_xO_y[H]$ das amostra (a) I, (b) II, (c) III e (d) IV construídos a partir dos resultados de APPI(-)-FT-ICR MS.....	112
Figura 61. Diagramas de van Krevelen para o perfil das classes $N_x[H]$ das amostra (a) I, (b) II, (c) III e (d) IV construídos a partir dos resultados de APCI(-)-FT-ICR MS.	

.....	113
Figura 62. Diagramas de van Krevelen para o perfil das classes $NxOy[H]$ das amostra (a) I, (b) II, (c) III e (d) IV construídos a partir dos resultados de APPI(-)-FT-ICR MS.....	113
Figura 63. Espectros de FT-ICR MS dos óleos e seus respectivos asfaltenos usando a fonte de APPI (+).....	116
Figura 64. Espectros de FT-ICR MS dos óleos e seus respectivos asfaltenos usando a fonte de APPI (-).....	116
Figura 65. Perfil da distribuição de classes obtidas pela análise de APPI(+)-FT-ICR MS dos óleos originais e seus respectivos asfaltenos.	118
Figura 66. Perfil da distribuição de classes obtidas pela análise de APPI(-)-FT-ICR MS dos óleos originais e seus respectivos asfaltenos.	119
Figura 67. Gráficos de NC vs DBE para as classes HC e HC[H] construídos a partir os dados de APPI(+)-FT-ICR MS para as amostras de asfaltenos A, B e C.....	120
Figura 68. Gráficos de NC vs DBE para as classes N e N[H] construídos a partir os dados de APPI(+)-FT-ICR MS para as amostras de asfaltenos A, B e C.	121
Figura 69. Gráficos de NC vs DBE para as classes N e N[H] construídos a partir os dados de APPI(-)-FT-ICR MS para as amostras de asfaltenos A, B e C.	122
Figura 70. Diagrama de van Krevelen para o perfil das classes Nx no modo positivo de aquisição de íons.	123
Figura 71. Diagrama de van Krevelen para o perfil das classes Nx no modo negativo de aquisição de íons.	124
Figura 72. Diagrama de van Krevelen para o perfil das classes $NxOy$ no modo negativo de aquisição de íons.	125

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação do Petróleo segundo a escala de °API.	26
Tabela 2. Análise elementar média de para um típico óleo cru (wt %).	26
Tabela 3. Classificação o óleo quanto a proporção de compostos.	29
Tabela 4. Valores de NAT para as amostras A e B originais e termicamente tratadas.	60
Tabela 5. Dados sobre asfaltenos reportados na literatura durante nos últimos anos.	79
Tabela 6. Caracterização físico-química do primeiro conjunto de óleos utilizados. ..	82
Tabela 7. Caracterização físico-química do segundo conjunto de óleos utilizados...	83
Tabela 8. Percentual de asfaltenos recuperado do primeiro conjunto de amostras.	83
Tabela 9. Percentual de asfaltenos recuperado do segundo conjunto de amostras.	83
Tabela 10. Parâmetros utilizados na aquisição os espectros de FT-ICR MS no modo positivo, das amostras de asfaltenos.	86
Tabela 11. Parâmetros utilizados na aquisição os espectros de FT-ICR MS no modo negativo, das amostras de asfaltenos.	87
Tabela 12. Análise Elementar dos asfaltenos.	100
Tabela 13. Aromaticidade para as amostras I, II, III e IV.	101
Tabela 14. Teor de heteroatômos das amostras de asfalteno dado por CHNSO....	114
Tabela 15. Teor de hidrogênios aromáticos e alifáticos por RMN H1 para as amostras de óleo e seus respectivos asfaltenos.	115

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API – American Petroleum Institute

APCI – Ionização Química à Pressão Atmosférica (Atmospheric-pressure chemical ionization)

APPI - Fotoionização à Pressão Atmosférica (Atmospheric Pressure Photoionization)

ASTM – American Society for Testing and Materials

CAD – Dissociação ativada por colisão (collision activation dissociation)

DBE – Número de insaturações e anéis (double bound equivalent)

DQUI – Departamento de Química

ESI – Ionização por eletrospray (electrospray ionization)

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

FT-ICR – Ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier

FPSO – Plataforma que produz, processa, armazena e escoar petróleo (Floating, production, storage and offloading)

HPA – Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

ICR – Ressonância ciclotrônica de íons (ion cyclotron resonance)

IAT – Tempo e acumulação de íons (Ion Accumulation time)

IT – Aprisionamento de íons (Ion trap)

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)

KMD – Defeito de massa de Kendrick (Defect mass Kendrick)

KNM – Massa nominal de Kendrick (Kendrick nominal mass)

LABPETRO – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleo

MALDI-MS – Ionização/dessorção a laser favorecida por matriz (Matrix assisted laser desorption/ionization mass spectrometry)

MS – Espectrometria de Massas (Mass Spectrometry)

m/z– Razão massa-sobre-carga

NAT – Número de acidez total

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A

PPGQUI – UFES – Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo

PPM – Partes por milhão

RF – Radiofrequência

TOF – Tempo de voo (time-of-flight)

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

LISTA DE SÍMBOLOS

atm – Pressão atmosférica

B – Campo magnético

cm – Centímetros

d – Densidade

F_1 – Força eletromagnética

F_2 – Força referente ao movimento circular uniforme

g – Grama

h – Horas

Hz - Hertz

m – Massa

Da – Mili Dalton

mg – Miligrama

mL – Mililitros

mm – Milímetros

mmol – Milimol

psi – Libra força por polegada quadrada (*pound per square inch*)

q – Carga

r – Raio

v – Velocidade

V – Volts

ω – Velocidade angular

ω_c – Frequência ciclotrônica

RESUMO

O petróleo é uma mistura complexa, sendo uma das misturas mais desafiadoras para as análises químicas. Muitas técnicas são empregadas para a caracterização dos constituintes do óleo. Entretanto, quando combinamos o altíssimo poder de resolução e exatidão da espectrometria de massas, em especial a Ressonância Ciclotrônica de Íons com Transformada de Fourier, (FT-ICR MS) com fontes de ionização a pressão atmosférica, uma atribuição precisa de mais de 20 000 compostos orgânicos do petróleo pode ser obtida. Na indústria do petróleo existe um grande interesse na análise de ácidos naftênicos e asfaltenos devido a problemas como corrosão e formação de depósitos, que aumentam os custos de produção. Portanto este trabalho tem como objetivo a avaliação da termodegradação de ácidos naftênicos, além do emprego das fontes de ESI, APCI, APPI, LDI e MALDI para aquisição de novos dados relativos a caracterização de asfaltenos. Dois petróleos foram utilizados nos ensaios de termodegradação, o petróleo A com acidez de 2,38 mg KOH g⁻¹ e o petróleo B com 4,79 mg KOH g⁻¹ os quais foram tratados a 280, 300 e 350 °C pelo período de 2, 4 e 6 horas. De uma maneira geral, as principais classes identificadas para ambas às amostras foram O₂, N e NO₂, respectivamente. Uma leve redução do NAT e da abundância relativa referente à classe O₂ foram observado em função da temperatura e do tempo de envelhecimento (T = 280 → 300 °C e t = 2 → 6 h), sendo que a temperatura de tratamento térmico a 350 °C demonstrou-se determinante na remoção de compostos da classe O₂. O perfil químico de amostras de asfaltenos brasileiros foi avaliado utilizando-se cinco diferentes métodos de ionização em ambos os modos de ionização: positivo e negativo, depois, a distribuição de peso molecular, distribuição de classe, parcelas típicas de número de carbono contra DBE e diagramas van Krevelen foram obtidos e discutidos. Um comportamento atípico foi observado para a fonte de LDI e MALDI (±) FT-ICR MS. Um amplo perfil, de *m/z* 500-3000, apresentando espaçamento de 24 Da foi observado, e este corresponde a formas alotrópicas de fulereno, C₆₀. Em geral, os asfaltenos apresentaram um elevada proporção de espécies heteroatômicas como: HC, HC [H], N, N [H], N₂O, N₂O [H], N₂, N₂ [H], O, O[H] para o modo (+) e N, N [H], NO, NO [H], NO, NO₂[H], N₂O, N₂O[H] para o modo negativo. Nos diagramas de DBE contra o número de carbono, os asfaltenos mostraram para cada valor de DBE uma pequena amplitude de compostos com respeito à NC, proporcionando assim, imagens que formam uma linha de 45 ° entre os eixos CN e DBE. Isto indica que estes compostos não exibem grandes cadeias de alquílicas, sendo composta principalmente por anéis aromáticos. Em geral os diagramas de van Krevelen mostraram alta proporção de compostos com razão H/C ~0,7, corroborando com a existência de espécies altamente aromáticas.

Palavras-chave: Ácidos naftênicos, tratamento térmico, asfaltenos, espectrometria de massas, FT-ICR MS, ESI, APPI, APCI, MALDI, LDI.

ABSTRACT

Petroleum is a complex mixture, being one of the most challenging mixtures for chemical analyzes. Many techniques are employed to characterize constituents of the oil. However, when we combine the highest resolving power and accuracy of mass spectrometry, especially Ion Cyclotron Resonance Fourier Transform (FT-ICR MS) with sources of atmospheric pressure ionization, an assignment need more than 20 000 organic compounds in the oil can be obtained. In the oil industry there is a great interest in the analysis of asphaltenes and naphthenic acids due to problems such as corrosion and deposit formation, which increases production costs. Therefore this study aims to evaluate the thermodegradation of naphthenic acids, besides the use of sources of ESI, APCI, APPI, MALDI and LDI for the acquisition of new data on the characterization of asphaltenes. Two test oils were used in thermodegradation of the oil with an acidity of 2.38 mg KOH g⁻¹ and Oil B with 4.79 mg KOH g⁻¹ which were treated at 280, 300 and 350 °C for a period of 2, 4 and 6 hours. Generally, the major classes identified for both samples O2, NO2, and C, respectively. A slight reduction of NAT and relative abundance refers to the class O2 were observed as a function of temperature and aging time (T = 280 → 300 °C t = 2 → 6 h), and the heat treatment temperature at 350 °C showed a determinant for the removal of class O2. The chemical asphaltenes Brazilian samples was evaluated using five different methods of ionization in both modes of ionization: positive and negative, then the molecular weight distribution, distribution class, typical plots versus carbon number and DBE van Krevelen diagrams were obtained and discussed. An unusual behavior was observed for the LDI and MALDI source (±) FT-ICR MS. A comprehensive profile of m/z 500-3000, with spacing of 24 Da was observed, and this corresponds to allotropes of fullerene C60. In general, the asphaltenes had an heteroatômicas high proportion of species such as HC, HC [H], N, [H], N2O N2O [H] N2, N2 [M] O O [H] to mode (+) and N, [H], NO [H], NO, NO2, [H], N2O N2O [H] for the negative mode. In the diagrams DBE against the carbon number, the asphaltenes shown for each value of DBE composed of a small amplitude with respect to NC, thus providing images that form a line of 45 ° between the axes CN and DBE. This indicates that these compounds do not exhibit large chain alkyl, composed mainly of aromatic rings. In general diagrams van Krevelen showed a high proportion of compounds ratio H / C ~ 0.7, confirming the existence of highly aromatic species.

Keyword: Naphthenic acid, thermal treatment, asphaltenes, mass spectrometry, FT-ICR MS, ESI, APPI, APCI, MALDI, LDI.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	21
1.1 Histórico.....	21
1.2 Petróleo.....	25
1.3 Composição do petróleo	26
1.3.1. Hidrocarbonetos	27
1.3.2. Compostos polares.....	29
1.4 Caracterização do petróleo	32
1.4.1. Curva de destilação	32
1.4.2. Viscosidade	32
1.4.3. Número de acidez total.....	33
1.4.4. Teor de água e sais	33
1.5 Petroleômica	33
1.6 Espectrometria de massas	34
1.6.1. Fontes de ionização.....	35
1.6.2. Ionização a pressão atmosférica por electrospray (ESI)	35
1.6.3. Ionização e dessorção a laser assistida por matriz (MALDI)	36
1.6.4. Ionização química a pressão atmosférica (APCI).....	38
1.6.5. Fotoionização a pressão atmosférica (APPI).....	40
1.6.6. Espectrometria de massa de ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier (FT - ICR MS)	42
1.6.6.1. Movimento ciclôtrico de íons.....	43
1.6.6.2. Cella de ICR	45
1.6.7. Análise de dados em petroleômica.....	46
2. OBJETIVOS.....	50
2.1 Objetivos gerais.....	50
2.2 Objetivos específicos.....	50
3. DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS	51
3.1 INTRODUÇÃO.....	51
3.1.1. Origem e ocorrência	51
3.1.2. Propriedades e aplicações dos ácidos naftênicos	52
3.1.3. Problemas relacionados com os ácidos naftênicos	53
3.1.4. Processos para remoção de ácidos naftênicos	55
3.2 OBJETIVOS	57
3.2.1. Objetivos gerais	57
3.2.2. Objetivos específicos.....	57
3.3 METODOLOGIA.....	58

3.3.1.	Reagentes	58
3.3.2.	Metodologia para degradação térmica	58
3.3.3.	Número de acidez total (NAT).....	58
3.3.4.	Análises de ESI (-)-FT-ICR MS.....	58
3.4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
3.4.1.	Número de acidez total (NAT).....	60
3.4.2.	ESI (-)-FT-ICR MS	61
3.5	CONCLUSÃO	75
4.	CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTENOS POR FT-ICR MS.....	76
4.1.	INTRODUÇÃO.....	76
4.1.1.	Definição.....	76
4.1.2.	Problemas relacionados aos asfaltenos	78
4.1.3.	Caracterização.....	78
4.2.	OBJETIVOS.....	81
4.2.1.	Objetivos gerais	81
4.2.2.	Objetivos específicos.....	81
4.3.	METODOLOGIA.....	82
4.3.1.	Reagentes	82
4.3.2.	Caracterização das amostras de asfalteno.....	82
4.3.3.	Análise elementar (CHNSO).....	83
4.3.4.	Ressonância Magnética Nuclear de prótons RMN ¹ H	84
4.3.5.	Análises de FT-ICR MS	84
4.3.6.	Preparo das amostras para cada fonte de ionização.....	85
4.3.7.	Parâmetros de aquisição	86
4.4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
4.4.1.	Avaliação das respostas das fontes de ionização	88
4.4.1.1.	Espectros de FT-ICR MS para os modos positivo e negativo de aquisição de íons	88
4.4.1.2.	Distribuição de classe, DBE vs número de carbono e diagrama de van Krevelen	92
4.4.2.	Caracterização de amostras de asfalteno usando RMN-1H, CHNSO, APPI e APCI (±)-FT-ICR MS	99
4.4.2.1.	RMN ¹ H e CHNSO.....	99
4.4.2.2.	Perfis dos espectros de APPI e APCI (±)-FT-ICR MS.....	101
4.4.2.3.	Distribuição de classe, DBE vs número de carbono e diagrama de van Krevelen.....	104
4.4.3.	Caracterização de óleos e seus respectivos asfaltenos por APPI (±)-FT-ICR MS.....	114

4.4.3.1. RMN ¹ H e CHNSO	114
4.4.3.2. Espectros de APPI (±)-FT-ICR MS	115
4.4.3.3. Distribuição de Classes, DBE vs número de carbono e diagrama de van Krevelen	117
4.5. CONCLUSÃO	126
5. CONCLUSÃO GERAL	128
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	129

1. INTRODUÇÃO

1.1 Histórico

Em termos históricos, o registro da utilização do petróleo nas atividades humanas remonta ao surgimento das primeiras civilizações. Tijolos eram assentados com asfalto na antiga babilônia, o betume era utilizado na calefação de embarcações pelos fenícios. Os egípcios o empregaram na construção de pirâmides, no embalsamento de seus mortos e na pavimentação de estradas, enquanto que os gregos o empregaram em fins bélicos. Os pré-colombianos utilizavam o petróleo na decoração e impermeabilização de cerâmicas. Os incas, maias e outras civilizações antigas também estavam familiarizados com essa matéria-prima, uma vez que a aproveitavam para diversos fins.¹

Em torno de 1859, a descoberta e exploração de um poço de petróleo por Drake, Pensilvânia, Estados Unidos, e o resultado da destilação do petróleo em produtos que substituíam, com grande margem de lucro e eficiência, o querosene para iluminação obtido do carvão e do óleo de baleia serviram de estopim para exploração e sustentação do Petróleo como um produto comercial. Posteriormente, a inserção de motores a gasolina e diesel alavancou ainda mais esta indústria, pois começou-se o lucro com os derivados. Tal fato, propiciou a multiplicação de poços até o final do século.¹

A década de 50 foi marcada pela disseminação dessa atividade industrial, com descobertas de petróleo pela América do Sul, Ásia e Europa Oriental. A intensa atividade exploratória utilizando novas técnicas de exploração somada pelo pioneirismo marítimo, contribuíram para perda da hegemonia norte americana na exploração e produção de petróleo (que controlava 50 % de produção mundial). A década de 60 foi marcada pela ascensão dessa atividade de exploração onde o Oriente Médio e a União Soviética apresentaram grande sucesso na exploração de petróleo, com a descoberta de expressivas reservas de petróleo e gás, respectivamente. Além disso, esse período registrou-se uma abundância de petróleo disponível no mundo e um consumo desenfreado, estimulado pelo excesso de produção e pelos preços baixos. Nos anos 70 ocorreram grandes descobertas no Mar do Norte, no México e em países de terceiro mundo. Houve avanços na área de geoquímica orgânica, propiciando melhor entendimento das área de formação e

migração de petróleo. Nos anos de 1980 e 1990, os avanços tecnológicos desenvolveram e aperfeiçoaram técnicas de perfuração, reduzindo os custos de exploração e produção criando assim, um novo ciclo econômico para a indústria petrolífera.^{1,2}

Em 2011, as reservas provadas de petróleo no mundo atingiram a marca de 1,65 trilhão de barris, após um aumento de 1,88% em relação a 2010. As reservas dos membros da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (Opep) aumentaram em 2,48%, para 1,2 trilhão de barris, 72,4% do total mundial; enquanto que as dos países que não fazem parte da Opep tiveram um acréscimo de 0,34%, para 456,3 bilhões de barris. Com este incremento, em parte devido às descobertas na área do pré-sal, as reservas provadas brasileiras chegaram a 15,1 bilhões de barris de petróleo, e situaram o Brasil na 14ª posição do ranking mundial.³

A **Figura 1** mostra a distribuição das reservas de petróleo provadas, segundo regiões geográficas no mundo, de acordo com Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis de 2012.³



Figura 1. Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas (bilhões de barris) – 2011.

A história do petróleo no Brasil se iniciou com o Decreto de nº 2266, no qual o Marquês de Olinda concedeu a José Barros Pimentel o direito de extrair mineral betuminoso para fabricação de querosene, as margens do Rio Marau na província da Bahia. Em 1891, em Alagoas, surgem as primeiras notícias sobre pesquisas diretamente

relacionados com petróleo em função da existência de sedimentos argilosos betuminosos no litoral deste estado. Contudo, o primeiro poço brasileiro só foi perfurado em 1897, com o intuito de se encontrar petróleo no município de Bofete, no estado de São Paulo, segundo relatos da época, o poço com profundidade de 488 metros produziu apenas 0,5 m³ de óleo. Em 1919 foi criado o Serviço Geológico e Mineralógico do Brasil, que perfurou ao todo 63 poços em todo o Brasil, sem êxito algum. Somente em 1939, o recém-criado Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), obteve êxito na perfuração do poço DNPM-163, em Lobato, Bahia.¹ Em 1941 foi descoberto o primeiro campo comercial brasileira, em Candeias, Bahia. E em 1953, o monopólio estatal do petróleo brasileiro, foi instituído com a criação da Petrobras pelo governo de Getúlio Vargas, que foi o ponto de partida nas pesquisas do petróleo brasileiro. Desde sua criação, a Petrobras, já descobriu petróleo em vários estados e novos campos de petróleo estão sendo descobertos a cada década. Graça aos contínuos avanços tecnológicos de perfuração e produção na plataforma continental, a produção de petróleo no Brasil cresceu de cerca de 750 m³/dia na época da criação da Petrobras para mais de 182000 m³/dia no final da década de 90. Em 2006, com o início das operações da FPSO (*Floating Production Storage Offloading*) P-50, na Bacia de Campos (RJ), o Brasil alcançou a auto-suficiência na produção de petróleo.^{1,2}

Em 2011, a produção nacional de petróleo aumentou 2,5%, ultrapassando a marca de 768,5 milhões de barris, o que situou o Brasil na 13^a colocação no ranking mundial de produtores de petróleo. Nos últimos 10 anos, o crescimento médio anual da produção brasileira foi de 4,2%. A produção *offshore* correspondeu a 91,4% do total, sendo o Rio de Janeiro responsável por 81% dessa produção e 74% da produção total. Desde 2010, esse estado vem produzindo menos, mas no acumulado dos últimos 10 anos, seu crescimento anual foi de 2,9%. Foram produzidas no Brasil 54 correntes de petróleo com densidade média de 24,36 graus API e teor de enxofre de 0,54% em massa (% wt). A **Figura 2** mostra a evolução das reservas provadas de petróleo, localizadas em terra e mar, no período de 2002 a 2011, de acordo com Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2012.³

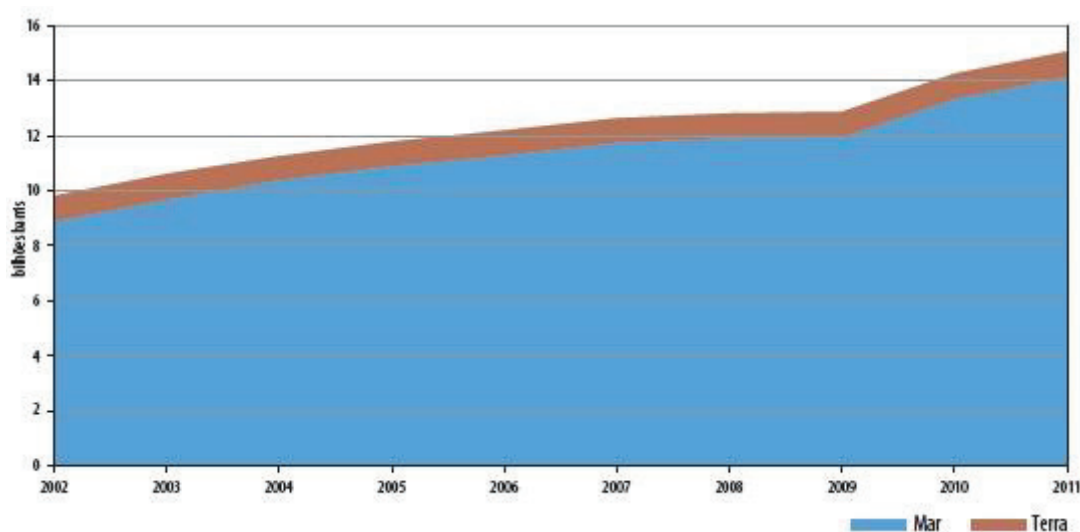


Figura 2. Evolução das reservas provadas de petróleo, localizadas em terra e mar, no período de 2002 a 2011.

No Espírito Santo, as pesquisas petrolíferas iniciaram-se em 1957 com o deslocamento de uma equipe Gravimétrica para São Mateus. O primeiro poço foi perfurado em Conceição da Barra em 1959, entretanto, não se obtendo êxito na descoberta de petróleo local. Em 1967, ocorreu a primeira descoberta de petróleo no solo espírito santense, no município de São Mateus. Na mesma década, em 1969, foi descoberto o primeiro campo que apresentava condições de produção comercial. Em 1978, foi descoberto o primeiro poço de petróleo no mar em condições comerciais, no campo de Cação. Na década de 80, o Espírito Santo alcançou a produção de 24.984 barris de óleo por dia, um recorde que perdurou até o ano de 2001. Em 2006, iniciou-se a extração experimental de óleo na camada do Pré-sal, no Campo de Jubarte, Sul do Estado, considerada uma das mais importantes jazidas de petróleo já descobertas no Brasil.

Em 2010, a Petrobras anunciou, oficialmente, o início da produção comercial na camada do Pré-sal no Espírito Santo, no campo de Cachalote, com o FPSO Capixaba (sigla em inglês que significa plataforma que produz, processa, armazena e escoar petróleo). Nos últimos anos, o Espírito Santo tem sido destaque na produção de petróleo e gás natural no Brasil. Com as descobertas realizadas, principalmente pela Petrobras, o Estado tornou-se a segunda maior província petrolífera do País. O Estado é o segundo maior produtor de petróleo do Brasil e deverá alcançar, até o final de 2015, uma produção de cerca de 500 mil barris por dia. Os campos petrolíferos se localizam tanto em terra quanto em mar, em águas rasas, profundas e ultraprofundas.⁴

1.2 Petróleo

A definição de Petróleo segundo a *Chemical Abstracts Service* (CAS) é: “Petróleo é uma combinação complexa de hidrocarbonetos. É constituída predominantemente por hidrocarbonetos alifáticos, alicíclicos e aromáticos. Pode conter também pequenas quantidades de oxigênio, nitrogênio e compostos de enxofre. São compreendidos em categorias como petróleos leves, médios e pesados petróleos, bem como os óleos extraídos de areias betuminosas”.⁵

A origem do petróleo ainda é um assunto muito discutido e estudado, inúmeras teorias foram elaboradas desde sua descoberta para tentar explicar a sua gênese. Atualmente, a teoria orgânica moderna é tida como a mais aceita. Segundo esta teoria, o petróleo é formado a partir da deposição da matéria orgânica, proveniente de restos de animais e plantas, em bacias sedimentares. Ao longo de milhares de anos, essa matéria orgânica foi submetida a processos de biodegradação e transformação físico-química, que resultaram em modificações da sua composição química.¹

As características dos óleos estão intimamente relacionadas com seus reservatórios de origem. Variação no que diz respeito à cor, odor e propriedades de fluxo, as quais refletem a diversidade de sua origem. Alguns óleos são pretos, densos, viscosos, com pouco ou nenhum gás, porém outros são castanhos, com baixa viscosidade e densidade e liberam quantidade apreciável de gás.^{6,2}

Diante dessas diferenças nas características dos óleos crus, alguns parâmetros foram criados com o intuito de se uniformizar e facilitar a classificação e descrição de diferentes óleos. O ° *American Petroleum Institute* (API) criou o API (**equação 1**) como forma de expressar a densidade do óleo por meio de um índice adimensional.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d(60/60)} - 131,5 \quad (1)$$

A escala API é inversamente proporcional à densidade, desse modo quanto maior a densidade, menor o grau API, e consequentemente mais pesado é o óleo.^{7,8} Encontram-se os valores de °API definidos pelo setor de abastecimento da Petrobras para classificação dos petróleos.⁹

Tabela 1. Classificação do Petróleo segundo a escala de °API.

Petróleo	°API	Densidade 20/40 °C
Extra-Leve	> 40,0	< 0,821
Leve	40,0 – 33,0	0,821 – 0,857
Médio	33,0 – 27,0	0,857 – 0,889
Pesado	27,0 – 19,0	0,889 – 0,937
Extra-Pesado	19,0 – 15,0	0,937 – 0,962
Asfáltico	< 15,0	> 0,962

1.3 Composição do petróleo

O petróleo é uma mistura complexa de compostos. No mesmo, hidrocarbonetos com distribuição de número de carbono na faixa de C₁ a superior a C₆₀ podem ser encontrados, sendo que os teores de carbono e hidrogênio somam mais que 90%. Além dos hidrocarbonetos, outros compostos podem ser encontrados no petróleo como compostos orgânicos nitrogenados, oxigenados, sulfurados, complexos organometálicos contendo níquel e vanádio e gases dissolvidos como, por exemplo, o sulfeto de hidrogênio. Entretanto, no geral todos os óleos possuem quantidades semelhantes dos elementos que os compõem. A composição média de um óleo pode ser vista na **Tabela 2.**^{1,5}

Tabela 2. Análise elementar média de para um típico óleo cru (wt %).

Carbono	83~87%
Hidrogênio	11~14%
Enxofre	0,06~8%
Nitrogênio	0,11~1,7%
Oxigênio	0,1~2%
Metais	Até 0,3%

Os compostos presentes no petróleo também podem ser classificado quanto sua natureza, podendo ser divididos em hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos, ou

também em função da sua composição, geralmente expressa em termos da proporção de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares.¹⁰

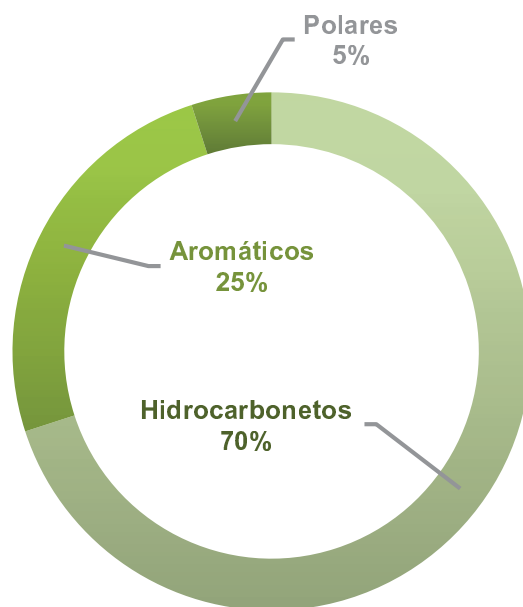


Figura 3. Porcentagens médias para cada tipo de compostos presente no petróleo.

1.3.1. Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são compostos orgânicos formados por carbono e hidrogênio, e são classificados quanto a sua estrutura em saturados, insaturados e aromáticos. Os hidrocarbonetos saturados, também denominados de alcanos ou parafinas, são aqueles cujos átomos de carbono são unidos somente por ligações simples e ao maior número de átomos de hidrogênio possível. Normalmente são os compostos encontrados em maior quantidade nos óleos. Entretanto, sua proporção varia de acordo com as características do óleo; os óleos parafínicos-naftênicos apresentam aproximadamente 60 wt % de parafinas, já os óleos aromáticos apresentam cerca de 40-45 wt %.^{1,7}

Os hidrocarbonetos naftênicos são compostos que apresentam estruturas cíclicas e saturadas, não apresentando anéis aromáticos. Eles possuem de um ou mais anéis saturados, que em sua maioria são derivados do ciclopentano e ou cicloexano, aos quais cadeias alquílicas podem estar ligadas. Na indústria do petróleo, os hidrocarbonetos naftênicos são conhecidos assim, devido à sua presença no petróleo ocorrer a partir da nafta.^{6,7}

Os compostos aromáticos, também conhecidos como HPA (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos), constituem uma série importante de hidrocarbonetos encontrados em quase toda mistura do petróleo de qualquer parte do mundo. Os compostos aromáticos são hidrocarbonetos cíclicos insaturados que podem conter em sua estrutura cadeias alquílicas e ou anéis naftênicos fundidos. A **Figura 4** ilustra algumas estruturas típicas de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos.

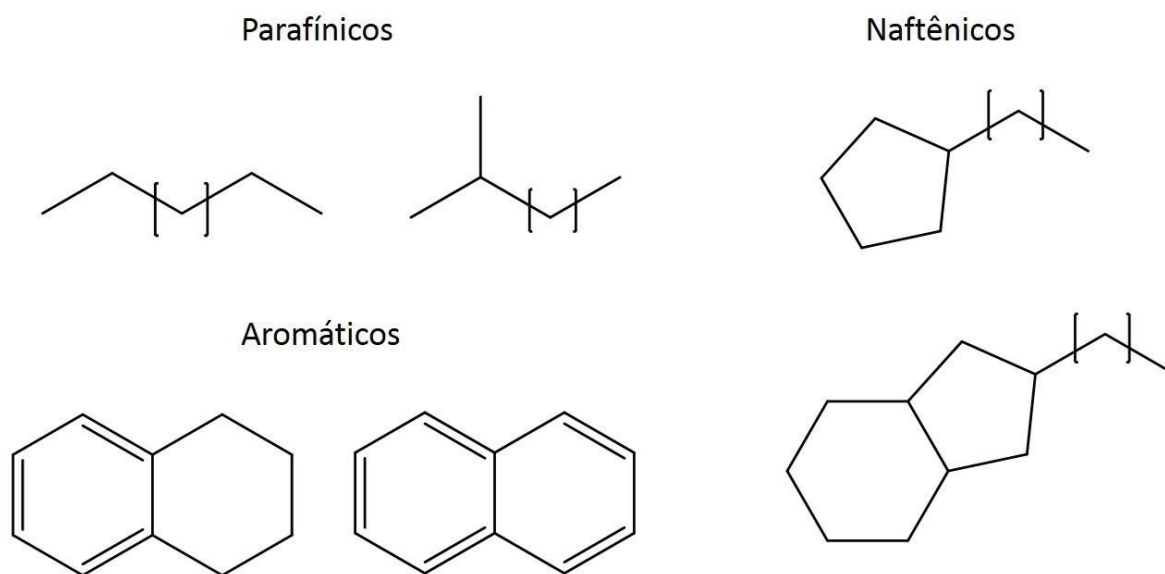


Figura 4. Ilustração de hidrocarbonetos saturados, compostos naftênicos e aromáticos.

A classificação dos diversos tipos de petróleos é baseada nos teores de cada um desses compostos presentes no óleo, uma vez que essa classificação é realizada em função da proporção dos constituintes existentes.¹ A **Tabela 3** mostra as possíveis classificações de um óleo típico, baseada nas classes e as proporções de compostos presentes.

Tabela 3. Classificação o óleo quanto a proporção de compostos.

Classificação	Distribuição de compostos
Parafínica	75% ou mais de parafinas e até 10% de resinas e asfaltenos
Parafínico-naftênica	50-70% de parafina, 25-40% de naftênicos e 5-15% de resinas e asfaltenos
Naftênica	70% ou mais de naftênicos
Aromática- intermediária	50% ou mais de hidrocarbonetos aromáticos e 10-30% de resinas e asfaltenos
Aromático-naftênica	35% ou mais de naftênicos e 25% ou mais de resinas e asfaltenos
Aromático-asfáltica	35% ou mais de resinas e asfaltenos

1.3.2. Compostos polares

Os compostos polares são uma classe importante de substâncias presentes no petróleo. São constituídos por sistemas aromáticos e naftênicos que apresentam N, S e O em sua estrutura e constituem em média 5 wt % da composição total do óleo. Eles são responsáveis por indicar uma série de características do petróleo, tais como origem, evolução térmica e grau de biodegradação. Eles podem ser encontrados ao longo de todos os cortes de petróleo, entretanto tendem a se concentrar nos cortes mais pesados e estão presentes em maiores quantidades em óleos pesados e extrapesados.¹¹

Os compostos nitrogenados presentes no petróleo compreende a faixa de 0,01 a 0,8 wt %, tendo maior proporção em cortes mais pesados.^{1,11} Eles aparecem no óleo cru tanto a partir de uma forma simples como compostos heterociclos simples até estruturas mais complexas como quinolinas, pirróis, indóis, porfirinas, podendo inclusive, serem formados através de combinações em suas estruturas com outros heteroátomos como S ou O, levando a compostos do tipo NO, NS, NOS entre outros.¹¹

Eles são classificados como básicos, sendo formados principalmente por um anel de piridina; e não-básicos, com uma estrutura pirrólica, **Figura 5**. Os compostos nitrogenados são estáveis e, conseqüentemente, aumentam a capacidade do óleo de reter água, formando assim, uma emulsão. Durante o refino, eles provocam a formação de gomas e mudança de coloração, além de serem responsáveis pela envenenamento de catalisadores.¹

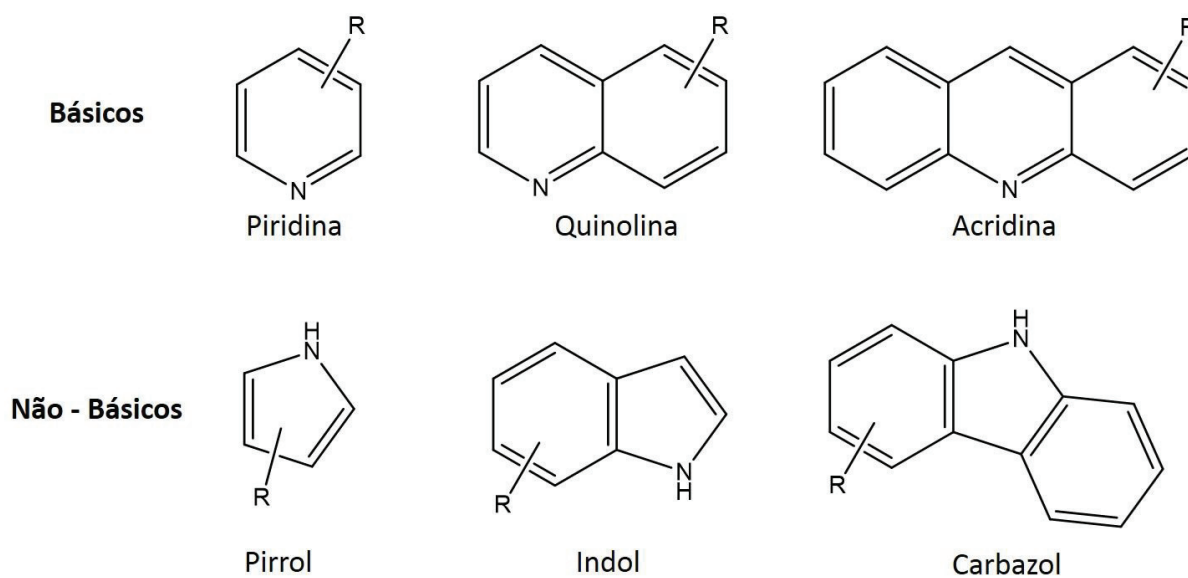


Figura 5. Estruturas propostas para compostos nitrogenados básicos e não-básicos.

A concentração total de enxofre no petróleo varia amplamente de 0,1 a 5 wt %.¹¹ Óleos cujo teor de enxofre é menor do que 1 wt % são referenciados como “doce” enquanto aqueles com mais de 1 wt % são ditos como azedo.^{10,12} De uma maneira geral, estes compostos estão presentes em todos os petróleos e, na maioria das vezes, assume-se a tendência que, quanto maior a densidade do petróleo (e conseqüentemente menor °API), maior o teor de enxofre.^{10,13} O enxofre ocorre no petróleo nas formas de sulfetos, polissulfetos, benzotiofenos e derivados, gás sulfídrico, dissulfetos, mercaptanas, tiofenos, podendo inclusive, formarem compostos pela combinação com outros heteroátomos como N ou O, levando a compostos do tipo NO, NS, NOS.¹ Eles são responsáveis pela estabilização de emulsões, aumento da corrosividade do óleo e contaminação de catalisadores. A **Figura 6** ilustra algumas estruturas prováveis para compostos sulfurados.

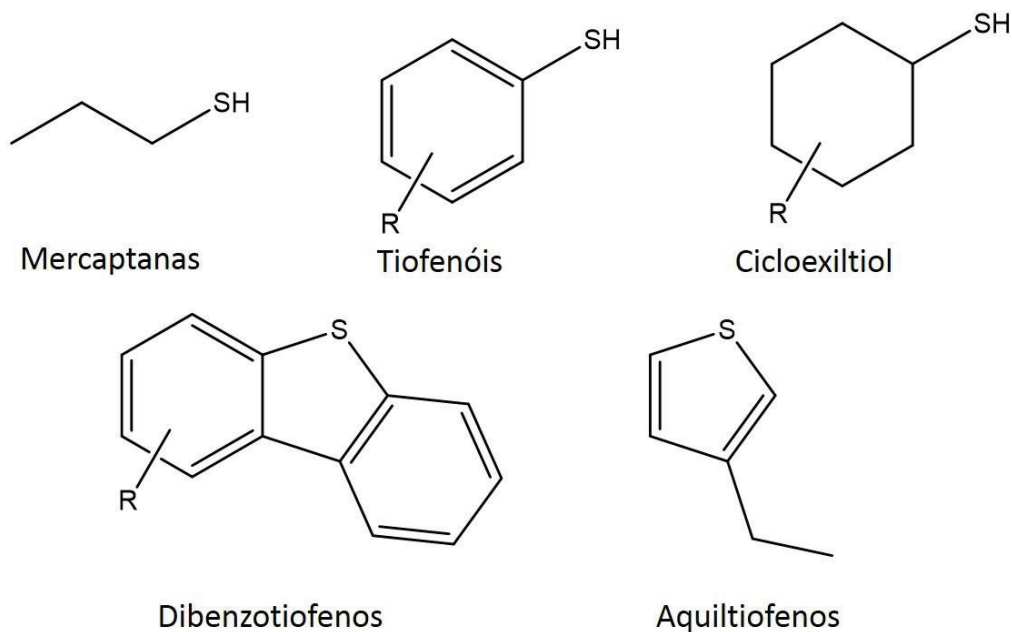


Figura 6. Prováveis estruturas para compostos sulfurados do petróleo.

Por fim, os compostos oxigenados completa a classe de compostos polares integrantes do petróleo cru com um teor menor do que 2 wt %.¹² Eles podem ocorrer em diversas formas no óleo como ácidos, fenóis, cresóis, cetonas e ésteres, sendo responsáveis por uma série de fatores que prejudicam as etapas de exploração e produção bem como o refino do petróleo, tais como corrosão, formação de emulsão, depósitos de naftenatos e formação de goma.^{6,10,11} A **Figura 7** ilustra algumas estruturas prováveis para estes compostos.

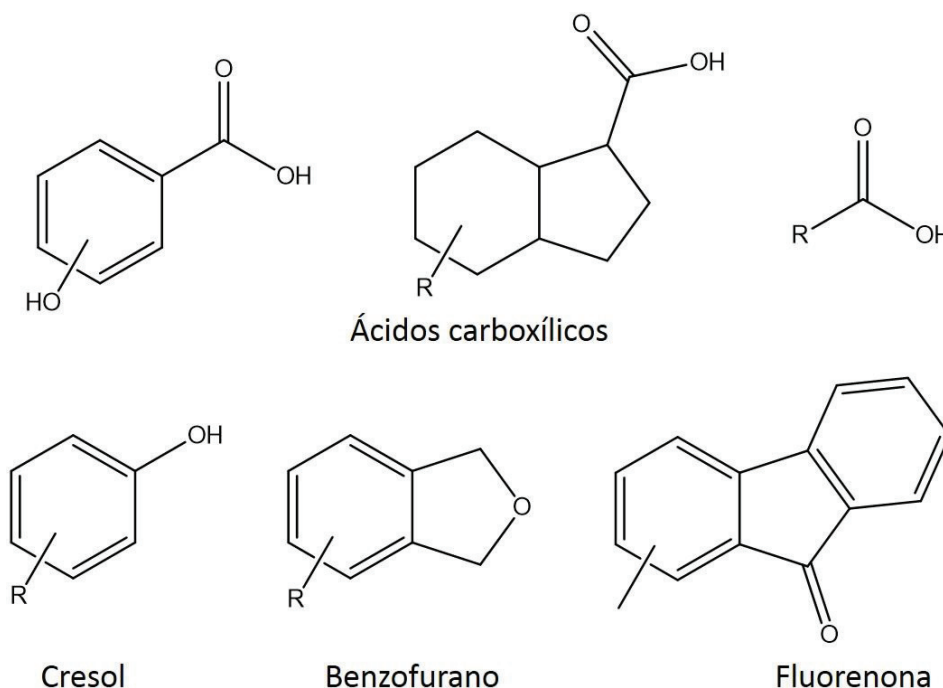


Figura 7. Prováveis compostos oxigenados encontrados no petróleo.

1.4 Caracterização do petróleo

1.4.1. Curva de destilação

Os compostos do petróleo pode ser separados conforme sua diferença de volatilidade. Sendo assim, cada petróleo possui uma curva de destilação característica. O método de destilação é usado para dar uma indicação aproximada dos intervalos de destilação do petróleo bruto, estes dados são utilizados como base em vários setores da indústria petrolífera, tais como refino, logística, abastecimento, entre outros. Esta curva é obtida por meio de metodologias consolidadas pela *American Society for Testing and Materials*, norma ASTM D-2892.¹⁵

1.4.2. Viscosidade

A viscosidade mede a resistência de um fluido ao escoamento e sua determinação segue a metodologia descrita nas normas ASTM D-7042-04.¹⁶ A viscosidade absoluta é definida como a força por unidade de área requerida para manter um fluido em velocidade constante em um determinado espaço. Dessa forma, quanto maior a viscosidade do petróleo menor será sua velocidade de escoamento e conseqüentemente mais energia deverá ser empregada para se fazer o seu arraste.

1.4.3. Número de acidez total

A acidez do petróleo e seus derivados são monitorados segundo a metodologia descrita nas normas ASTM D-974¹⁷ e ASTM D 664-04¹⁸. O número de acidez total (NAT) relaciona a quantidade de ácidos presentes no óleo com a quantidade de hidróxido de potássio, KOH, em miligramas, necessário para neutralizar um grama do produto. Tanto a norma ASTM D-974¹⁷, que descreve uma titulação calorimétrica, quanto à norma ASTM D-664-04¹⁸, que descreve uma titulação potenciométrica, determinam a quantidade total de ácidos no óleo, sejam eles ácidos naftênicos, graxos ou inorgânicos. A acidez do petróleo é considerada elevada se a mesma estiver acima de 0,5 mg de KOH por g de petróleo.

1.4.4. Teor de água e sais

O teor de sais no petróleo é monitorado segundo a metodologia descrita nas normas ASTM D-512¹⁹ e D-6470²⁰. O sal pode se encontrar dissolvido ou na forma de sólidos suspensos na água em emulsão com o óleo. A quantidade de sal e areia presente no óleo cru prejudica diretamente o processamento e refino do petróleo, pois estes agregados formam depósitos, provocam corrosão e afetam o desempenho de catalisadores nas unidades de conversão da refinaria. Para retirar os sais do petróleo adiciona-se água ao mesmo com a finalidade de dissolvê-los. Em seguida, adiciona-se desemulsificantes para retirar a água.

1.5 Petroleômica

Devido à complexidade da composição química do petróleo e a grande necessidade da correlação com suas propriedades físico-químicas, surge um novo termo dentro da ciências *omics*, a Petroleômica. A Petroleômica é um novo ramo da ciência focada no estudo dos componentes presentes no petróleo e cujo objetivo é relacionar a composição química do óleo com propriedades e reatividade que o mesmo apresenta. Este conceito não é novo para a indústria, haja vista que a composição química do petróleo é essencial para toda indústria petroquímica. O conhecimento da composição química de um óleo é um fator crítico para a seleção do tipo de processamento do óleo, das condições de refino e, principalmente, para a valoração do mesmo. Portanto, as informações obtidas nos estudos em Petroleômica permitem à empresa explorar

as reservas de petróleo de forma mais eficiente, prever problemas de produção, evitar incrustações de tubos, reduzir subprodutos e resíduos de refinação, reduzir os custos de produção.^{21,22}

Uma variedade de técnicas analíticas têm sido empregadas com o intuito de caracterizar a composição química do Petróleo. Dentre elas, a espectrometria de massas (MS) através de inserção direta ou combinada com diferentes técnicas de separação tem sido utilizada na caracterização abrangente de destilados de petróleo. Todavia, a complexidade da composição do petróleo bruto e seus derivados requer uma altíssima exatidão e resolução nas medidas do que a maioria dos analisadores de massas podem fornecer.²³ Diante disso a espectrometria de massas por ressonância ciclônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS) surge como um expoente, pois possui a resolução e exatidão de massas necessária para resolver individualmente cada componente de uma matriz complexa, que permite a classificação dos compostos por tipo de classe (conteúdo de heteroatômico), DBE (número de ligações duplas/anéis) e número de carbonos. As análises de petróleo e seus derivados por meio desta técnica têm identificado milhares de espécies que compõem dezenas de diferentes classes de compostos.¹¹

1.6 Espectrometria de massas

A espectrometria de massas (do inglês: *Mass Spectrometry* - MS) é uma técnica analítica em que átomos ou moléculas são ionizados e separados de acordo com suas relações massa-sobre-carga (m/z). Tal relação é utilizada como base para se obter informações relativas a massa molar e características estruturais de uma amostra. Graças a sua versatilidade, a MS, foi difundida entre várias áreas da química, ocupando uma posição de destaque entre as técnicas analíticas devido a sua sensibilidade inigualável, velocidade de análise e limite de detecção.²⁴

Além de discriminar íons, a MS é capaz de detalhar a quantidade de íons gerados em uma determinada relação m/z , determinar o perfil isotópico que é único para cada substância, inferir a composição elementar de uma substância a partir da exatidão em massas, elucidar a estrutura molecular e quantificar.²⁴

Os espectrômetros de massas são constituídos basicamente por um sistema de injeção de amostra; uma fonte de ionização; um analisador de massas; um detector, responsável por transformar a abundância de íons em sinal de corrente elétrica, que

posteriormente, será processado e convertido em função da razão m/z .²⁵ Diferentes fontes de ionização juntamente com analisadores de massas estão disponíveis no mercado, fato que demonstra a enorme versatilidade e aplicabilidade da MS.

1.6.1. Fontes de ionização

É importante ressaltar que átomos ou moléculas neutras não são analisados, apenas espécies iônicas. Portanto, é necessário a existência de um sistema que possa gerar íons na fase gasosa ou transferir espécies iônicas em solução para a fase gasosa. As fontes de ionização determinam a versatilidade da MS, pois as fontes de íons são responsáveis pelos tipos de analitos que podem ser analisados. Inúmeros métodos para gerar íons foram desenvolvidos ao longo da história da espectrometria de massas.²⁴

1.6.2. Ionização a pressão atmosférica por electrospray (ESI)

Em 1968, a partir alguns trabalhos de aspectos fundamentais do processo de produção de carga, com destaque para DOLE *et. al* (1968), sugeriram o *electrospray* (ESI) como um possível modo de ionização para espectrometria de massas.²⁷ No entanto, foi YAMASHITA e FENN (1984) que demonstraram a aplicabilidade da fonte de ESI como um método de ionização branda.²⁸ A demonstração da aplicabilidade desta fonte para análises de macromoléculas recompensou John Bennett Fenn com o Prêmio Nobel em 2002.²⁹

Na fonte ESI as moléculas do analito são ionizadas em solução e transferidas para fase gasosa como entidades isoladas, geralmente na forma de cátions (modo positivo), ou ânions (modo negativo). Através desse método de ionização moléculas de baixo ou alto peso molecular, alta polaridade e complexidade estrutural podem ser facilmente analisadas por espectrometria de massas. A **Figura 8** ilustra o esquema de uma fonte ESI.³⁰

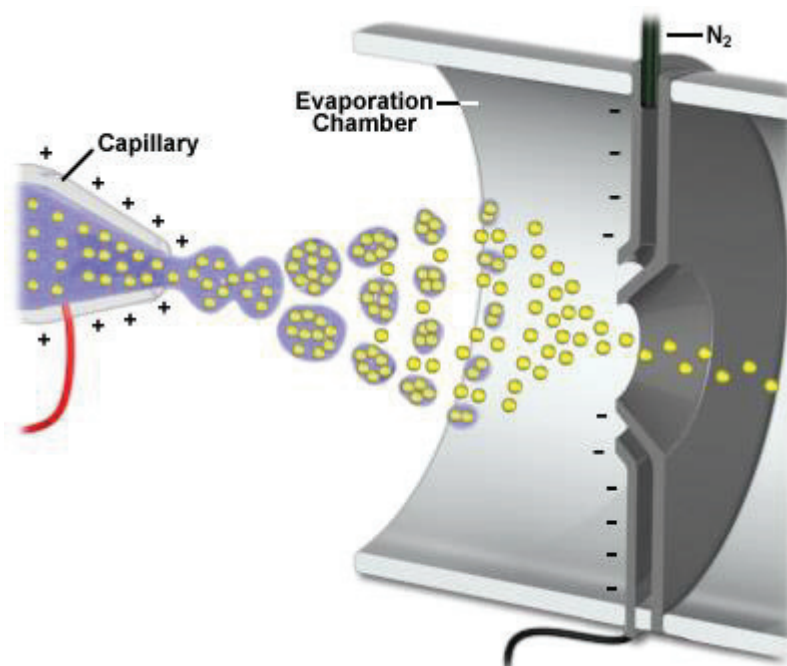


Figura 8. Ilustração de um esquema de uma fonte de ionização por "Electrospray".

O analito é dissolvido em um solvente volátil, em meio ácido ou básico, com o intuito de se obter a protonação ou desprotonação das moléculas. O ESI é produzido ao aplicar um forte campo elétrico, sob pressão atmosférica, ao líquido que passa pelo capilar em um fluxo baixo. O campo elétrico é obtido pela diferença de potencial aplicada (1-4 kv) entre o capilar e o contra-eletrodo, separado por 0,3 – 2 cm, produzindo um campo elétrico na ordem de 10^6 Vm^{-1} . Este campo induz o acúmulo de cargas na superfície do líquido ao final do capilar, resultando na formação de um cone, chamado de cone de Taylor, que é enriquecido com íons positivos ou negativos na ponta do tubo capilar. Gotas altamente carregadas são ejetadas a partir do cone de Taylor e o seu tamanho é reduzido de tamanho gradativamente, devido à evaporação do solvente, até ocorrer à subdivisão da mesma, em função do aumento da densidade de carga. Com isso, íons na forma de $[M+H]^+$ ou $[M-H]^-$ são liberados para serem discriminados pelo analisador de massas.³¹

1.6.3. Ionização e dessorção a laser assistida por matriz (MALDI)

A ionização por dessorção laser (LDI) é um método eficiente para a produção de íons na fase gasosa. Nessa técnica, pulsos de laser são incididos sobre a superfície do analito, frequentemente no estado sólido. A elevada densidade de energia pulsada, na ordem de $10^6\text{-}10^{10} \text{ Wcm}^{-2}$ a uma área de cerca de $10^{-3}\text{-}10^{-4} \text{ cm}^2$, promove a vaporização das moléculas do analito. A energia transferida cria um microplasma, no

qual as moléculas desprendidas na forma iônica ou neutra podem reagir entre si na fase gasosa.²⁴

Normalmente a técnica permite a ionização seletiva das moléculas do analito, por meio do ajuste do comprimento de onda do laser utilizado. Contudo, diversos fatores podem afetar a qualidade dos espectros de massas obtidos, como as propriedades físico-químicas das moléculas do analito e os processos de fragmentação dos íons gerados. A capacidade de ionização das moléculas está intimamente relacionada às suas propriedades físicas como a volatilidade e fotoabsorção. Geralmente os íons formados são produtos de fragmentação da molécula original do analito, principalmente para moléculas com massa superior a 500 Da.²⁴

Essa situação mudou drasticamente com o desenvolvimento da ionização e dessorção a laser assistida por matriz (MALDI). O começo do desenvolvimento da técnica ocorreu em 1988 através dos esforços de KARAS *et. al* (1987).³² Em 2002, Tanaka recebeu o prêmio Nobel em Química por seus trabalhos no desenvolvimento de métodos científicos de identificação e de análise estrutural de macromoléculas biológicas, utilizando a técnica de MALDI.²⁹ Desde então, a técnica de MALDI tornou-se amplamente empregada no meio analítico, pois estendeu a aplicação da MS a todos os tipos de moléculas devido a uma série de fatores como: **I)** facilidade de preparação de amostra; **II)** a elevada tolerância à contaminantes (sais, tampões, detergentes, etc.); **III)** observação de espécies iônicas com pouca ou nenhuma fragmentação; **IV)** possibilidade de gerar íons a partir de moléculas com elevada massa molecular, pouco voláteis e termicamente lábeis.²⁴ A **Figura 9** ilustra o esquema de uma fonte MALDI.³³

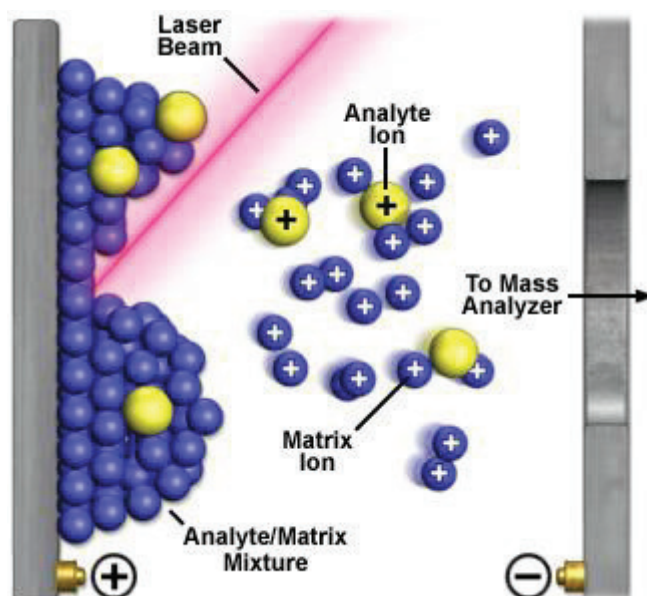


Figura 9. Esquema de uma fonte de ionização e dessorção a laser assistida por matriz (MALDI).

O preparo das amostras consiste na dissolução do composto a ser analisado em um solvente contendo em solução pequenas moléculas orgânicas, denominadas de matriz. Estas moléculas devem absorver fortemente no comprimento de onda do laser utilizado, procedimento que facilitará a formação de íons na fase gasosa. A mistura é seca antes da análise e qualquer resquício de solvente da preparação deve ser removida. Posteriormente, a solução sólida formada pela mistura do analito com a matriz é bombardeada por um feixe de laser pulsado que serve como fonte de dessorção e ionização. A matriz absorverá a energia do laser, induzindo a vaporização e ionização de parte da amostra.²⁴

1.6.4. Ionização química a pressão atmosférica (APCI)

A primeira fonte de ionização química a pressão atmosférica (APCI) foi desenvolvida no *Baylor College of Medicine (Houston, Texas)* por Hornign na década de 70.³⁴ A APCI é uma técnica de ionização que utiliza reações íon-molécula em fase gasosa, sob pressão atmosférica, com a finalidade de se ionizar o analito de interesse. Essa fonte pode produzir tanto íons monocarregados ($[M + H]^+$ ou $[M + H]^-$) ou radiculares ($M^{\bullet+}$), e pode ser aplicada tanto para análise de compostos polares como para compostos de baixa polaridade com massa molecular de até 1500 Da.²⁴ **Figura 10** ilustra o esquema de uma fonte APCI.³⁵

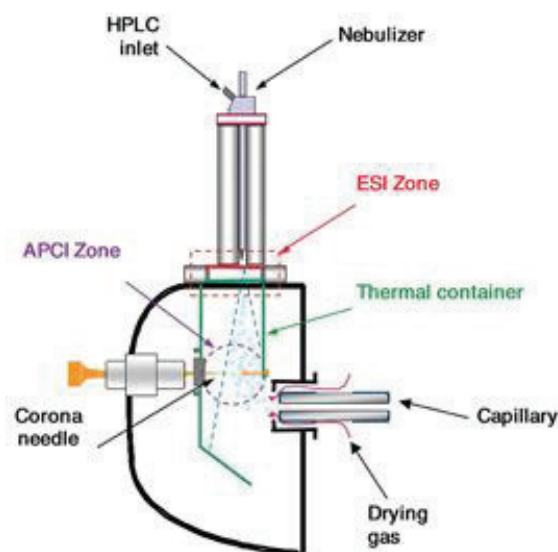


Figura 10. Ilustração de um esquema da fonte de ionização química a pressão atmosférica (APCI).

Trata-se de um método semelhante à ionização química (CI), comumente utilizada em CG-MS. Na APCI, os íons primários são produzidos por descarga corona em um *spray* do solvente. A solução do analito é inserida em um nebulizador pneumático, sendo convertido em uma nevoa fina por uma jato de nitrogênio em alta velocidade. As gotículas são deslocadas pelo fluxo de gás para um tubo de *quartzo* aquecido, denominado câmara de dessolvatação/vaporização. O calor transferido para as gotas pulverizadas permite a vaporização da fase móvel e do analito. A temperatura desta câmara é controlada, o que torna as condições de vaporização independente do fluxo e da natureza da fase móvel. O gás quente (120 °C) e moléculas de analito vaporizadas deixam esta câmara e são direcionadas para a região de descarga corona. A descarga corona produz os íons primários N_2^+ e O_2^+ por ionização de elétrons, e esses íons colidem com moléculas de solvente vaporizadas para formar íons secundários na fase gasosa.²⁴ No modo positivo de aquisição de íons, tanto transferência de prótons como a formação de adutos do gás reagente pode ocorrer para formar íons de espécies moleculares, dependendo da afinidade relativa de prótons entre espécies reagentes e as moléculas do analito em fase gasosa. No modo negativo, os íons das espécies moleculares são produzidos por uma abstração de prótons ou formação de adutos. A **Figura 10** ilustra uma sequência de reações para formação de íons primários na fonte de APCI.³⁶

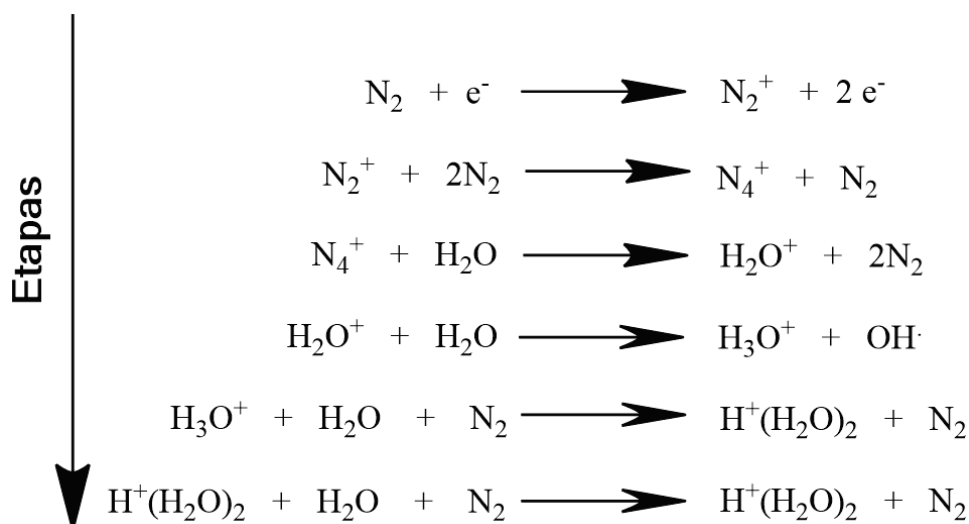


Figura 11. Sequência de reações para formação dos íons primários na fonte de APCI.

1.6.5. Fotoionização a pressão atmosférica (APPI)

A técnica de fotoionização a pressão atmosférica (APPI) é mais recente entre as fontes de ionização a pressão atmosférica (API) tradicionais como a ESI e APCI. Esta técnica foi desenvolvida por BRUINS *et. al* (2000) e rapidamente se estabeleceu como um importante complemento as demais fontes de ionização a pressão atmosférica.^{37,38}

Diversas fontes foram desenvolvidas desde 2005 e estão disponíveis comercialmente. O grande interesse na técnica de fotoionização é o potencial para ionizar compostos que não são ionizados pelas fontes ESI e APCI, em particular, compostos apolares.²⁴ A fonte de APPI consiste de um nebulizador aquecido para dispersar e dessolvatar o analito (similar ao APCI), e uma lâmpada de VUV (*vacuum ultra violet*), a qual induz a ionização no lugar da agulha da descarga corona usada no APCI. A **Figura 12** ilustra o esquema de uma fonte APPI.³⁹

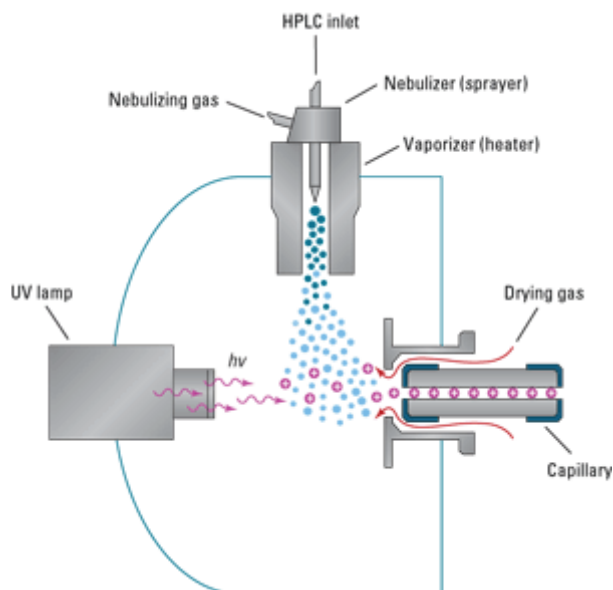
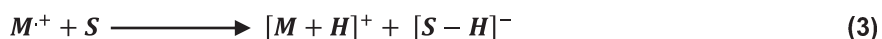


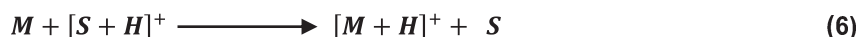
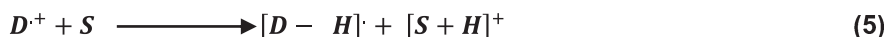
Figura 12. Ilustração de um esquema da fonte de fotoionização a pressão atmosférica (APPI).

A fotoionização (PI) é baseada na interação de um feixe de fótons produzidos pela lâmpada de UV com os vapores formados pela nebulização de uma solução líquida. Primeiramente ocorre a absorção de um fóton ($E=h\nu$) por uma molécula, reação que resulta numa molécula no estado excitado. O espectro de massas obtido tanto no modo positivo de aquisição de íon quanto no negativo, é caracterizado pela presença de dois tipos de íon de espécies moleculares, moléculas na forma de íon radical ($M^{\cdot+}$ e $M^{\cdot-}$) e moléculas na forma protonada ou desprotonada, $[M + H]^+$ ou $[M - H]^-$.²⁴ Basicamente dois mecanismos de ionização podem acontecer no APPI: ionização por *Penning*, **equação 2**, que ilustra a clássica formação de um cátion radical pelo mecanismo de fotoionização, e a ionização por transferência de próton, onde ocorre abstração de um hidrogênio, de uma molécula de solvente, por um íon radical, no caso o analito, **equação 3**.



Normalmente, em APPI, um dopante é utilizado. O primeiro processo de ionização, nesse caso, é a formação do íon radical da molécula do dopante. Este íon radical pode ionizar uma molécula de solvente por transferência de próton, que por sua vez pode protonar uma molécula do analito pelo mesmo mecanismo. As **equações 4, 5 e 6**

ilustram o mecanismo para formação de uma molécula protonada utilizando dopante.



1.6.6. Espectrometria de massa de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT - ICR MS)

A ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS ou simplesmente FTMS) foi desenvolvida no início da década de 1970 por Comisarow e Marshall e tornou possível a aquisição de espectros com ultra-alta resolução ($m/\Delta m_{50\%} > 100\,000$) em poucos segundos, devido a determinação das m/z no analisador de ICR baseada no movimento ciclotrônico de íons.¹¹ Graças ao altíssimo poder de resolução e exatidão em massas, pode-se efetuar a determinação inequívoca da fórmula química dos íons produzidos. Logo, a fácil adaptação de diversos tipos de fontes de ionização juntamente com a capacidade de realizar experimentos de MSⁿ, tornaram ao FTMS, uma técnica extremamente poderosa e versátil.^{10,11} Entretanto, a implementação e o manuseio dessa poderosa ferramenta analítica na rotina de análises químicas não é um procedimento simples. As variações de uma série de parâmetros podem interferir no resultado final de um espectro adquirido. Portanto, diversos cuidados com a otimização dos parâmetro de aquisição devem ser tomados desde o preparo da amostra (concentração do analítico e solvente), passando pelo processo de ionização (fonte de ionização, voltagem no capilar e fluxo de gás), transmissão de íons (controle da quantidade e da distribuição desses íons dentro da cela de ICR, *ion accumulation time* (ICT) e *time-of-flight* (TOF), eliminação de clusters: *skimmer* e *collision voltage*) até o analisador (voltagens no trap de excitação, *sweep excitation power*, e detecção, *front* e *black plate*; cinética dos íons, *side kick* e *side kick offset*) e tempo de aquisição, ou seja, resolução do sinal. A **Figura 13** ilustra o arranjo interno de um típico analisador de altíssima resolução de massas híbrido, o QFT-ICR MS Solarix (Bruker, Bremen, Alemanha).

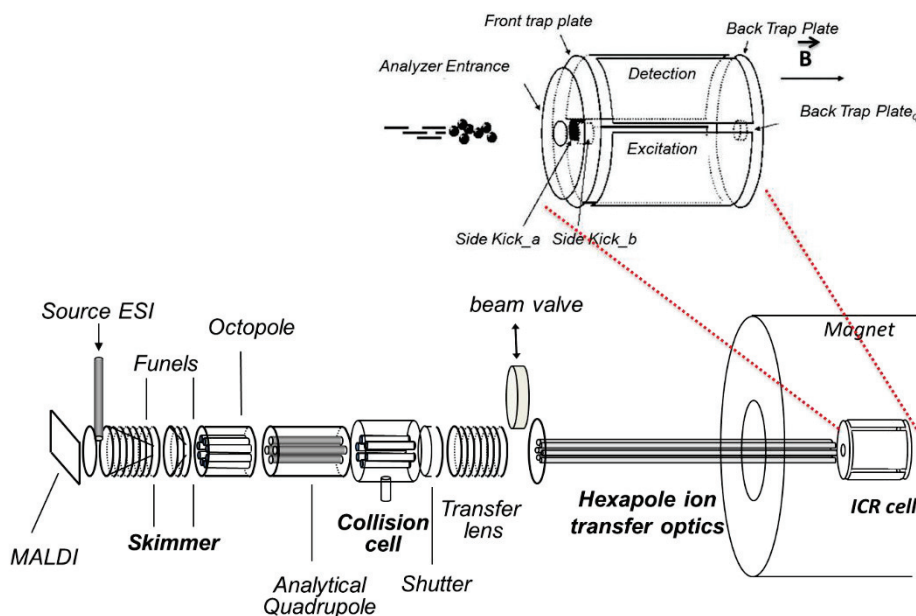


Figura 13. Ilustração do arranjo interno do FT-ICR MS Solarix.

1.6.6.1. Movimento ciclotrônico de íons

O princípio físico do movimento ciclotrônico de íons descreve que partículas carregadas, na presença de um forte campo magnético, assumem um movimento circular com uma frequência que é proporcional a sua razão m/z .⁴⁰ A **Figura 14** ilustra a representação das forças que atuam sobre uma partícula carregada em movimento na presença de um campo magnético. A interação entre o campo magnético (B) com a carga (q) e a velocidade (v_0) do íon resulta em um vetor força (linha pontilhada), direcionado para o centro da trajetória, responsável pelo movimento circular do íon dentro da cela de ICR.

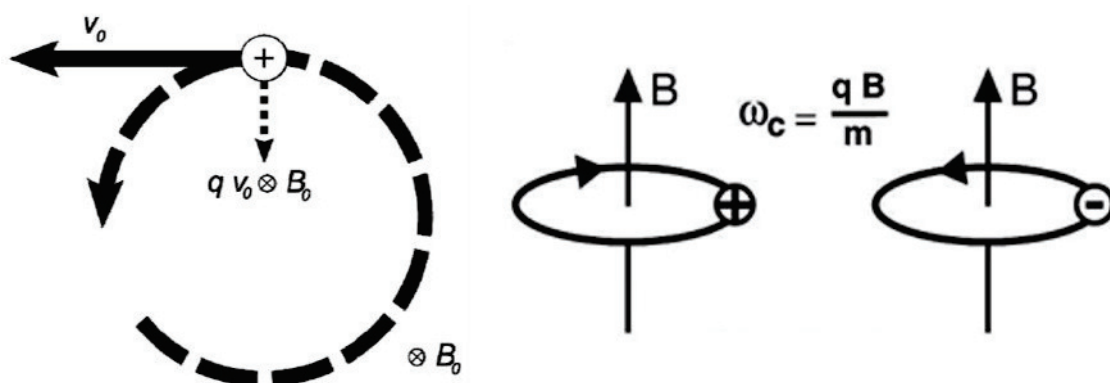


Figura 14. Movimento ciclotrônico de íons na presença de um campo magnético.

A força resultante que atua sobre a partícula carregada pode ser decomposta nas componentes F_1 e F_2 , de acordo com as **equações 7 e 8**:

$$F_1 = v \times q \times B \quad (7)$$

$$F_2 = m \times \frac{v^2}{r} \quad (8)$$

F_1 se refere à força eletromagnética e F_2 ao movimento circular uniforme. Sendo que m , q , v e r representam a massa, carga, velocidade e o raio da trajetória circular do íon, respectivamente, e B o campo magnético uniforme. Tendo em vista que um íon completa uma trajetória circular de $2\pi r$ em uma determinada frequência dada pela **equação 9**:

$$f = v/2\pi r \quad (9)$$

E assumindo a equação da velocidade angular como:

$$\omega = 2\pi f \quad (10)$$

A equação ciclotrônica é obtida por operações matemáticas descritas a seguir:

- Igualando as **equações 7 e 8**:

$$F_1 = F_2 \quad (11)$$

$$q \times v \times B = m \frac{v^2}{r} \quad (12)$$

$$v = \frac{q \times r \times B}{m} \quad (13)$$

- Substituindo a **equação 10** em **9** e em seguida a **equação 15** em **13**. Por fim, temos a **equação 17** que é celebrada como a equação ciclotrônica, na qual a frequência ciclotrônica é denotada por ω_c .

$$\frac{\omega}{2\pi} = \frac{v}{2\pi r} \quad (14)$$

$$v = \omega r \quad (15)$$

$$\omega r = \frac{qBr}{m} \quad (16)$$

$$\omega_c = \frac{qB}{m} \quad (17)$$

1.6.6.2. Cella de ICR

O analisador de ICR, ou cela de ICR, é constituído geralmente por dois pares de pratos opostos, que são responsáveis pelo aprisionamento, excitação e detecção dos íons, sendo que a geometria da mesma varia entre os diferentes instrumentos disponíveis no mercado.^{10,11} A **Figura 15** demonstrar a geometria típica de um cela de ICR e explica, resumidamente, a sequência de etapa do processo de aquisição de um espectro no analisador de ICR.⁴¹

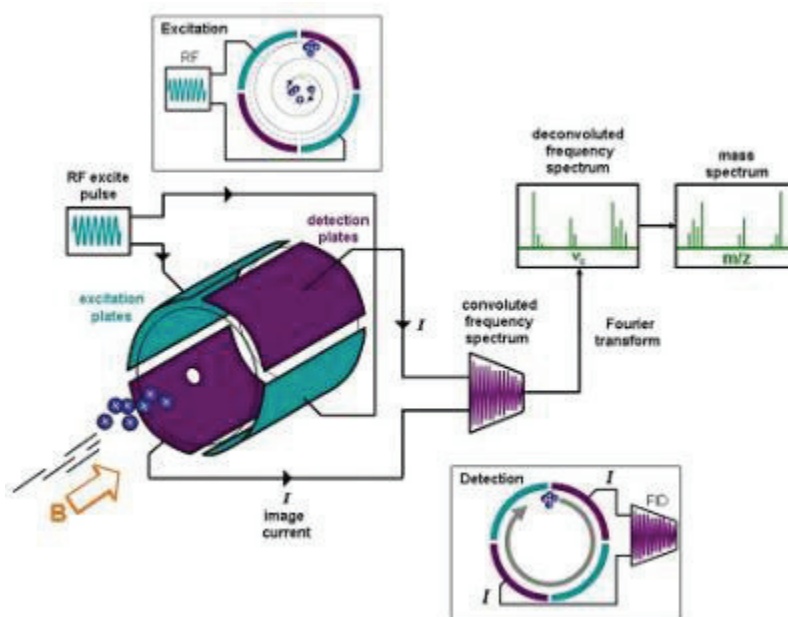


Figura 15. Ilustração de uma cela de ICR e das etapas da aquisição de um espectro.

Os íons gerados por uma fonte de ionização são aprisionados na cela de ICR, também designada por *Penning trap* (*trap* na presença de um campo magnético). Neste momento, devido à ação do campo magnético uniforme, cada íon adquire uma órbita em uma determinada posição. Contudo, a população de íons na cela de ICR não é imediatamente observada, pois apresentam um movimento ciclotrônico incoerente, fora de fase. Para se obter um movimento ciclotrônico coerente, em fase, um sinal elétrico de radiofrequência (r.f.) espacialmente uniforme é aplicado nos pratos de excitação com a mesma frequência ciclotrônica do íon.¹¹

Assim, essa energia é transferida para os íons aumentando a sua energia cinética, como resultado é observado o aumento do raio da trajetória dos íons e a frequência ciclotrônica torna-se coerente e detectável. Esse processo possibilita que a trajetória

dos íons se aproxime dos pratos de detecção, no qual uma pequena corrente é induzida sempre que um íon se aproxima. A corrente oriunda da indução (detecção) de uma imagem oscilante de uma carga ao se aproximar dos pratos de detecção gera um sinal no domínio de tempo, sinal de ICR. O sinal obtido no domínio de tempo é convertido para o espectro no domínio de frequência pelo tratamento com transformada de Fourier. Por fim, o espectro no domínio de massas (m/z) é obtido após uma simples manipulação matemática.¹¹

1.6.7. Análise de dados em petroleômica

A elevada complexidade estrutural da matriz do petróleo dificulta a atribuição de fórmulas moleculares para os íons identificados nos espectros de massas, haja visto que milhares de íons são gerados no processo de ionização. Diversas ferramentas foram desenvolvidas para facilitar o tratamento e interpretação dos dados obtidos, como por exemplo, histogramas com relação as classes de compostos, o gráfico de Kendrick⁴², o diagrama de van Krevelen⁴³ e diagramas retratando valores de DBE *versus* número de carbono.⁴⁴ Portanto, histogramas tem sido úteis para representar a intensidade relativa das classes e dos tipos de compostos ionizados por uma determinado tipo de fonte, ilustrando assim, a distribuição de tipos de compostos de uma determinada classe, como ilustrado na **Figura 16**.

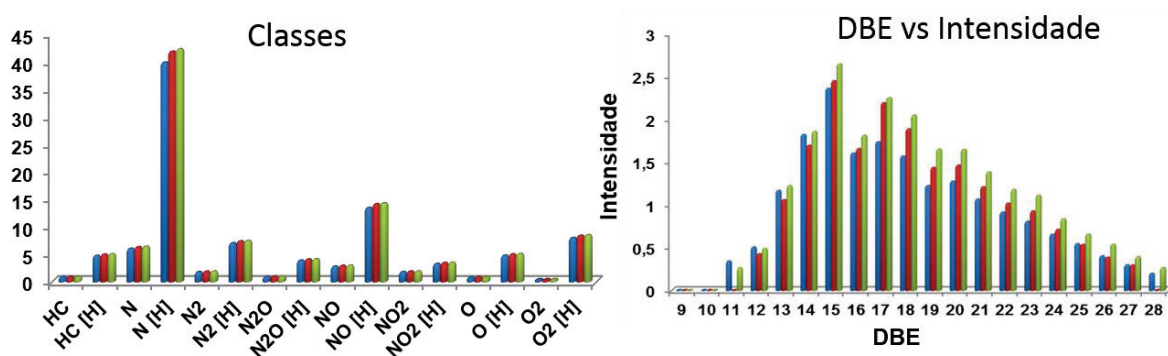


Figura 16. Histograma de classes e DBE vs intensidade.

Nos gráficos de Kendrick a massa nominal de Kendrick é obtida pela conversão da massa do grupo CH₂ de 14,01565 (massa IUPAC) para 14,00000 (massa de Kendrick). Tal conversão é conveniente, pois os compostos presentes no petróleo consistem basicamente de séries homólogas (compostos com mesma quantidade de

heteroátomos, mesma DBE, porém com diferentes números de unidades de CH₂). Essa conversão é utilizada para simplificar a visualização de padrões dos picos nos espectros de hidrocarbonetos, podendo ser obtida através da **equação 18**:

$$\text{nominal } KM = mIUPAC \times \frac{14,00000}{14,01565} \quad (18)$$

Sendo que KM é a massa de Kendrick (do inglês: *Kendrick mass* - *KM*) e mIUPAC é a massa de acordo com a IUPAC. Ao expressar as massas através da KNM, todas as moléculas de uma série homóloga terão o mesmo defeito de massa, **equação 19**.

$$KMD = \text{nominal } KM - KM \quad (19)$$

Sendo que KMD é o defeito de massa de Kendrick (do inglês: *Kendrick Mass Defect* - *KMD*). Deste modo, torna-se possível reconhecer uma série homóloga com diferentes padrões de alquilação nos espectros de massas e uma atribuição de fórmulas moleculares únicas mais confiáveis para os íons.

Nos diagramas de número de carbono *versus* DBE a distribuição de componentes do óleo é realizada em função do DBE e do grau de alquilação dos compostos. Neste gráfico cada ponto corresponde há uma fórmula molecular de um dos milhares de íons de um espectro, além disso, os componentes de um determinado DBE podem ser avaliados em função do seu grau de alquilação. Este gráfico é útil para comparação de amostras de petróleo, visto que, por uma simples análise visual é possível identificar alterações tanto em termos de DBE como na amplitude do grau de alquilação de componentes de uma determinada classe. A **Figura 17** ilustra um diagrama típico do número de carbono *versus* DBE.

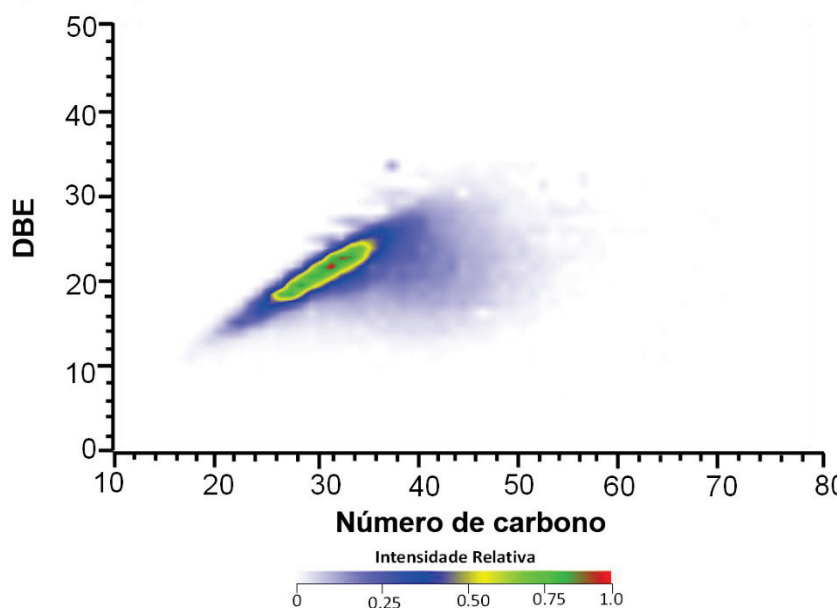


Figura 17. Exemplo de um gráfico de DBE vs número de carbono.

Os diagramas de van Krevelen fornecem uma comparação visual das classes de compostos em função do tipo de heteroátomo e do nível de instauração dos compostos. A composição elementar dos componentes do petróleo é comparada pela projeção das razões atômicas como H/C, O/C, e N/C em dois (ou três) eixos são utilizadas para se avaliar a composição elementar dos compostos presentes no óleo, sendo que a razão H/C separa compostos de acordo com o grau de insaturação. Por outro lado a razão O/C ou N/C separa os mesmos em relação ao conteúdo de O ou N nos compostos.⁴³ A **Figura 18** ilustra um diagrama de van Krevelen.

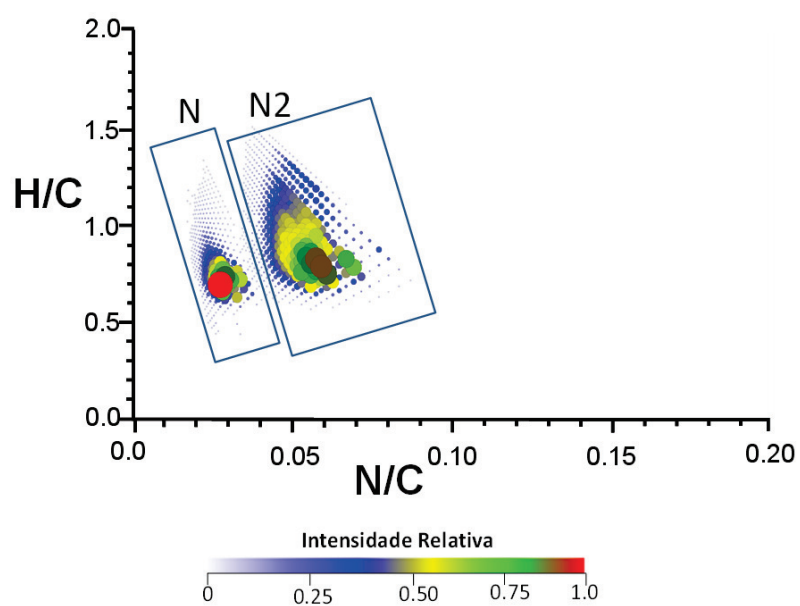


Figura 18. Exemplo de um diagrama de van Krevelen.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Avaliar a aplicabilidade e desempenho da técnica de FT-ICR MS como ferramenta analítica na elucidação de problemas na área de petroleômica, por meio da caracterização do perfil químico de amostras óleo, ácidos naftênicos e frações asfálticas

2.2 Objetivos específicos

- Monitorar o perfil químico, por ESI(-)FT-ICR MS de amostras de óleo submetidos ao processo de degradação térmica, com foco na variação do conteúdo de ácidos naftênicos.
- Caracterizar qualitativamente o perfil químico de amostras de asfaltenos via ESI/APCI/APPI/LDI($\pm$)FT-ICR MS.
- Correlacionar medidas de APPI($\pm$)FT-ICR MS com dados de RMN- ^1H e análise elementar para análise de asfaltenos.

3. DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS

3.1 INTRODUÇÃO

3.1.1. Origem e ocorrência

O ácido naftênico é um termo elaborado pela indústria petroquímica para classificar uma classe de compostos orgânicos ácidos com grupos carboxílicos.⁴⁵ Tais compostos estão presentes naturalmente em petróleos produzidos em diferentes partes do mundo e são encontrados em diferentes concentrações no óleo, sendo influenciados pela origem e tempo de maturação do reservatório.¹⁰ Eles são considerados como importantes marcadores biológicos que podem indicar a maturidade, o nível de biodegradação e o ambiente deposicional dos campos de petróleo, onde a formação destes compostos ocorre no processo de biodegradação de cadeias parafínicas, produzindo compostos com anéis naftênicos e aromáticos.^{10,47}

Os ácidos naftênicos são caracterizados pela presença de um grupo monocarboxílico e um grupo alifático, cicloalifático ou aromático em sua estrutura. Eles podem ser representados pela fórmula química geral:



onde ***n*** indica o número de carbonos e ***z*** é um número inteiro e negativo, que especifica a deficiência de hidrogênio do composto, resultante da formação do anel. Seu valor absoluto dividido por dois fornece o número de anéis nos compostos.⁴⁶ A **Figura 19** exemplifica algumas estruturas de ácidos naftênicos, o valor de ***z***, e o índice de deficiência de hidrogênio (*DBE*).

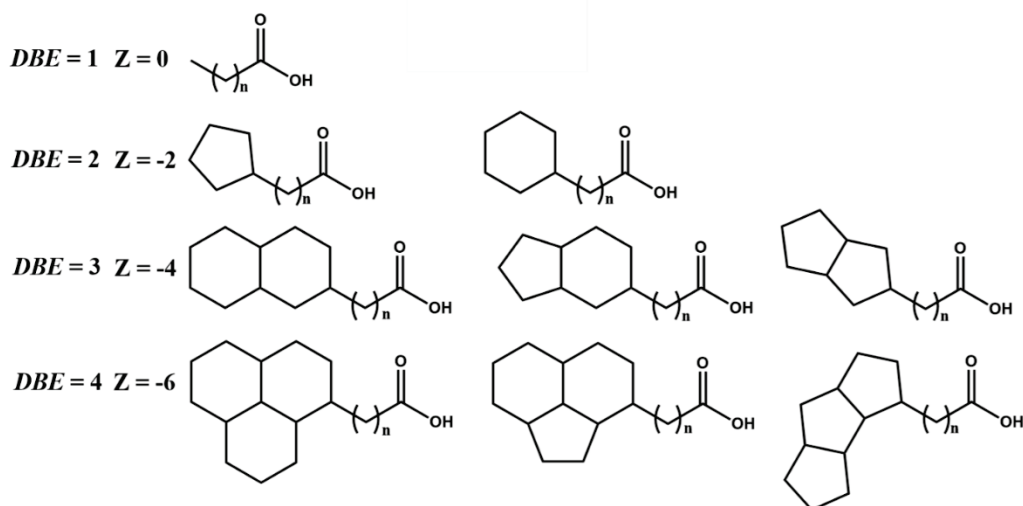


Figura 19. Estruturas representativas para possíveis ácidos naftênicos.

Os ácidos naftênicos com número de carbonos entre 7 e 12 são principalmente monocíclicos, enquanto que ácidos mais complexos contêm proporções maiores de anéis condensados. A preponderância dos ácidos monocarboxílicos tem sido registrada para ácidos naftênicos derivados de frações pesadas do petróleo.^{46,47}

Naturalmente, as impurezas encontradas na mesma fração dos ácidos naftênicos estão intimamente relacionadas à fonte geradora do petróleo. Entre essas impurezas estão os fenóis, mercaptanas e tiofenóis, que são responsáveis por algumas características do extrato ácido como, por exemplo, o odor, gerado pela presença de fenóis e compostos sulfurados.⁴⁶

3.1.2. Propriedades e aplicações dos ácidos naftênicos

Os ácidos naftênicos são quimicamente estáveis, não voláteis e agem como surfactantes. Eles apresentam constantes de dissociação em uma faixa de $10^{-6} < K_a < 10^{-5}$.⁴⁷ Eles são também possíveis metabólitos da ação bacteriana durante os processos de biodegradação do óleo, podendo ser usados como indicadores deste processo, do nível de maturação do reservatório e do seu ambiente deposicional. Ácidos triterpenoicos pentacíclicos, são compostos derivados do hopano e constituintes membranas celulares de organismos procarióticos, bactérias e algas azuis, podem ser usados como medidores dos parâmetros de maturação de sedimentos, indicadores de migração do petróleo e consequentemente auxiliarem na identificação do ambiente deposicional de um determinado petróleo.^{11,47} Além disso, alguns ácidos naftênicos são convertidos em sais de metais (naftenatos), como sais de cobalto, cálcio e manganês que são usados na oxidação e polimerização de óleos

secantes e resinas, na conservação de solventes e na catálise em sistemas orgânicos.⁴⁶

Os naftenatos de metais pesados promovem solidificação nos filmes de tintas e vernizes e apresentam também alta solubilidade em óleos secantes. Sais de cobre e zinco têm atividade fungicida, com aplicação na indústria da madeiras na inibição do crescimento de microrganismos. A utilização de amidas de ácidos naftênicos está associada a ação inibidora de corrosão e também como antimicrobiana.^{46,47} Ácidos naftênicos são resistentes ao intemperismo e por isso podem auxiliar na identificação da origem do óleo derramado, já que óleos provenientes de poços diferentes possuem características distintas.^{46,47}

3.1.3. Problemas relacionados com os ácidos naftênicos

Os ácidos naftênicos são responsáveis por uma série de problemas no processo de exploração e refino do petróleo, como por exemplo: atuam como espécies surfactantes que estabilizam emulsões, a formação de depósitos de naftenatos, formação de gomas e corrosão das frações do petróleo.

A formação da emulsão é um resultado da co-produção de água a partir do reservatório de óleo e da energia mecânica inserida no sistema, durante o processo de extração do óleo, que é suficientemente elevada para dispersar a água na forma de gotículas na fase oleosa. A separação eficiente da emulsão em óleo bruto é de suma importância, a fim de reduzir os custos de processamento e aumentar a qualidade do óleo bruto.⁴⁸ Os ácidos naftênicos e alguns componentes do óleo como asfaltenos e resinas, além de aditivos químicos adicionados ao óleo, atuam como estabilizantes de emulsões na indústria petroquímica.^{49,50} Esse comportamento se deve a natureza anfifílica desses compostos, que possibilitam a solubilidade parcial tanto na fase aquosa quanto na oleosa.⁴⁹ Os ácidos naftênicos presentes no óleo bruto, sob determinadas condições, precipitam com íons Ca^{2+} na forma de naftenato de cálcio, e, em menor grau, como naftenatos de outros metais. Variações nos parâmetros físicos e químicos como pH, temperatura e pressão, ao longo da cadeia produtiva, induzem a formação dos depósitos de naftenatos que são constituídos por compostos complexos. A formação dos depósitos se dá por meio da hidrólise dos ácidos naftênicos, dessa forma a interação do grupo carboxilato com os cátions inorgânicos é propiciada.⁵¹ Tal processo ocorre predominantemente nos separadores de óleo/ água, de-salgadores e dutos de forma a que a existência desses sólidos pode

resultar em uma diminuição do fluxo do óleo, ou em situações mais graves, a completa interrupção da atividade do equipamento. A **Figura 20** ilustra esse problema. Outras complicações no processo incluem bloqueio de equipamentos de superfície, entupimento de bobinas e válvulas, impacto negativo na qualidade da água, além de gerarem irregularidades na produção do óleo.¹⁰



Figura 20. Saída o separador (figura da esquerda). Depósito de naftenato de cálcio em um separador óleo/água (imagem da direita).

A corrosão naftênicas em equipamentos nas refinarias é relatada desde 1920,⁴⁵ e a busca para contornar esse problema tem sido constante desde então. Os ácidos naftênicos presentes no óleo cru são encontrados em petróleos produzidos em diferentes partes do mundo e são considerados os principais agentes da corrosão.¹⁰ Os ácidos naftênicos presentes no óleo são tidos como os principais responsáveis pelo processo de corrosão, ainda que a sua corrosividade esteja diretamente relacionada com as características do ácido e a presença de outros contaminantes no petróleo, especialmente compostos de enxofre. A **Figura 21**, a seguir, resume os mecanismos aceitos para a corrosão por ácidos naftênicos.⁴⁶

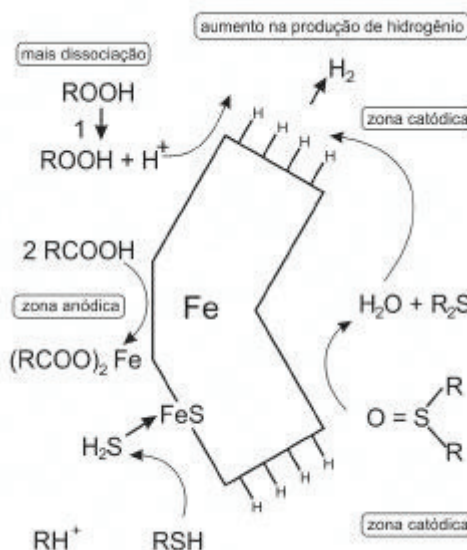


Figura 21. Provável mecanismo de ativação e/ou passivação da corrosão naftênica.

A corrosão nas unidades de refinaria é um problema atribuído em parte aos ácidos naftênicos. Neste processo, a **Figura 21**, mostra a formação do ferro dissolvido no petróleo na forma de naftenato de ferro através do ataque dos ácidos naftênicos sobre a tubulação metálica. Tal processo pode ser inibido devido à presença de ácido sulfídrico no óleo, formando sulfeto de ferro insolúvel em solução.

Vale destacar que a formação de naftenato de ferro, que por apresentar alta solubilidade em óleo, deixa a superfície da tubulação desprotegida e livre para que um novo ciclo de ataque continue ocorrendo, aumentando assim a corrosão. Em contra partida, o sulfeto de ferro formado, por apresentar uma baixa solubilidade na solução, tende a formar um filme protetor que se deposita sobre a tubulação, inibindo o processo de corrosão. Entretanto, os naftenatos de ferro, presentes no óleo, ainda podem reagir com ácido sulfídrico, formando sulfeto de ferro e regenerando o ácido, o que origina um novo ciclo de processos corrosivos interligados.⁴⁶

3.1.4. Processos para remoção de ácidos naftênicos

A extração líquido-líquido, empregando soluções alcalinas e amoniacaais, tem sido amplamente reportada na literatura como um método utilizado para a remoção e extração de ácidos naftênicos. Ainda que utilize processos exaustivos de extração, grandes volumes de solventes, apresentam problemas no isolamento dos compostos devido à formação de emulsões e baixa seletividade devido a extração de impurezas ácidas, como fenóis e carbazóis.⁴⁶

A extração por solvente foi utilizada na extração de ácidos de naftênicos das águas

do Lago Mildred. Primeiramente, os compostos básicos e neutros foram removidos com diclorometano, após o ajuste a pH 12 utilizando NaOH. O extrato aquoso foi acidificado a pH 2 com ácido sulfúrico 12 mol L⁻¹. O precipitado, contendo a maioria dos ácidos naftênicos, foi removido com diclorometano. Processos de extração de ácidos baseada na digestão com NaOH e água morna a 50-80 °C, com posterior isolamento por extração em diclorometano e ultracentrifugação, foram empregados para extração de ácidos de areias betuminosas.⁵²⁻⁵⁵

O emprego de processos de tratamento térmico de petróleos com o intuito de degradar e remover ácidos naftênicos também é citado na literatura.⁵⁶⁻⁶⁰ As condições de tratamento dos óleos consistiam no acondicionamento do óleo em reatores pressurizados, sob temperaturas em torno 320~500 °C por até 10 horas. Como resultado o craqueamento térmico dos ácidos naftênicos é observado, com liberação de vapor de água, CO₂, CO, hidrocarbonetos de baixa massa molecular, redução da viscosidade e redução da acidez do óleo. O emprego de processos de tratamento térmico com a adição catalisadores, de óxido de metais alcalino terrosos e óxido de zinco, também foi avaliado.⁶¹ O mecanismo de degradação dos ácidos é dependente do tipo de catalisador empregado, podendo seguir pelas rotas dos mecanismos de descarboxilação, neutralização ou craqueamento térmico.

3.2 OBJETIVOS

3.2.1. Objetivos gerais

Monitorar o perfil químico de óleo submetidos ao processo de degradação térmica, com foco na variação do conteúdo de ácidos naftênicos usando a técnica de ESI(-)-FT-ICR MS;

3.2.2. Objetivos específicos

- Avaliar o processo de remoção de ácidos naftênicos em óleos submetidos a tratamento térmico, sob diferentes condições de temperatura e tempo de exposição usando a técnica de ESI(-)-FT-ICR MS;
- Caracterizar o perfil químico dos óleos originais e submetidos às diferentes condições de tratamento térmico;
- Investigar os efeitos deste processo sob a composição polar do petróleo;
- Avaliar o comportamento da classe O2 frente ao tratamento térmico e correlacionar com dados de número de acidez total;

3.3 METODOLOGIA

3.3.1. Reagentes

Foram utilizados como reagentes: tolueno, etanol, propan-2ol, grau analítico com pureza maior que 99,5%, marca Vetec Química Fina Ltda, Brasil; e metanol, hidróxido de amônio (NH_4OH), Trifluoacetato de sódio (NaTFA) e L-arginina, marca Sigma–Aldrich Chemicals, USA.

3.3.2. Metodologia para degradação térmica

A metodologia dos experimentos de degradação naftênica foram realizados segundo os procedimentos semelhantes aos descritos na norma ASTM D 2892. Em cada experimento 2 litros de dois óleos (óleo A = 2,38 mg KOH g^{-1} e óleo B = 4,79 mg KOH g^{-1}) foram tratados termicamente, sob refluxo, em um sistema de destilação. O óleo A foi tratado nas temperaturas de 280 e 300 °C e o óleo B foi tratado nas temperaturas de 280, 300 e 350 °C, ambos pelos períodos de 2, 4 e 6 horas.

3.3.3. Número de acidez total (NAT)

As análises do número de acidez total (NAT) foram realizadas de acordo com as especificações técnicas referentes à norma ASTM D 664¹⁸, utilizando um potenciômetro Titrand 809 do fabricante Metrohm. As amostras foram dissolvidas em uma mistura de tolueno e propan-2-ol contendo uma pequena quantidade de água. Na análise potenciométrica utilizou-se um eletrodo de membrana contendo uma solução de cloreto de lítio saturada em etanol e como titulante uma solução previamente padronizada de hidróxido de potássio 0,1 mol/L em meio alcoólico.

3.3.4. Análises de ESI (-)-FT-ICR MS

Um espectrômetro de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier Solarix 9,4T (*Bruker, Bremen, Alemanha*) foi empregado nas análises do conteúdo de polares nos óleos originais e tratados termicamente. Previamente a aquisição dos espectros de ESI(-)-FT-ICR MS foram realizados após uma otimização experimental de parâmetros de aquisição como: concentração, TOF, *ion accumulation time*, *skimmer*, *collision voltage*). A concentração de 1,25 mg mL^{-1} da amostra foi preparada em uma solução de tolueno e metanol (1:1 v %) contendo 0,1 % de hidróxido de amônio para aquisição no modo negativo de aquisição de íons. A solução

foi injetada para dentro da fonte de ESI(-) a um fluxo de 4 L min⁻¹. A faixa dinâmica de aquisição de íons na cela de ICR foi de m/z 200-2000. Os demais parâmetros da fonte de ESI(-) são: **i)** voltagem no capilar (cone): - 3200 V; **ii)** *end plate offset* = -500 V; **iii)** temperatura e fluxo do gás de secagem: 250 °C e 4 L min⁻¹; **vi)** pressão do gás nebulizador: 1 bar; **v)** *skimmer* = 75 V e **vi)** *collision voltage* = -10 V. Na transmissão de íons, o tempo de acumulação de íons no hexapolo (*ion accumulation time*) e o TOF foram de 0,3 s e 0,8 ms, respectivamente. 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 a partir de uma solução de NaTFA.

Os espectros de FT-ICR MS foram adquiridos e processados usando o *software Compass Data Analysis* (Bruker Daltonics, Bremen, Germany). A partir de um algoritmo desenvolvido para o processamento dos sinais, (*software Composer*), o conjunto de dados de MS foi calibrado e a composição elementar foi determinada via medidas dos valores de m/z . Para uma melhor visualização e interpretação dos resultados de MS, basicamente três tipos de gráficos foram construídos: **i)** distribuição de classes de compostos heteroatômico; **ii)** DBE versus intensidade e **iii)** carbono versus DBE.

A composição molecular do petróleo sendo expressa pela fórmula química:



onde , n é o número de carbono, z é a deficiência de hidrogênio (medida do caráter aromático) e X é o heteroátomo (NSO) na molécula.

A DBE é calculada pela equação (1) abaixo e quanto mais alta é o valor de DBE, maior a deficiência em hidrogênio do composto:

$$DBE = n - \frac{[\text{número de hidrogênios}]}{2} + \frac{[\text{número de heteroátomos}]}{2} + 1 \quad (21)$$

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.4.1. Número de acidez total (NAT)

O NAT referente às amostras de óleos **A** e **B** é listado na **Tabela 4**. Nota-se que estes óleos apresentam acidez elevada (óleo **A** = 2,38 mg de KOH g⁻¹ e **B** = 4,79 mg de KOH g⁻¹). A **Tabela 4** mostra os valores de NAT para as amostras analisadas, onde observa-se que à medida que a temperatura e o tempo de tratamento (exposição) aumentam, os valores de NAT decrescem, sendo que a diminuição mais drástica ocorre para a amostra **B** à temperatura de 350 °C. Tal fato pode ser atribuído a reações de descarboxilação ou de craqueamento que ocorrem no meio.⁵⁶⁻⁶¹ O óleo **A** original apresentou uma inversão no valores de acidez para o tratamento a 280 °C e 300 °C, **Figura 22**. O primeiro evento (**I**) pode ser atribuído a processos de quebra de emulsões e microemulsões, desagregação de resinas e asfaltenos e por processos oxidativos que aumentam a quantidade de espécies ácidas disponíveis no meio, além do aumento da abundância de ácidos carboxílicos menor massa molecular que apresentam maior acidez quando comparados com ácidos naftênicos maiores. Já o segundo evento (**II**) pode ser atribuído aos processos de descarboxilação, hidrólise ou craqueamento, que promovem a remoção de espécies ácidas e a consequente redução do NAT.⁵⁶⁻⁶¹

Tabela 4. Valores de NAT para as amostras A e B originais e termicamente tratadas.

Amostra		NAT (mgKOHg ⁻¹)	
		A	B
Óleo cru		2,38	4,79
280 °C	2 h	3,39 (A1)	5,00 (B1)
	4 h	3,27 (A2)	5,05 (B2)
	6 h	3,18 (A3)	4,74 (B3)
300 °C	2 h	2,66 (A4)	4,73 (B4)
	4 h	1,90 (A5)	4,59 (B5)
	6 h	1,95 (A6)	4,06 (B6)
350 °C	2 h	-----	3,35 (B7)
	4 h	-----	4,23 (B8)
	6 h	-----	0,44 (B9)

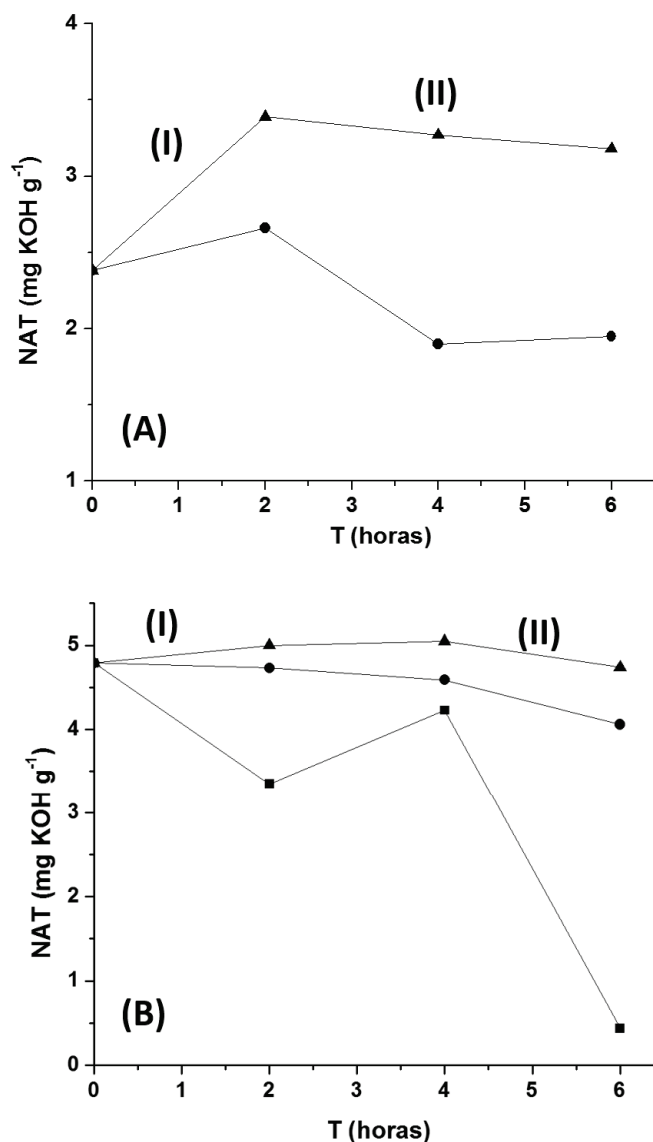


Figura 22. Processos de tratamento térmico para as amostras A e B nas temperaturas de (▲) 280 °C, (●) 300 °C e (■) 350 °C.

3.4.2. ESI (-)-FT-ICR MS

A **Figura 23** retrata os perfis dos espectros de ESI(-)-FT-ICR MS para as amostras de óleos analisadas, **A**, **A₄**, **A₅** e **A₆**, referentes ao óleo original e submetidos ao tratamento térmico a 300 °C a 2, 4 e 6 horas, respectivamente. O perfil gaussiano é verificado em todas as amostras, na região de *m/z* de 200-900, com máximo próximo à *m/z* 450. Em geral um poder de resolução aproximadamente 462.000 a *m/z* 459 com exatidão menor do que 2 ppm foram obtidos para todas as amostras.

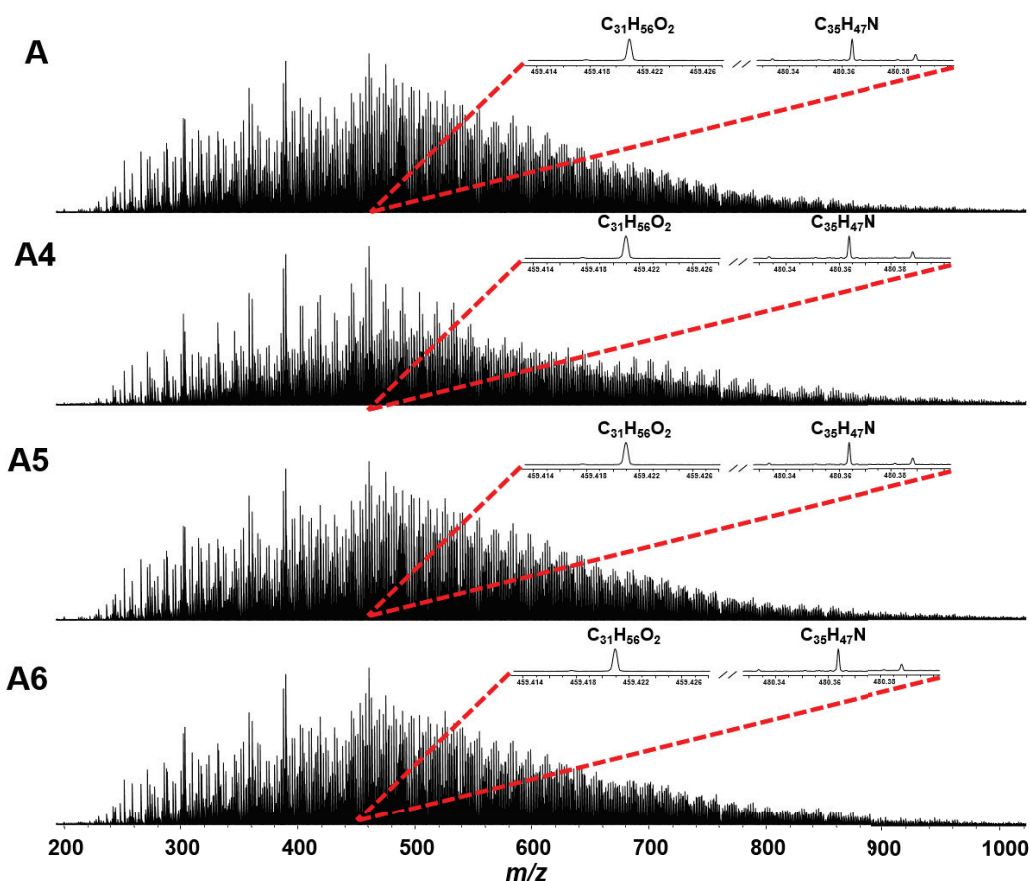


Figura 23. Espectros de ESI(-)-FT-ICR MS das amostras A (óleo original) e A4-6 (óleos termicamente tratados a 2, 4 e 6 horas).

Todos os óleos analisados apresentam em termos gerais uma composição de classes similar, onde as mesmas classes são observadas em todas as amostras. A **Figura 24** ilustra a distribuição de classes de compostos polares obtidos a partir da amostra **A** submetida ao tratamento térmico a 280 e 300°C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas, e posteriormente, analisados via ESI(-)FT-ICR MS.

A classe O2 é a mais abundante em cada amostra, seguida pelas classes N e NO2 respectivamente. Nota-se que estes óleos apresentam alta abundância da classe O2, refletida pela elevada acidez da amostra original **A** (2,38 mgKOH g⁻¹) e seus respectivos produtos do tratamento térmico. Assim como observado para os resultados de NAT, em um primeiro estágio se observa o aumento da proporção da classe O2 e redução da classe N. Tal fato pode ser explicado por processos de quebra de emulsões e microemulsões, por desagregação de resinas e asfaltenos e por processos oxidativos no meio, que induzem um processo de supressão iônica para classe N. No segundo estágio, a redução da intensidade da classe O2 é observada em função da temperatura (280 e 300 °C) e do tempo de degradação (2 h → 6 h). Por

outro lado, um aumento da abundância da classe N é relatado em virtude da redução de efeitos de supressão iônica que eram ocasionados pela presença da classe majoritária (classe O2).

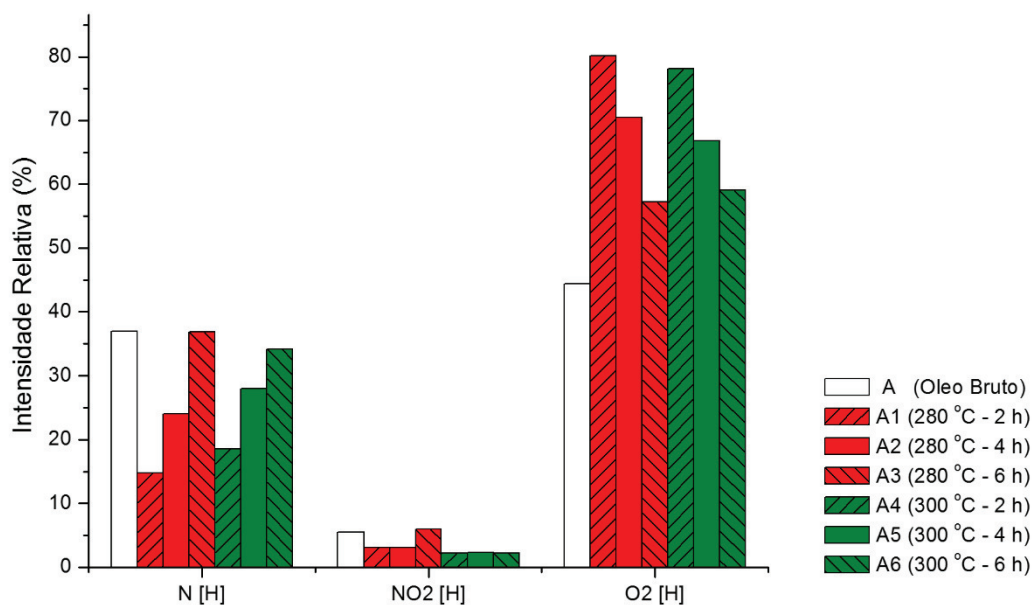


Figura 24. Distribuição de classes de compostos dos óleos submetidos ao tratamento térmico a 280 e 300°C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas analisados por ESI(-)-FT-ICR MS.

Os diagramas de distribuição de DBE versus intensidade para as classes O2 e N são ilustrados nas **Figuras 25 e 26**. Analogamente aos resultados observados pelo gráfico de distribuição de classes, **Figura 24**, na **Figura 25** é evidente a redução da intensidade dos compostos ao longo de toda faixa de DBE, onde ocorre degradação térmica (por descarboxilação e/ou craqueamento térmico).⁵⁶⁻⁶¹ Para a amostra **A** observa a maior abundância de compostos com DBE 6-19, que podem ter sido craqueados, originando espécies de menor massa molar. A degradação de espécies ácidas mostra-se contínua e homogênea em toda classe de ácidos naftênicos presentes, independentemente do tamanho de cadeia (número de carbono) e DBE. Entre os processos de degradação, o período de exposição há 6 horas foi o mais eficiente na remoção das espécies ácidas em ambas as temperaturas (280 e 300 °C). Novamente, o comportamento inverso é observado para a classe N, **Figura 26**, no qual, o aumento da abundância da classe N é relatado em virtude da redução de efeitos de supressão iônica que eram ocasionados pela presença da classe majoritária

(classe O2). Entretanto, a amostra original **A** exibe maior abundância de espécies com DBE 17-27, presumivelmente espécies análogas de carbazois.¹¹

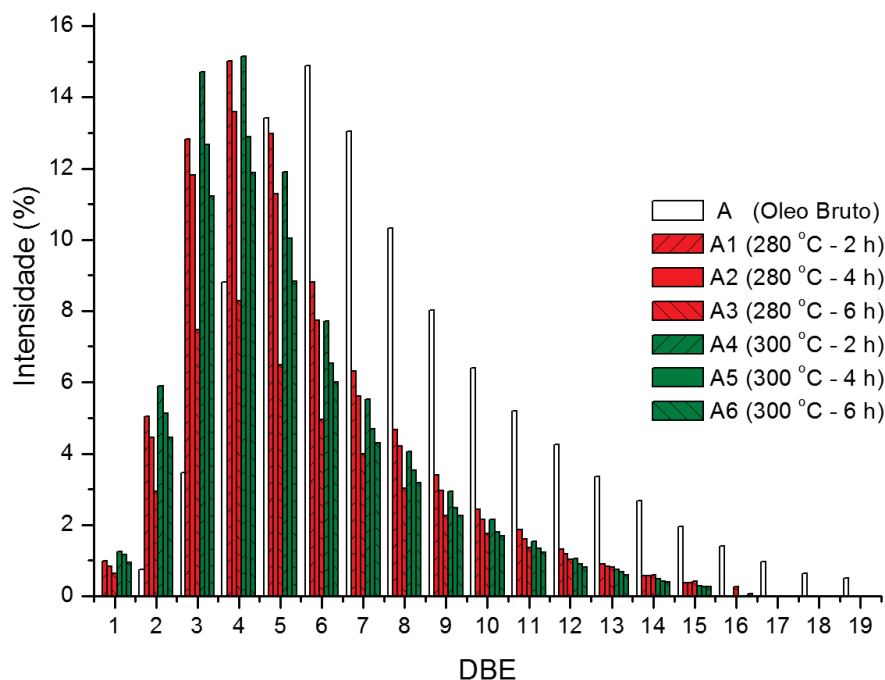


Figura 25. Perfil distribuição DBE por intensidade para a classes O2 identificada por ESI(-)-FT-ICR MS nas amostras de óleo submetidas ao tratamento térmico a 280 e 300 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas.

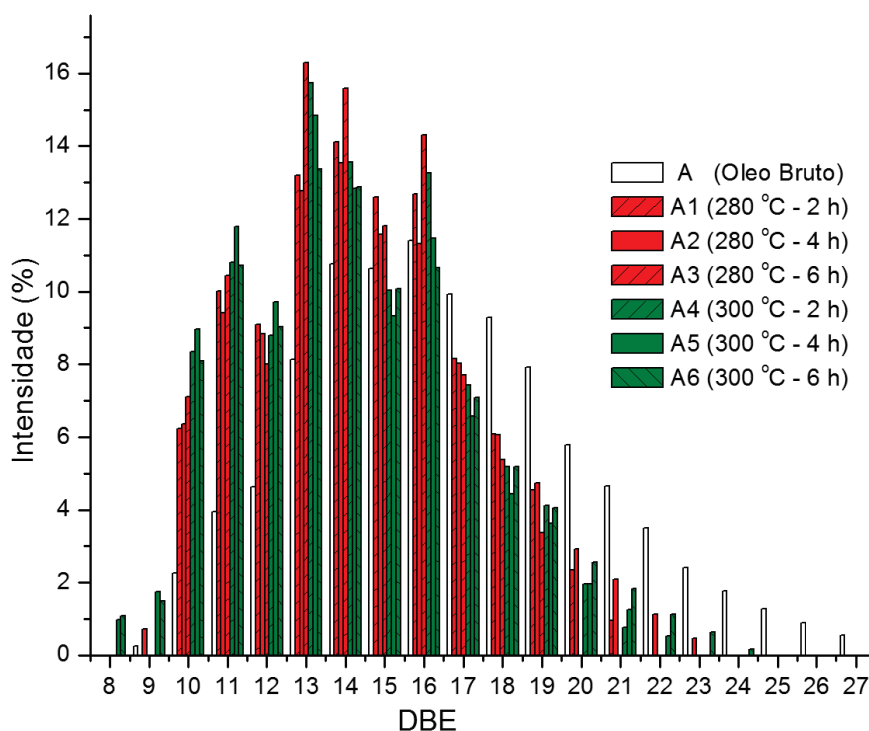


Figura 26. Perfil de distribuição DBE por intensidade para a classes N identificada por ESI(-)-FT-ICR MS nas amostras de óleo submetidas ao tratamento térmico a 280 e 300 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas.

A **Figura 27** mostra a distribuição de DBE vs número de carbono dos compostos da classe O2 para amostras submetidas ao tratamento térmico. Os compostos de maior abundância para a amostra original apresentam número de carbono (NC) e DBE em torno de C₄₀ e DBE= 6 e as amostras termicamente tratadas, C₃₂ e DBE = 3. Em ambos os casos, o DBE 3-6 pode ser atribuído a espécies consistentes com a fórmula geral $R - (CH_2)_n - COOH$, em que R pode ser representado por dois ou mais anéis ciclopentanos/ciclohexano.⁵⁹ Além disso, para as amostras termicamente tratadas, pode-se observar uma redução na intensidade das espécies ácidas na faixa de C₁₅-C₂₅ e C₄₀-C₆₀ com valores de DBE variando de aproximadamente 2 a 20. Entretanto de uma maneira geral, a especiação de compostos referentes à classe O2 mostra pouca alteração durante o tratamento térmico neste intervalo de temperatura, dentro do conjunto de amostras termicamente tratadas, sendo que as alterações mais significativas ocorrem após 6 horas de tratamento.

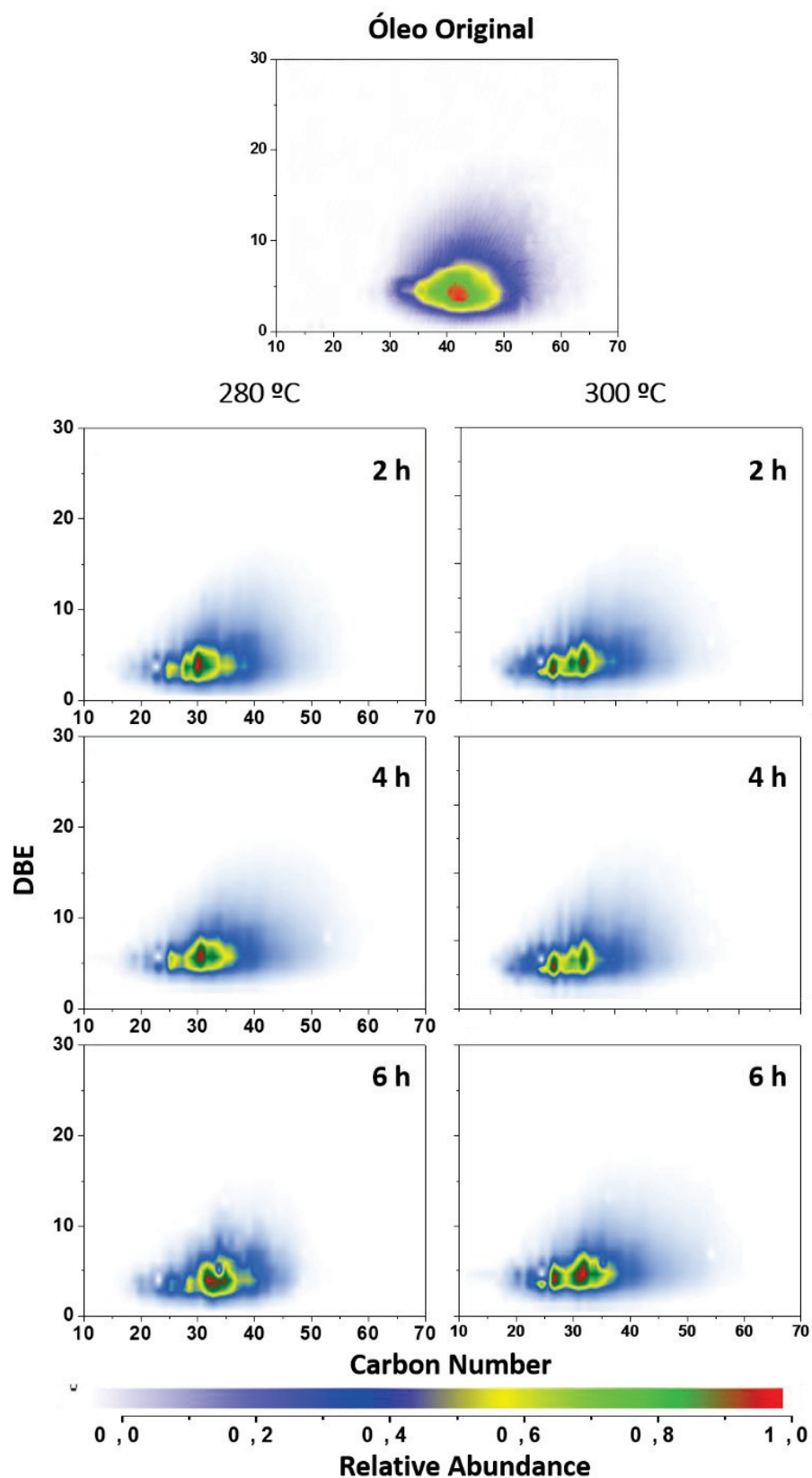


Figura 27. Distribuição de DBE e número de carbono dos compostos da classe O2 para amostras submetidas ao tratamento térmico a 280 e 300 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas.

A **Figura 28** mostra a distribuição de DBE vs número de carbono dos compostos da classe N, para amostras submetidas ao tratamento térmico a 280 e 300°C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas. Inicialmente, compostos da classe N apresentam-se distribuídos, com relação ao NC e DBE, na faixa de C₂₀-C₆₅ e DBE = 9-25. Após duas 2 h de tratamento, tanto a 280 quanto a 300 °C, os compostos apresentam-se distribuídos, com relação ao NC e DBE, na faixa de C₂₀-C₅₀ e DBE = 9-20, indicando a remoção de espécies nitrogenadas de maior massa molecular e DBE. Com o aumento do tempo de degradação térmica (2h → 6 h), observar-se nesta faixa o aumento relativo da abundância de compostos nitrogenados. Tais dados corroboram com os resultados observados nas **Figuras 25 e 26**, e são atribuídos à redução dos efeitos de supressão iônica que eram ocasionados pela presença da classe majoritária (classe O2) e a compostos nitrogenados resistentes ao processo de tratamento térmico.

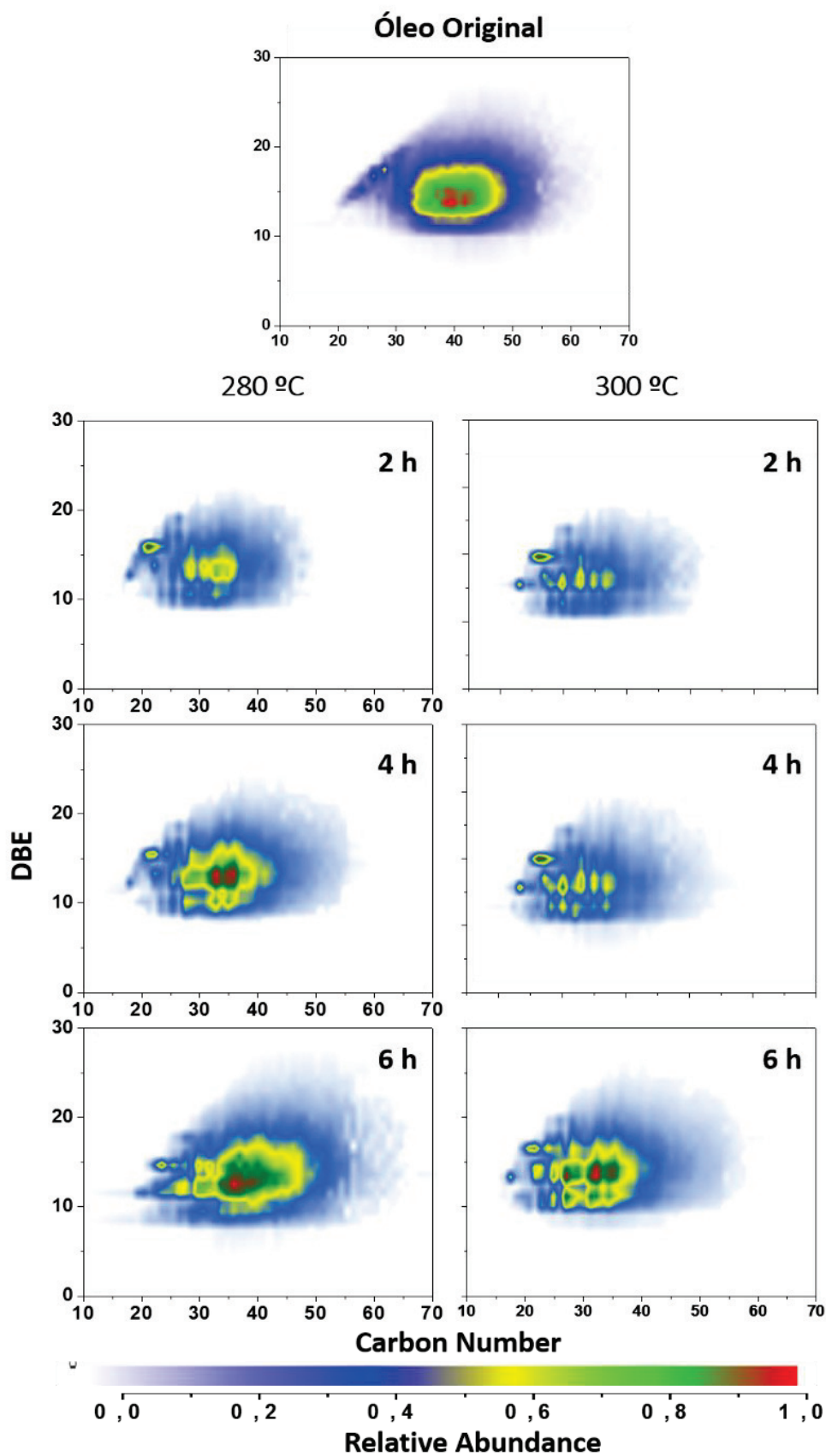


Figura 28. Distribuição de DBE e número de carbono dos compostos da classe N para amostras submetidas ao tratamento térmico a 280 e 300 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas.

A **Figura 29** retrata os espectros típicos de ESI(-)-FT-ICR MS para amostra B, B7, B8 e B9. Analogamente ao observado para a amostra **A**, um perfil gaussiano também é verificado para todas as amostras designadas de **B**, onde um máximo em aproximadamente m/z 400 é observado para grande maioria delas (amostras **B**, **B7** e **B8**). Entretanto, um espectro mais rico e abundante é observado para a amostra **B9**, que exibe uma gaussiana apresenta um valor máximo em torno de m/z 500, **Figura 29**.

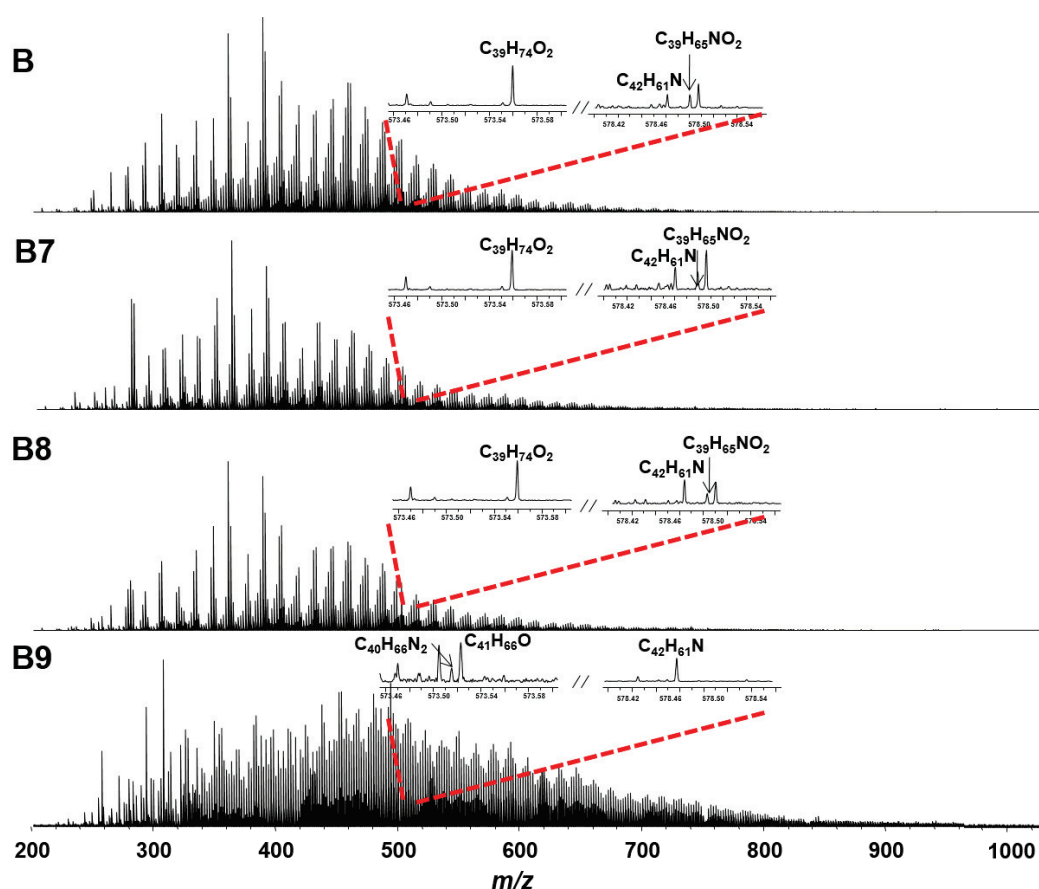


Figura 29. Espectros de ESI(-)-FT-ICR MS das amostras B (óleo original) e B7-9 (óleos termicamente tratados a 2, 4 e 6 horas).

A **Figura 30** retrata a distribuição de classes N, NO₂ e O₂ dos óleos submetidos ao tratamento térmico a 280, 300 e 350 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas, analisados por ESI(-)-FT-ICR MS. A classe O₂ é a mais abundante para o óleo bruto e para as amostras submetidas ao tratamento térmico a 280 e 300 °C, seguida pelas classes N e NO₂ respectivamente. A alta abundância da classe O₂ se reflete na elevada acidez dessas amostras, **Tabela 4**. Contudo, os resultados são mais evidentes ao analisar as

classes O2 e N na temperatura de 350 °C, onde uma redução drástica da intensidade da classe O2 é observada, na qual se observa a eliminação de compostos naftênicos em função do aumento do tempo de exposição do óleo a temperatura de 350 °C. Ao mesmo tempo, observa-se o aumento da abundância relativa da classe N, aumento este associado à redução do efeito de supressão ocasionado pela classe O2 e a elevada estabilidade de compostos da classe N frente ao processo de tratamento térmico.

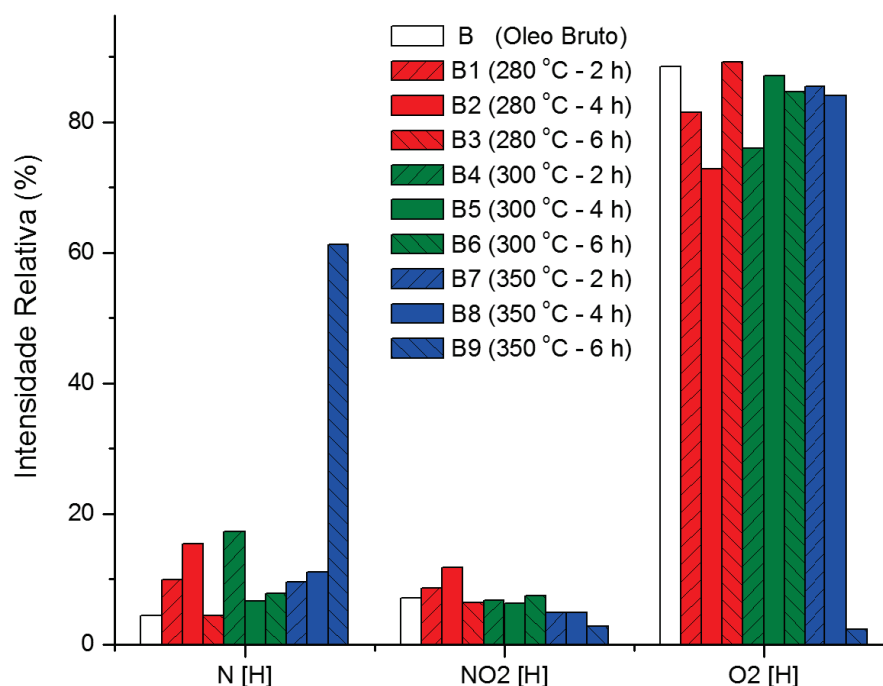


Figura 30. Distribuição de classes de compostos dos óleos submetidos ao tratamento térmico a 280, 300 e 350 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas analisados por ESI(-)-FT-ICR MS.

Os diagramas de distribuição de DBE vs intensidade para as classes O2 e N são ilustrados nas **Figuras 31 e 32**. Assim como na **Figura 30**, as alterações nas intensidades relativas das classes O2 e N, nas temperaturas de 280 e 300 °C, são pouco expressivas. Entretanto, é evidente a redução drástica da intensidade dos compostos da classe O2, **Figura 31**, ao longo de toda faixa de DBE, principalmente para a temperatura de 350 °C. Tal classe apresenta compostos com valores de DBE distribuídos entre 1-15, sendo que as espécies que apresentam DBE entre 3 a 5 são as mais abundantes. Analisando o diagrama de DBE para a classe N, **Figura 32**, uma variação entre DBE = 6-23 é observada. As espécies nitrogenadas são mais abundantes na amostra **B9**, como observado nos resultados anteriores, **Figura 30**.

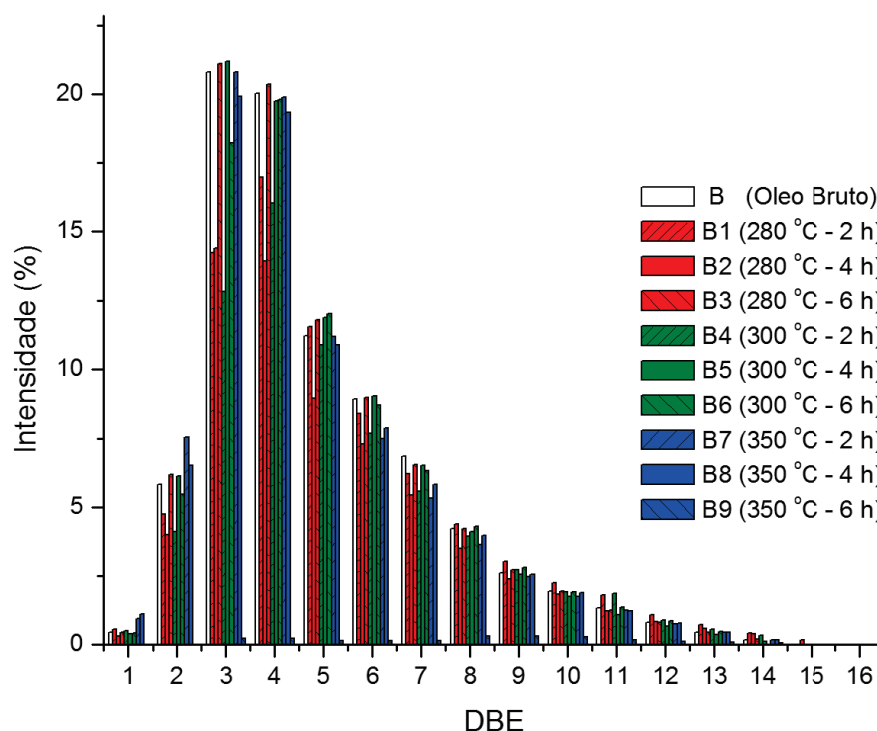


Figura 31. Diagrama distribuição DBE por intensidade para a classes O2 identificada por ESI(-)-FT-ICR MS nas amostras de óleo submetidas ao tratamento térmico a 280 e 300 e 350 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas.

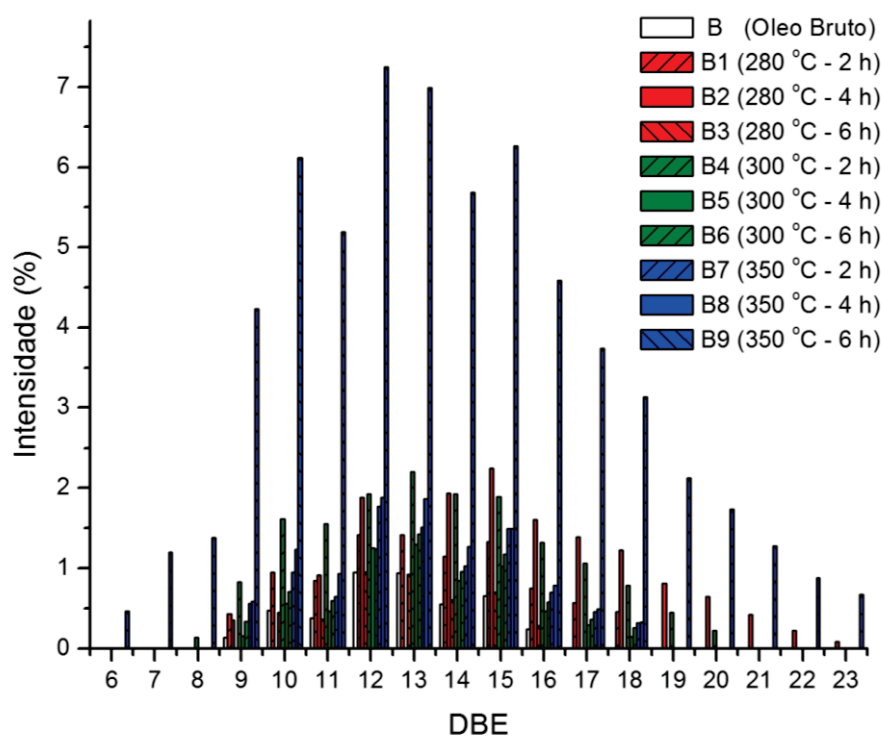


Figura 32. Diagrama distribuição DBE por intensidade para a classes N identificada por ESI(-)-FT-ICR MS nas amostras de óleo submetidas ao tratamento térmico a 280 e 300 e 350 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas.

As **Figuras 33 e 34** apresentam os resultados da distribuição de DBE e número de carbono dos compostos das classes O2 e N para amostras submetidas ao tratamento térmico a 280, 300 e 350 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas. Conforme observado anteriormente, verifica-se uma variação mais evidente nas amostras tratadas à temperatura de 350 °C. Para a amostra B7 da classe O2, **Figura 33** (350 °C a 2h), têm-se valores de DBE e número de carbono variando entre DBE = 1-13 e C₁₅-C₄₇, respectivamente, com máximos centrados em DBE = 5 e C₂₄. Já a amostra **B9, Figura 33** (350 °C a 6 h), mostra valores de DBE e C em uma faixa muito menor e como menor abundância. Por outro lado, para a classe N a amostra **B7, Figura 34** (350 °C a 2h), apresenta valores de DBE e número de carbono variando entre DBE = 9-19 e C₁₅-C₄₇, respectivamente, com máximos centrados em DBE = 13 e C₁₉. Com o aumento do tempo de degradação (2 → 6 h a 350 °C), valores de DBE entre DBE = 5-27 para C₁₇-C₆₅ com máximos em DBE = 14 e C₃₆ são observados para a **B9, Figura 34**, (350 °C a 6 h). Portanto, a redução da intensidade das espécies ácidas é corroborada pelos resultados de NAT, onde uma redução abrupta da acidez é observada após o período de 6 horas de tratamento térmico, **Tabela 4**. Consequentemente, ocorre um aumento da intensidade relativa da classe N devido a diminuição do efeito de supressão causado pela espécie mais abundante (classe O2), **Figura 34**.

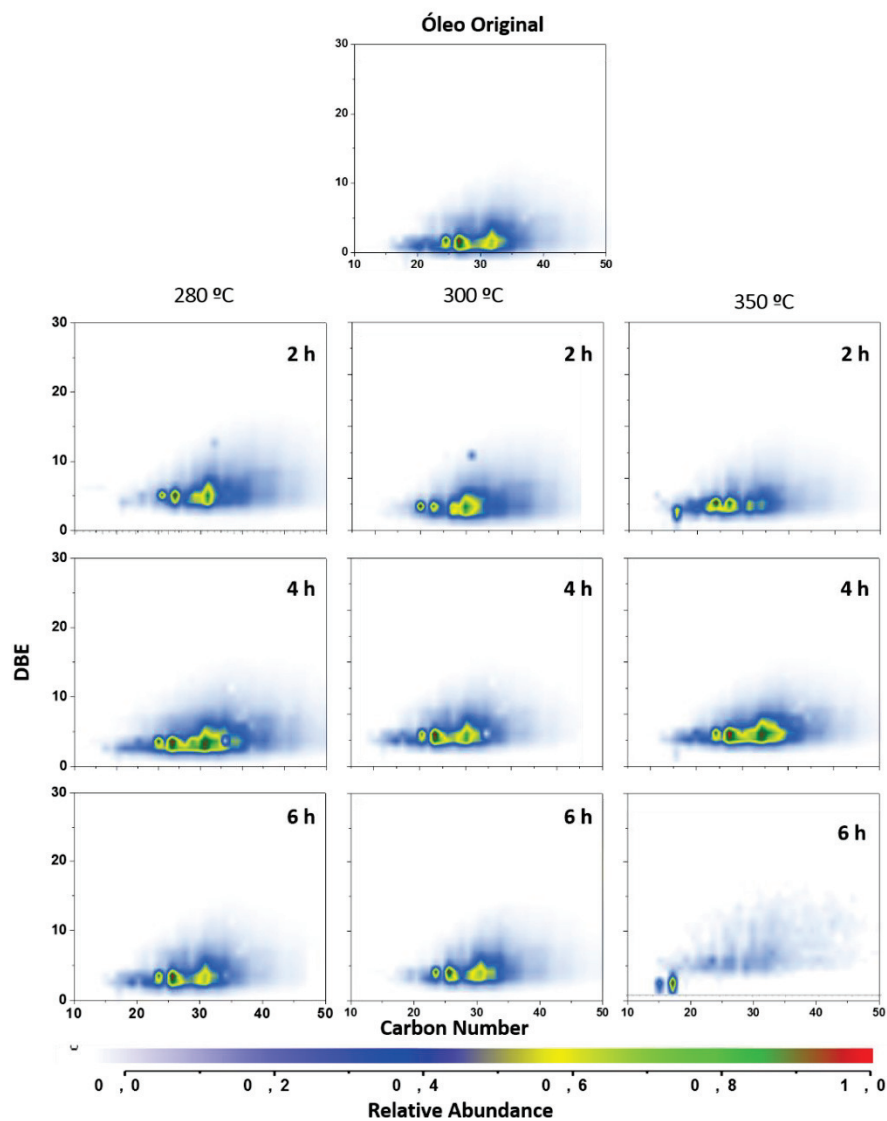


Figura 33. Distribuição de DBE e número de carbono dos compostos da classe O2 para amostras submetidas ao tratamento térmico a 280, 300 e 350 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas.

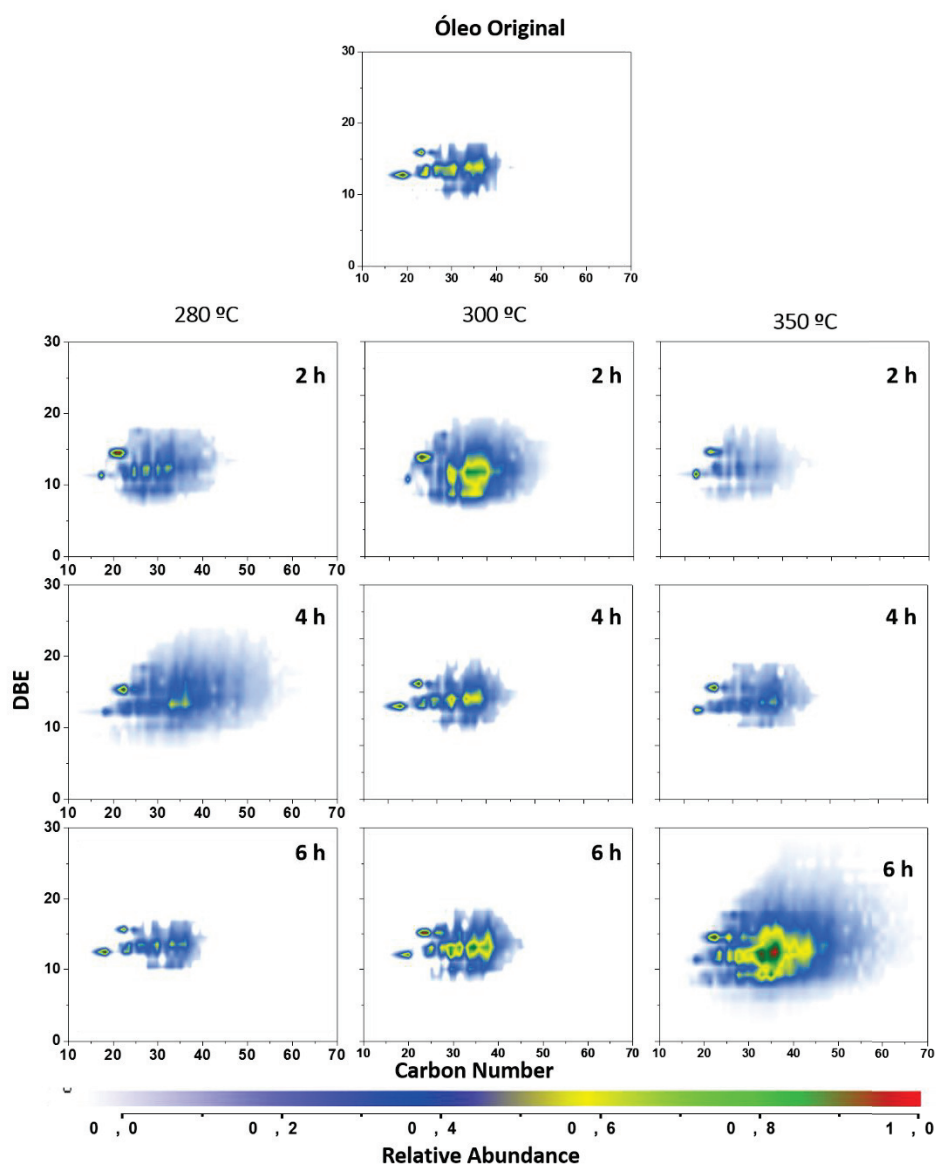


Figura 34. Distribuição de DBE e número de carbono dos compostos da classe N para amostras submetidas ao tratamento térmico a 280, 300 e 350 °C pelos períodos de 2, 4 e 6 horas.

3.5 CONCLUSÃO

A técnica de ESI(-)FT-ICR MS se mostrou adequada para avaliar alterações na composição de polares das amostras de petróleo tratado termicamente. Em ambos os casos, amostras **A** e **B**, foi observada a influência da temperatura de tratamento e o período de exposição da amostra na abundância relativa das classes de compostos. Para as amostras **A**, as temperaturas de tratamento apresentaram resultados pouco expressivos, onde com o aumento da temperatura ($280 \rightarrow 300$ °C) e tempo de exposição ($2 \rightarrow 6$ h), foi observado uma “leve” redução da abundância relativa da classe O₂ e um aumento da abundância relativa das classe N. A degradação de espécies ácidas mostra-se contínua e homogênea em toda classe de ácidos naftênicos presentes, independentemente do tamanho de cadeia (número de carbono) e do grau de insaturação (DBE). Com relação às amostras **B**, a temperatura de tratamento de 350 °C demonstrou-se mais eficiente na remoção de compostos da classe O₂, para o período de exposição de 6 horas. Assim como para as amostras **A**, observou-se o aumento da abundância relativa das classes N e NO₂. Para ambos os casos, o tempo de exposição de 6 horas demonstrou-se mais eficiente.

4. CARACTERIZAÇÃO DE ASFALTENOS POR FT-ICR MS

4.1. INTRODUÇÃO

4.1.1. Definição

A fração de asfaltenos é comumente definida por sua solubilidade em hidrocarbonetos aromáticos, como tolueno, e insolubilidade em solventes parafínicos, como por exemplo, heptano. Normalmente, o método utilizado para obtenção dos asfaltenos é o fracionamento do petróleo em frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, usando o método SARA.^{62,63}

Os asfaltenos são constituídos em moléculas de alta massa molar com anéis aromáticos policondensados e ligados a inúmeras cadeias laterais alifáticas. Eles, composicionalmente, possuem elevado conteúdo de heteroátomos (N, O e S) e metais traço, cujas proporções dependem da origem do petróleo.⁶⁴ Estruturalmente, dois modelos têm sido propostos para descrever essas moléculas: modelo continental (um único núcleo poliaromático) e o modelo ilha (múltiplos centros aromáticos ligados entre si por cadeias alquílicas).^{65,66} A **Figura 35** ilustra os dois modelos propostos para as estruturas dos asfaltenos.

A **Figura 35 A** descreve a estrutura do modelo continental que é definido por moléculas de asfaltenos com uma região central com vários anéis aromáticos condensados, são compostos formados de um ou dois hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), substituídos por algumas cadeias alquílicas laterais. A **Figura 35 B** descreve moléculas de asfaltenos segundo o modelo de estrutura em arquipélago, com várias regiões aromáticas menores unidas por cadeias alifáticas.

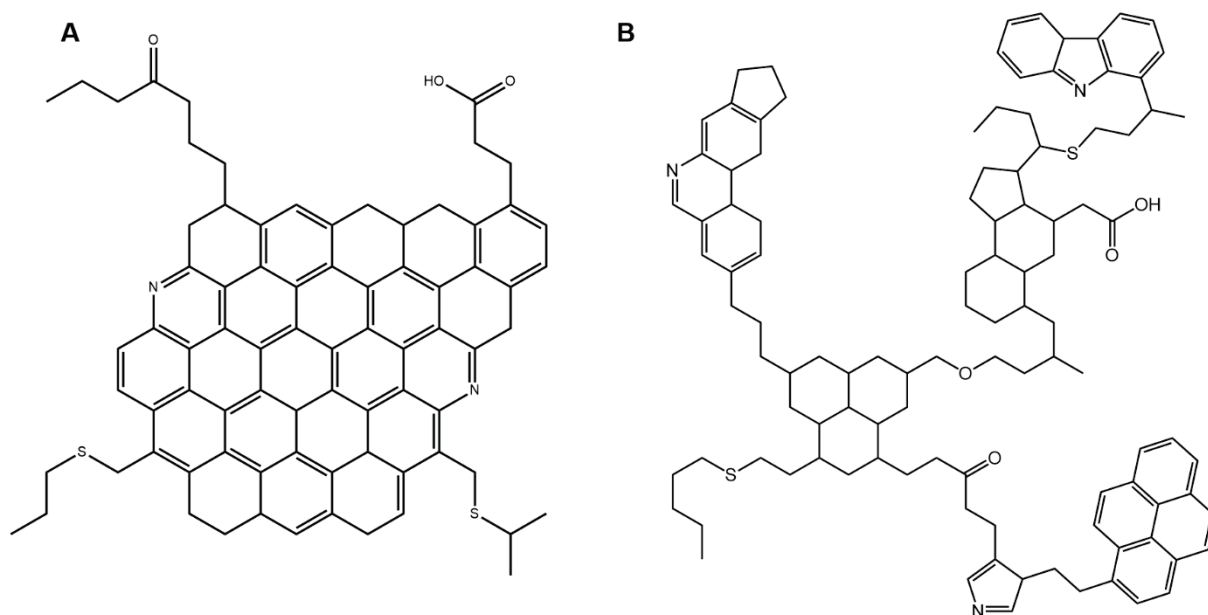


Figura 35. Exemplo de estruturas de asfaltenos: a) estrutura tipo continental e b) estrutura tipo ilha.⁷⁰

O modelo mais recente que descreve as estruturas moleculares e coloidais dos asfaltenos é o modelo de YEN-MULLINS.⁶⁶ Essas estruturas, por meio das interações entre as camadas de núcleos poliaromáticos ou por meio de ligações de hidrogênio e ligações covalentes, se juntam formando nanoagregados, constituídos por 4 a 6 moléculas. Esses nanoagregados podem se juntar formando uma estrutura chamada de *cluster*. Na concentração de $\sim 50\text{-}150\text{ mg/L}$, moléculas dos asfaltenos formam nanoagregados e em concentrações maiores, *clusters*, **Figura 36**.⁶⁸

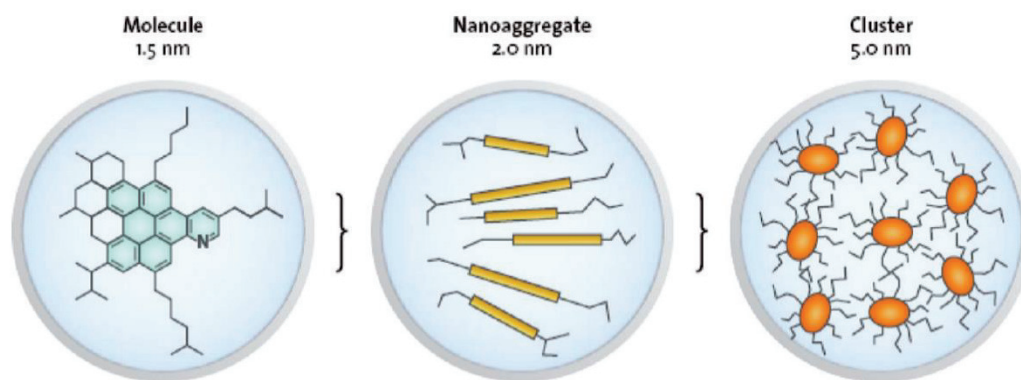


Figura 36. Estruturas moleculares e coloidais dominantes para os asfaltenos em solventes e no petróleo.

4.1.2. Problemas relacionados aos asfaltenos

A deposição de asfaltenos representa um grande desafio para a indústria petroquímica, e requer grandes investimentos nos processos de prevenção e remoção dos depósitos de asfaltenos e desenvolvimento de pesquisas na caracterização molecular dos mesmos.^{67,68,69}

Os processos de precipitação e deposição dos asfaltenos presentes no petróleo podem ser iniciados por diversos fatores como variações de temperatura, da pressão e na composição química dos reservatórios.⁶⁹ A deposição de asfaltenos causa diversos problemas em todas as etapas da cadeia de produção do petróleo, como por exemplo, no transporte, processamento e refino, provocando a redução da eficiência dos equipamentos ou total paralisação da produção do óleo. Na rocha reservatório, podem gerar a obstrução parcial ou total dos poros da rocha, resultando em perda na recuperação do óleo.

As operações de refino são afetadas, pois os asfaltenos agem como precursores de coque e conduzem a desativação de catalisadores, e são os principais contribuintes para a formação de depósitos nos equipamentos de refinarias. Deste modo, as unidades de refinaria devem ser desativas para realização do processo de remoção, elevando os custos de produção.²

4.1.3. Caracterização

O conhecimento da estrutura molecular dos asfaltenos é fundamental para compreender os processos de interação, precipitação e deposição dos mesmos e no desenvolvimento de tratamentos e produtos químicos para evitar e remediar tais problemas.⁷⁰ Nos últimos anos houve um aumento significativo no estudo de asfaltenos devido, principalmente, ao aumento da exploração de petróleos mais pesados e diminuição das reservas de petróleos mais leves. A elevada complexidade das frações de asfaltenos e as limitações das técnicas analíticas tornam a caracterização estrutural completa uma tarefa difícil de se alcançar. Diversas informações ainda não estão completamente estabelecidas e são motivo de discussão no meio científico, como por exemplo o peso molecular, tamanho, forma e estrutura molecular. A **Tabela 5** ilustra o intenso debate e a evolução do conhecimento sobre essa fração ao longo dos anos.⁷¹

Tabela 5. Dados sobre asfaltenos reportados na literatura durante nos últimos anos.

	Faixa reportada (a partir de 1998)	Valores reportados (a partir de 2010)	Distribuição reportada (a partir de 2010)
Peso molecular	Menor que 1000 Da	750 Da	400 a 1000 Da
Número de PAHs por molécula	1 a 20	Predominantemente 1	Sistemas de anéis com pequenas frações
Número de nanoagregados	10-100	<10	4-10
Concentração para formação de nanoagregados	50 mg.mL ⁻¹ a 5 g.L ⁻¹	100 mg.L ⁻¹	50-150 mg.L ⁻¹
Tamanho dos Cluster	Desconhecido	6 nm para os menores cluster	Dependente da temperatura e concentração.

Diversos métodos como RMN, IR e várias medidas de fluorescência descrevem características gerais dos asfaltenos. Todavia, a espectrometria de massas de altíssima resolução como FT-ICR MS, com sua inigualável resolução de massa e exatidão, possibilita a análise a nível molecular de misturas complexas como asfaltenos. Com base nas medidas de massas exatas, uma única composição elementar ($C_cH_hN_nO_oS_s$) pode ser atribuída se a resolução e exatidão for suficiente elevada. A atribuição de fórmulas moleculares possibilita a classificação de acordo com a classe de heteroátomo e o grau de aromaticidade.

Diversas fontes de ionização foram acopladas com FT-ICR MS na análise de asfaltenos. Cada qual com suas vantagens e desvantagens.⁷² Deste modo é vital para análise de asfaltenos entender o seu comportamento com as diversas fontes de ionização. Como as amostras de asfaltenos contém uma ampla diversidade de constituintes, alguns podem ser rapidamente ionizados em solução e outros podem não responder a determinados mecanismos de ionização.

KLEIN *et. al* (2006) caracterizou amostras de asfaltenos por ESI(±)-FT-ICR-MS. As diferenças entre o perfil químico de asfaltenos precipitados com n-heptano e asfaltenos precipitados por despressurização foram avaliadas. Os asfaltenos precipitados por n-heptano apresentaram compostos com DBE mais elevada. Por outro lado, os asfaltenos precipitados por despressurização apresentaram maior proporção de compostos contendo enxofre.⁶² O composição química de dois óleos crus, de regiões geográficas diferentes, e de seus respectivos asfaltenos foi avaliada por ESI (-)-FT-ICR MS. Foi observado que os asfaltenos depositados contém espécies

mais aromáticas que seus óleo de origem, assim como maior proporção de espécies oxigenadas e espécies contendo múltiplos heteroátomos.⁶⁷

QIAN *et. al* (2008) utilizou a fonte de APPI para avaliar as mudanças no perfil de classes de hidrocarbonetos e enxofre durante os processos de hidrotratamento. Sendo que esta fonte também foi aplicada com sucesso para identificar e catalogar diversas estruturas de porfirinas de vanádio.⁷³

BORTON II *et. al* (2010) utilizou a fonte de APCI combinada com dissociação ativada por colisão (CAD), para descrever as vias de fragmentação preferenciais para estruturas modelo do tipo ilha e modelos estruturais do tipo arquipélago. Além disso, a análise da amostra de asfaltenos indicou a perda dominante de cadeias de alquílica de diferentes tamanhos (entre uma e doze carbono).⁷⁴

KEKALÄINEN *et. al* (2013) estudou a composição química de óleos crus (Finlândia), seus asfaltenos e resíduos de vácuo (Rússia) por ESI(±) e APPI(+)-FT-ICR MS. Aproximadamente 26000 picos foram detectados na a fonte de APPI e 33000 picos na fonte de ESI, sendo que mais que 18 classes distintas de compostos foram observadas. Porfirinas de Vanádio foram observadas nas amostras de asfaltenos.⁷⁵

4.2. OBJETIVOS

4.2.1. Objetivos gerais

Caracterizar qualitativamente o perfil químico de amostras de asfaltenos via ESI/APCI/APPI/LDI($\pm$) FT-ICR MS.

4.2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a técnica de FT-ICR MS como ferramenta analítica para a caracterização de asfaltenos;
- Avaliar o desempenho das fontes de ionização: ESI, APCI, LDI, MALDI e APPI para caracterização de amostras de asfaltenos;
- Eleger o método de ionização mais apropriado, em termos do maior amplitude de compostos analisados;
- Caracterizar com o método de ionização eleito, um conjunto de quatro amostras distintas de asfaltenos;
- Caracterizar um conjunto de três amostras de petróleo distintos e seus respectivos asfaltenos;
- Associar os resultados de FT-ICR MS com análise elementar (C, H, N e S) e de RMN- ^1H .

4.3. METODOLOGIA

4.3.1. Reagentes

Tolueno, n-pentano, tetrahidrofurano (THF) e dissulfeto de carbono (CS_2), grau analítico com pureza maior que 99,5%, foram utilizados como recebidos correspondendo a marca Vetec Química Fina Ltda, Brasil. Metanol, hidróxido de amônio (NH_4OH), Trifluoacetato de sódio (NaTFA), L-arginina, ácido fórmico (HCOOH), ácido 2,3-dihidroxibenzóico (DHB), ácido sinápico, ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico (CHCA) e fulereno foram adquiridos pela Sigma–Aldrich Chemicals, USA.

4.3.2. Caracterização das amostras de asfalto

As amostras de petróleo foram cedidas pelo CENPES e pelo Laboratório de RMN do NCQP. As mesmas foram coletadas e caracterizadas de acordo com *Standards of the American Society for Testing and Materials* (ASTM) para determinar o grau API (ASTM D1298-99), número de acidez total (ASTM D664-09), viscosidade cinemática (ASTM D7042-04), teor de enxofre (ASTM D4294). Os resultados da caracterização para os óleos utilizados são expressos na **Tabela 6 e 7**:

Tabela 6. Caracterização físico-química do primeiro conjunto de óleos utilizados.

	Asfalto I	Asfalto II	Asfalto III	Asfalto IV
API °				
20°C (g cm^{-3})	27,6	31,0	27,2	29,4
NAT (mgKO g^{-1})	0,17	0,11	0,23	0,21
Teor de enxofre (% m/m)	0,51	0,3	0,39	0,44
Viscosidade 20°C ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	37,93	27,05	NA	22,11
Viscosidade 40°C ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	24,96	18,41	67,06	15,18
Viscosidade 50°C ($\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$)	12,56	9,15	27,44	8,15

Tabela 7. Caracterização físico-química do segundo conjunto de óleos utilizados.

	Óleo A	Óleo B	Óleo C
°API	17,3	22,0	13,5
Densidade 20°C (g cm⁻³)	0,9469	0,9180	0,9721
Viscosidade 20°C (mm² s⁻¹)	2406,1	196,04	82163
Viscosidade 40°C (mm² s⁻¹)	519,39	62,332	7384,2
Viscosidade 50°C (mm² s⁻¹)	279,14	34,496	2827,3

Os óleo foram fracionados em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos de acordo com o método SARA (ASTM 6560-00). Os percentuais de asfaltenos recuperados são expresse nas Tabela 8 e 9:

Tabela 8. Percentual de asfaltenos recuperado do primeiro conjunto de amostras.

Percentual de asfaltenos (%m/m)	
Asfaleno I	2,20
Asfaleno II	0,50
Asfaleno III	1,50
Asfaleno IV	1,70

Tabela 9. Percentual de asfaltenos recuperado do segundo conjunto de amostras.

Percentual de asfaltenos (%m/m)	
Óleo A	2,23
Óleo B	0,41
Óleo C	7,63

4.3.3. Análise elementar (CHNSO)

A análise elementar foi realizada pelo LMC (DQUI/UFES) a fim de obter os teores de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio nas amostras de asfaltenos extraídos dos petróleos A, B, C. Para cada amostra foram realizadas três medidas, sendo o resultado final obtido a partir do cálculo da média e desvio padrão dos três resultados obtidos em cada medida. Para as análises foi utilizado um analisador LECO CHNS

932, acoplado a um forno VT-900 (para as análises de oxigênio), nas seguintes condições: As análises de C, H e N foram realizadas nas seguintes condições: **i)** gás de arraste: Hélio; **ii)** gás de queima: Oxigênio ultra puro (99,9999%); **iii)** temperatura do forno de oxidação: 1100°C; **iv)** tempo de corrida: 2 a 3 minutos; **v)** calibração: EDTA. As análises de Oxigênio foram realizadas nas seguintes condições: **i)** gás de arraste e de queima: Hélio ultra puro (99,9999%); **ii)** temperatura do forno de oxidação: 1300°C; **iii)** tempo de corrida: 2 a 3 minutos; e **iv)** calibração: Acetanilida.

4.3.4. Ressonância Magnética Nuclear de prótons RMN ¹H

As amostras petróleo e asfalto foram analisadas pelo Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do NCQP utilizando um espectrômetro de marca Varian de 400 MHz, utilizando uma sonda 5 mm *BroadBand* ¹H/¹⁹F/X a 25°C. Aproximadamente 20 mg de cada amostra foi dissolvida em 600 µL de CDCl₃ para que se obtivesse uma solução homogênea. Juntamente a solução foi adicionado um agente de relaxação, 10,5 mg de Cr(acac)₃, a fim de diminuir o tempo de espera necessário. As análises foram feitas conforme as condições descritas: **i)** Frequência: 400 MHz; **ii)** janela espectral: 6410,3 Hz; **iii)** tempo de Aquisição: 2,556 s; **iv)** tempo espera: 1,5 s (otimizado por meio da sequência de inversão-recuperação); **v)** Pulso: 90° (12,7 msec); **vi)** número de transientes: 512; **vii)** referência: TMS a 0,0 ppm; e **viii)** processamento: *line broadening* de 0,5 Hz.

A porcentagem de hidrogênios aromáticos em cada amostra de asfalto é medida por meio da comparação da integral da região do espectro de RMN de ¹H que corresponde aos sinais dos hidrogênios aromáticos (faixa de deslocamentos químicos de 5.0 a 10.0 ppm, subtraindo-se o sinal do clorofórmio deuterado em 7.25 ppm) com a região que apresenta os sinais dos hidrogênios alifáticos (deslocamentos químicos de -0.5 a 5.0 ppm, subtraindo-se o sinal do TMS em 0.0 ppm), de acordo com a ASTM 5292-99.

4.3.5. Análises de FT-ICR MS

Um espectrômetro de massa de ressonância ciclônica de íons por transformada de Fourier *Solarix* 9,4T (*Bruker, Bremen, Alemanha*) equipado com as fontes de ionização ESI/APCI/APPI e MALDI. O perfil químico das amostras de asfalto foi caracterizado em ambos os modos de aquisição de íon: positivo e negativo. Previamente a aquisição dos espectros, experimentos para se determinar as melhores

condições de aquisição (concentração, TOF, IAT, *skimmer*, *collision voltage*) foram realizados. Os espectros de FT-ICR MS foram adquiridos e processados usando o *software* Compass Data Analysis (Bruker Daltonics, Bremen, Germany). A partir de um algoritmo desenvolvido para o processamento dos sinais, (*software* Composer), o conjunto de dados de MS foi calibrado e a composição elementar dos asfaltenos foi determinada via medidas dos valores de m/z . Portanto, para uma melhor visualização e interpretação dos resultados de MS, basicamente três tipos de gráficos foram construídos: **i)** distribuição de classes de compostos heteroatômico; **ii)** número de carbono *versus* DBE e **iii)** diagrama de van Krevelen (razão de H/C por O/C).

4.3.6. Preparo das amostras para cada fonte de ionização

As condições de preparo de amostra para cada uma das fontes são descritas abaixo:

ESI(±)FT-ICR MS: uma concentração de 0,40 mg mL⁻¹ para ESI (+) e 1,0 mg mL⁻¹ para ESI (-) da amostra foi preparada em uma solução de tolueno e metanol (1:1 v %) contendo 10 % (m/v) de ácido fórmico, ESI (+), e hidróxido de amônio, ESI (-), para a aquisição de íons.

APPI(+)-FT-ICR MS: uma concentração de 0,50 mg mL⁻¹ para APPI (+) e 1,0 mg mL⁻¹ para APPI (-) da amostra foi preparada em uma solução de tolueno. Uma solução de fulereno foi preparada dissolvendo-se 2 mg de amostra em 4 mL de tolueno, usando um banho ultrassônico por 5 min. A solução foi centrifugada e o sobrenadante foi analisado. A solução de asfalto dopado com fulereno foi preparada misturando-se 1 mg de cada componente (1:1), que foi dissolvida em seguida em 4 mL de tolueno, usando um banho ultrassônico por 5 min. A solução foi centrifugada e o sobrenadante foi analisado.

APCI(+)-FT-ICR MS: uma concentração de 0,50 mg mL⁻¹ para APCI (+) e 1,0 mg mL⁻¹ para APCI (-) da amostra foi preparada em uma solução de dissulfeto de carbono e pentano (1:1) usando um banho ultrassônico (5 min) para auxiliar na dissolução da amostra. Uma solução de fulereno foi preparada dissolvendo-se 2 mg de amostra em 4 mL de tolueno, usando um banho ultrassônico por 5 min. A solução foi centrifugada e o sobrenadante foi analisado. A solução de asfalto dopado com fulereno foi preparada misturando-se 1 mg de cada componente (1:1), que foi dissolvida em

seguida em 4 mL de tolueno, usando um banho ultrassônico por 5 min. A solução foi centrifugada e o sobrenadante foi analisado.

MALDI/LDI(+)-FT-ICR MS: uma concentração de 1 mg mL⁻¹ da amostra foi preparada em diferentes solventes: **i)** tolueno, **ii)** dissulfeto de carbono, CS₂, e **iii)** tetrahidrofurano, THF. Em seguida 1 µL da amostra foi inserido sobre o spot do *plate* usado em experimentos de MALDI e LDI. Para os experimentos de MALDI, a amostra foi dopada com diferentes matrizes orgânicas: **iv)** ácido sináptico; **v)** ácido dihidroxibenzóico (DHB); e **vi)** α-ciano-4-hidroxicinâmico.

4.3.7. Parâmetros de aquisição

As condições otimizadas e implementadas para aquisição de espectros de FT-ICR MS no modo positivo e negativo de aquisição de íons encontram-se nas **Tabelas 10** e **11**:

Tabela 10. Parâmetros utilizados na aquisição os espectros de FT-ICR MS no modo positivo, das amostras de asfaltenos.

Parâmetros	ESI(+)	APPI(+)	APCI(+)	LDI/MALDI(+)
Concentração (mg mL ⁻¹)	0,4	0,5	0,5	1,0
Fluxo de injeção (mL.min)	4	10	20	-
Faixa dinâmica (<i>m/z</i>)	200-1000	200-1000	200-1000	200-1000
Voltagem no capilar (V)	-3500	-3000	-2000	-
<i>End plate offset</i> (V)	- 500	- 500	- 500	-500
Temperatura de secagem (°C)	250	250	250	-
Temp. de Vaporização (°C)	-	320	320	-
Fluxo de secagem (L.min ⁻¹)	4	4	2	-
<i>Skimer</i> (V)	60	60	-50	15
<i>Collision voltage</i> (V)	-30	-50	50	-0.5
Ion accumulation time (s)	0,8	0,3	0,3	-
Time-of-flight (ms)	0,9	0,9	0,8	0.8
Domínio de tempo (mega-point)	4 ou 200 scans	4 ou 200 scans	4 ou 200 scans	-
<i>Laser Shot</i>	-	-	-	30
<i>Laser Power</i> (%)	-	-	-	33
<i>Frequency</i> (Hz)	-	-	-	100

Tabela 11. Parâmetros utilizados na aquisição os espectros de FT-ICR MS no modo negativo, das amostras de asfaltenos.

Parâmetros	ESI(-)	APPI(-)	APCI(-)	LDI/MALDI
Concentração (mg mL ⁻¹)	1	1	1	1,0
Fluxo de injeção (mL.min)	10	10	15	-
Faixa dinâmica (<i>m/z</i>)	200-1000	200-1000	200-1000	200-1000
Voltagem no capilar (V)	3500	2500	3000	-
<i>End plate offset</i> (V)	- 500	- 500	- 500	-500
Temperatura de secagem (°C)	250	250	250	-
Temp. de Vaporização (°C)	-	320	320	-
Fluxo de secagem (L.min ⁻¹)	4	4	2	-
<i>Skimer</i> (V)	-50	-75	-75	15
<i>Collision voltage</i> (V)	30	50	35	-0.5
Ion accumulation time (s)	0,5	0,3	0,8	-
Time-of-flight (ms)	0,8	0,8	0,8	0.8
Domínio de tempo (mega-point)	4 ou 200 scans	4 ou 200 scans	4 ou 200 scans	-
<i>Laser Shot</i>	-	-	-	30
<i>Laser Power</i> (%)	-	-	-	33
<i>Frequency</i> (Hz)	-	-	-	100

4.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1. Avaliação das respostas das fontes de ionização

4.4.1.1. Espectros de FT-ICR MS para os modos positivo e negativo de aquisição de íons

Uma amostra de asfalto, **asfalto I**, foi selecionada como padrão e os espectros de FT-ICR MS desta amostra foram adquiridos, no modo positivo e negativo de aquisição de íons, em quatro fontes de ionização distintas: ESI, APCI, APPI, e LDI, **Figuras 37 e 38a-d**, respectivamente. De modo geral, os espectros obtidos pelas fontes de ESI(+), APCI(+), e APPI(+)-FT-ICR MS, **Figura 37a-c**, apresentam perfil gaussiano na região de m/z de 200-800, com resolução de 430.000 a 520.000 a m/z variando de 400 a 490 Da, e massa média molar, M_w , centrada em torno de 480, 448 e 460 respectivamente. A ultra-alta resolução dos espectros de massas distingue diferenças no perfil químico de acordo com a fonte de ionização empregada na análise. A ampliação na região de m/z 400 revela a presença majoritária de compostos heteroatômicos para a fonte de ESI(+) (m/z 404,1451; 404,1326 e 404,1451 que correspondem aos íons $[C_{30}H_{12}NO + H]^+$, DBE = 25, $[C_{30}H_{15}N_2 + H]^+$, DBE = 24, e $[C_{31}H_{16}N + H]^+$, DBE = 24, respectivamente). Ao se variar a fonte de ionização da ESI(+) para as fontes de APCI(+) e APPI(+), um maior número de sinais são produzidos nessa região: 14 para a fonte de APCI(+) e 16 para a de APPI(+), comparados ao 12 sinais observados para a fonte de ESI(+). Isto é devido ao fato do mecanismo de ionização das fontes de APCI(+) e APPI(+) produzirem cátions radicais $[M]^{\bullet+}$ e moléculas protonadas $[M+H]^+$ simultaneamente,²⁴ além de ionizar de maneira eficiente hidrocarbonetos aromáticos policíclicos ($[C_{30}H_{12}NO + H]^+$, DBE = 25) ou ($[C_{32}H_{20}]^{\bullet+}$, DBE = 23), **Figura 33 b-c**. Portanto, a análise de FT-ICR MS pode discriminar diferentes compostos em função do método de ionização empregado. Desse modo, é fundamental comparar os diferentes métodos de ionização para se eleger o método de análise mais adequado para se avaliar um conjunto de amostras.

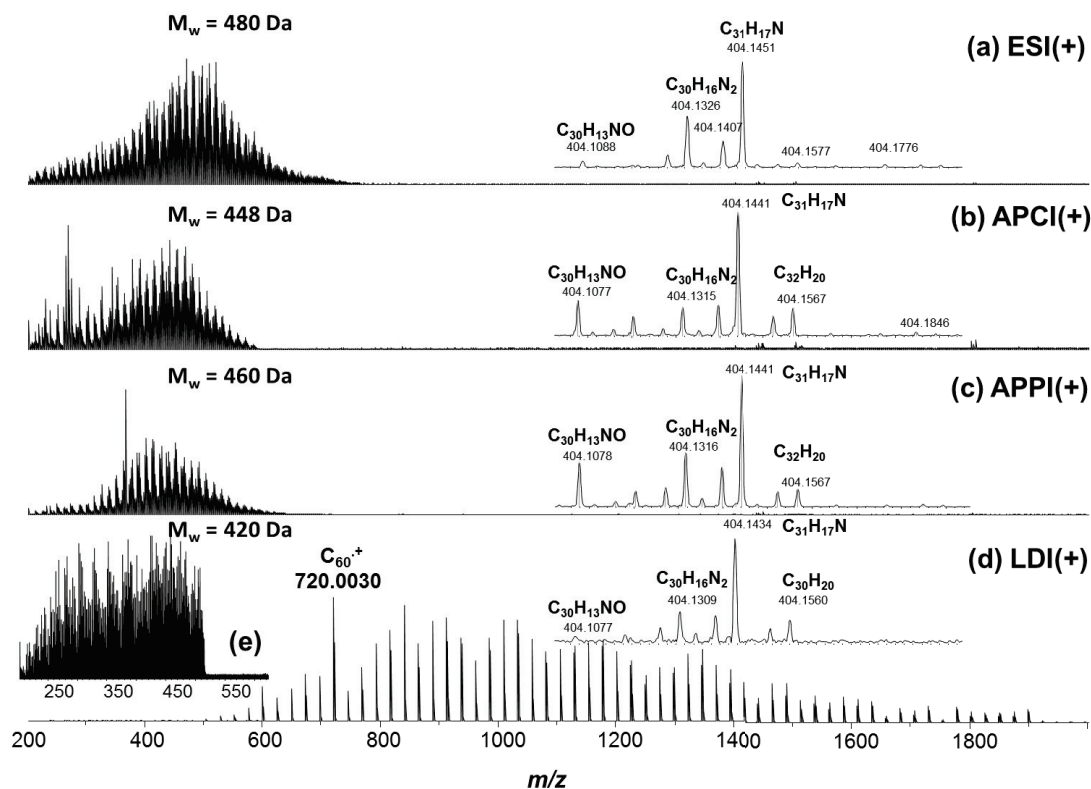


Figura 37. Espectro de FT-ICR MS para a amostra de asfalto I usando as fontes (a) ESI(+), (b) APCI(+), (c) APPI(+), e (+)LDI.

As amostras de asfaltenos também foram avaliadas no modo negativo de aquisição de íons empregando as mesmas fontes e os espectros de ESI(-), APCI(-), APPI(-) e LDI(-)FT-ICR MS são mostrados na **Figura 38 a-d**, respectivamente. Um perfil gaussiano na faixa de m/z 280-800 foi observado nos espectros de ESI(-), APCI(-), APPI e LDI(-)FT-ICR MS, **Figura 34 a-c**, com distribuição de massa média molecular de 553, 546, 458 e 520 Da, respectivamente. Basicamente, todos os valores obtidos no modo negativo são maiores do que os observados para os experimentos no modo positivo de aquisição de íons.

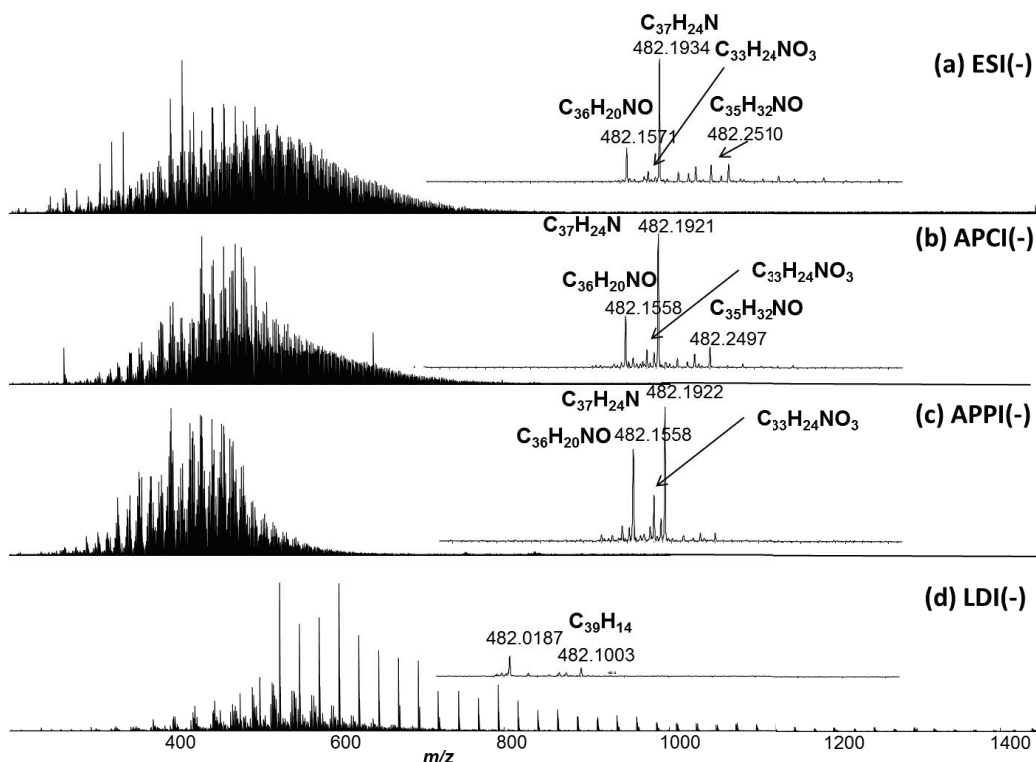


Figura 38. Espectro de FT-ICR MS para a amostra padrão de asfalteno usando as fontes (a) ESI(-), (b) APCI(-), (c) APPI(-), e (-)LDI.

Existem alguns trabalhos na literatura direcionados à caracterização de asfaltenos por APPI(+).⁷⁶⁻⁷⁹ TACHON et. al. isolaram compostos orgânicos a partir do betume via método de extração SARA e caracterizaram usando um espectrômetro de massas híbrido APPI(+)/QqTOF-MS. A fração de asfalteno precipitada com heptano ($\cong 13$ wt %) apresentou valor de $M_w \cong 500$ Da.⁷⁸ PURCELL et. al. também observaram resultados semelhantes usando o método SARA aplicado em um petróleo árabe pesado. Um valor de $M_w \cong 600$ Da foi observado neste trabalho.⁷⁷ Portanto, em geral, as frações asfálticas obtidas em bacias brasileiras, apresentaram valores de M_w menores do que os registrados na literatura.

Entretanto, um comportamento atípico foi observado para os experimentos realizados na fonte de LDI($\pm$)-FT-ICR MS, **Figura 37 e 38 d**. Vários sinal espaçados de 24 em 24 Da e um amplo perfil gaussiano de m/z 500-2000 foram observados, com M_w centrado em 900 Da. Duas explicações podem ser fornecidas para melhor compreender este fenômeno interessante. A primeira, é atribuída à presença e à ionização preferencial de compostos fulerenícos presentes na de matriz asfáltica, entre eles, destacam-se o íon de m/z 720.0030 que corresponde a uma das formas alotrópicas do fulereno, C_{60} , sendo a espécie mais abundante. A segunda seria a formação de fulerenos

devido a processos de agregação de asfaltenos⁸⁰ induzidos pelo sinergismo das condições de análise: **I)** pulsos de laser de alta energia em fentosegundos; **II)** vácuo de 10^{-6} mbar; **III)** a alta concentração de asfaltene (1 mg mL^{-1}); e **IV)** matriz altamente aromática, o que contribuiu para uma ampla distribuição de compostos em elevada massa.

A fim de minimizar a ionização destes compostos e favorecer a ionização dos asfaltenos, outros solventes foram utilizados no preparo das amostras e matrizes como DHB, α -ciano e ácido sináptico foram testadas na ionização por MALDI(+), **Figura 39 a-f**. Entretanto, em ambos os casos, a série homologa de compostos correspondente aos cluster (C_{44} (m/z 528.0018) a C_{234} (m/z 2808.0706) continuou a ser observada. Para os experimentos de MALDI, **Figura 39 d-f**, além de continuar a ionização dos fulerenos, foi observada a ionização da matriz orgânica na região alvo (m/z 200-1000).

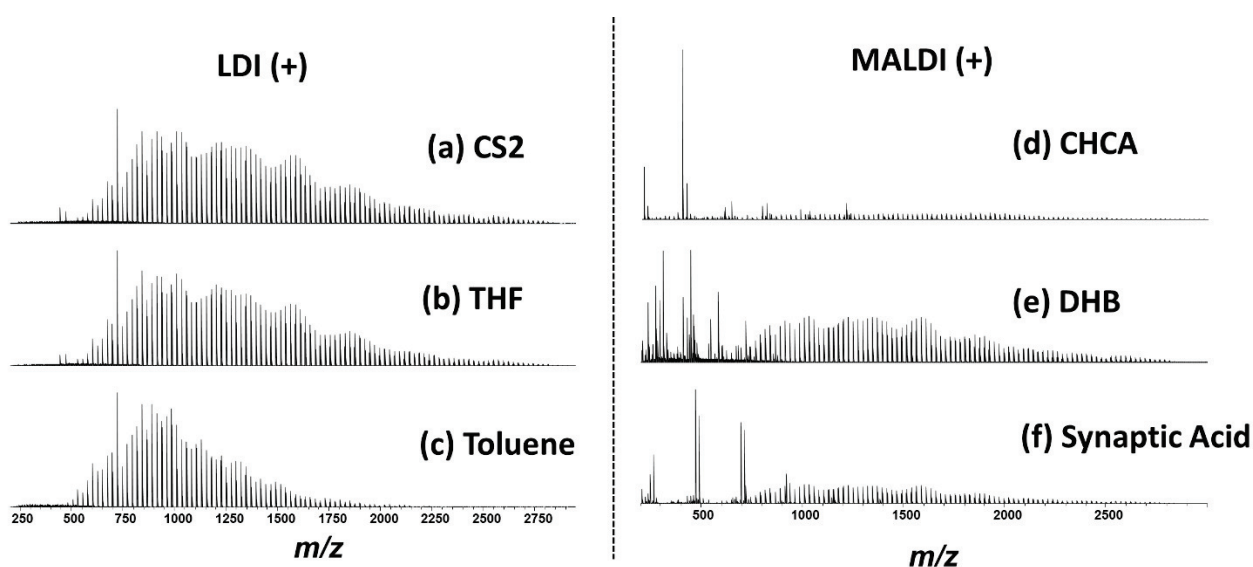


Figura 39. Espectros de LDI(+)-FT-ICR MS para as amostras de asfaltene preparadas em (a) CS₂, (b) THF e (c) toluene. E espectros de MALDI(+)-FT-ICR MS para as amostra de asfaltene usando as matrizes (d) CHCA, (e) DHB e (f) ácido sináptico.

Com o intuito de se avaliar o efeito da supressão iônica provocada por fulereno na amostra de asfaltene, um padrão de fulereno e uma mistura de fulereno com asfaltene foram analisados nas fontes de APCI(+), APPI(+) e LDI(+)-FT-ICR MS, **Figura 40 a-e**. Em ambas as fontes de ionização, APCI(+) (**40a**) e APPI (**40b**) observou-se apenas o sinal referente ao composto C_{60} (m/z 720). Na **Figura 40 d-e**, tanto os sinais relativos aos asfaltenos quanto o sinal referente ao composto C_{60} (m/z 720) foram observados,

e novamente a supressão iônica provocada por fulereno foi observada. Entretanto, o espectro de LDI(+) (**40c**) revela um perfil gaussiano, além do C_{60} (m/z 720), onde uma série homóloga composta por íons com diferenças de massa de 24 Da é observada a partir da ionização do fulereno, C_{60} . A interação do laser com o fulereno corrobora para a formação de espécies radiculares via reações de condensação, **Figura 40c**, observadas também em amostras de asfaltenos, **Figura 37 e 38 d**.

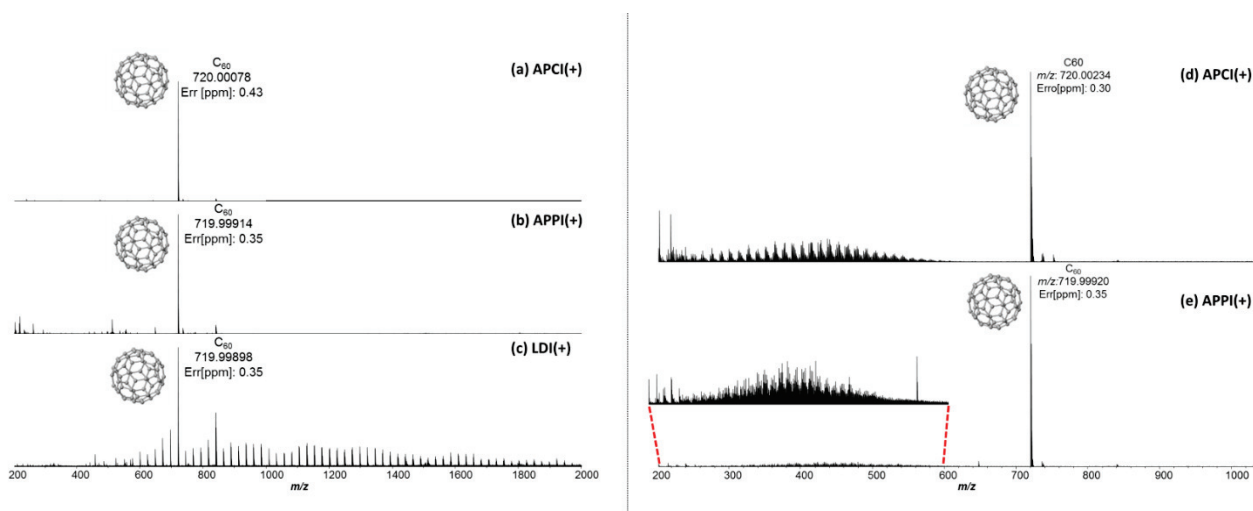


Figura 40. Espectros de (a) APCI(+), (b) APPI(+), e (c) LDI(+)-FT-ICR MS para uma solução de fulereno; e espectros de (d) APCI(+), (e) APPI(+)-FT-ICR MS para uma amostra de asfaltenos dopada com fulereno C_{60} .

4.4.1.2. Distribuição de classe, DBE vs número de carbono e diagrama de van Krevelen

A **Figura 41** ilustra a distribuição de classes de compostos polares e apolares obtidos a partir da amostra padrão de asfalto usando as quatro fontes de ionização: ESI(+), APCI (+), APPI (+) e LDI (+)-FT-ICR MS. Em ambos os casos, a fonte de ESI(+) favorece a ionização de espécies nitrogenadas básicas na seguinte ordem: $N[H]$, $N_2[H]$, $NO[H]$ e $N_2O[H]$, sendo o mecanismo de ionização via transferência de prótons, $[M + H]^+$. Diferentemente, nas fontes de APCI (+), APPI (+) e LDI (+) existem dois mecanismos de ionização: transferência de prótons e de elétrons, M^+ , ocasionando assim, a duplicação das classes observadas.²⁴ Para as espécies apolares (classes HC e HC[H]), sua abundância aumenta na seguinte ordem: LDI(+) > APCI(+) $\cong$ APPI (+) > ESI(+). Em geral, as fontes de APCI(+) e APPI (+) se mostram

particularmente informativas no que tange a quantidade de classes identificadas (HC, N, N₂, N₂O, NO e O), **Figura 41**. Adicionalmente, elas não apresentaram problemas de supressão iônica, como foi o caso da fonte de LDI(+) e MALDI(+). A fonte de LDI(+) mostra ionização seletiva das classes HC e HC[H]. Ambas correspondem a compostos presentes na amostra de asfaltenos e não são assinaladas como fulereno, pois na aquisição dos espectro no LDI(+) o quadrupolo foi fechado de m/z 200-3000 para m/z 100-520.

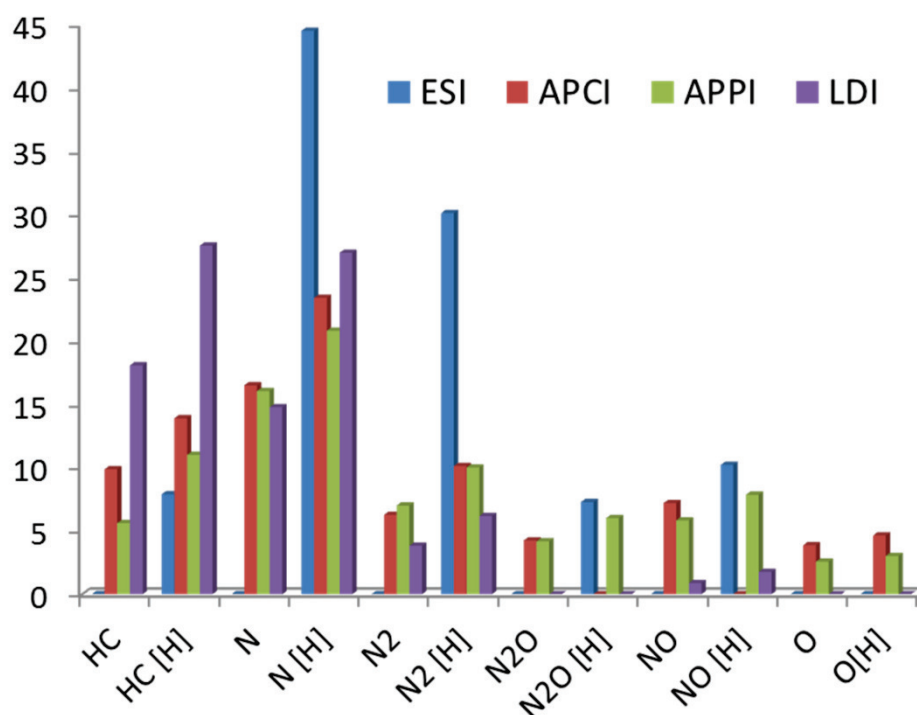


Figura 41. Distribuição de classes de compostos para a amostra padrão a partir das fontes de ESI(+), APCI (+), APPI (+) e LDI (+)-FT-ICR MS.

A **Figura 42** ilustra a distribuição de classes de compostos polares e apolares obtidos a partir da amostra padrão de asfalto usando as quatro fontes de ionização: ESI(-), APCI (-), APPI (-) e LDI (-)-FT-ICR MS. A fonte de ESI(-) favorece a ionização de espécies nitrogenadas ácidas na seguinte ordem: N[H] > N₂O[H] > NO[H] > NO₂[H], sendo o mecanismo de ionização via abstração de prótons, [M - H]⁻. Diferentemente, nas fontes de APCI(-), APPI(-), LDI(-) pode ocorrer tanto a abstração de prótons, [M - H]⁻, quanto de elétrons, M^{•-},²⁴ ocasionando assim, a duplicação das classes observadas favoreceram a ionização das seguintes espécies i) APCI: NO > N₂O > N > N₂ > NO₂; e ii) APPI: NO > N₂O > N > NO₂ ≅ N₂ > NO₃. As espécies apolares (representadas pelas classes HC e HC[H]) foram apenas detectadas por análise de LDI(-), visto que a geração de íons negativos de hidrocarbonetos aromáticos com

APCI(-) e APPI(-) não é favorecida. Em geral, as fontes de APCI(-) e APPI (-) se mostram particularmente informativas no que tange a quantidade de classes identificadas (N, N₂, N₂O, NO e O), **Figura 42**.

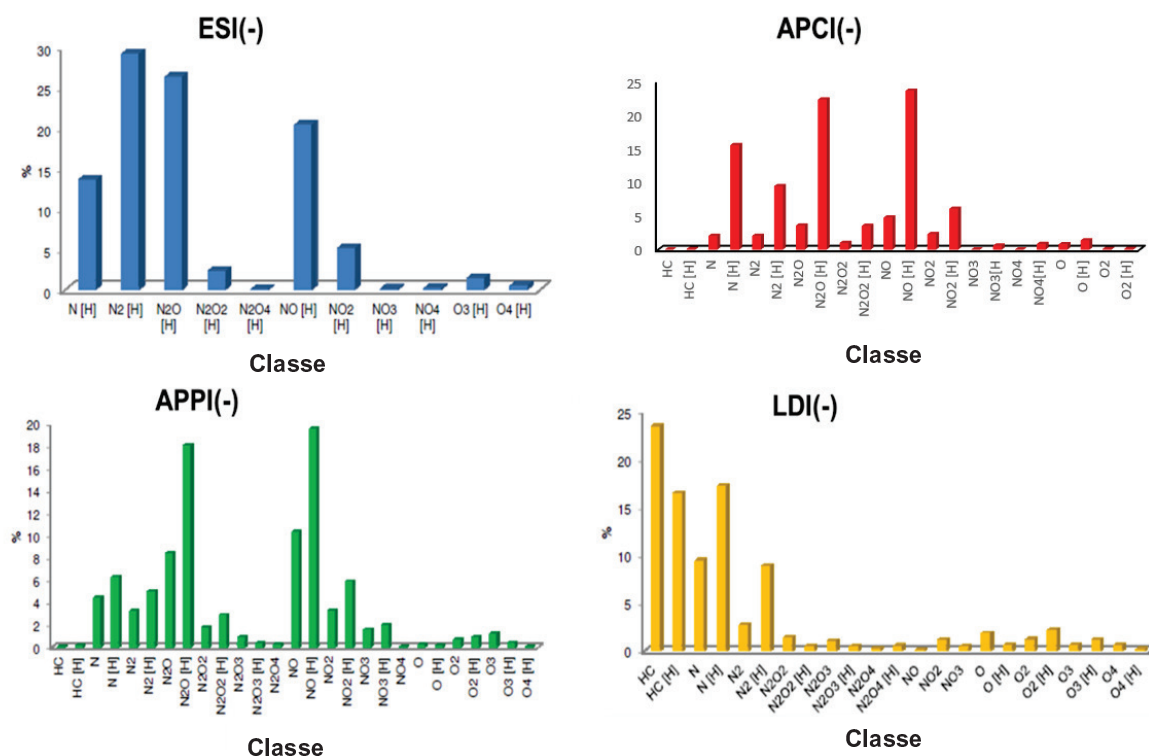


Figura 42. Distribuição de classes de compostos para a amostra padrão a partir das fontes de ESI(-), APCI (-), APPI (-) e LDI (-)-FT-ICR MS.

As **Figuras 43 e 44** mostram a distribuição de DBE vs NC dos compostos para as classes N[H], **Figura 43**, e HC[H], **Figura 44**, identificadas pelas fontes de ESI(+), APCI(+), APPI(+), e LDI(+). Os diagramas para a classe N[H] apresentam maiores valores de DBE e NC para as fontes de ESI(+) e APCI(+): C₂₀-C₇₀ e DBE = 10-40 com máximo em C₅₀ para a fonte de ESI(+) e C₂₅-C₅₀ e DBE = 12-36 com máximo em C₆₀ para a fonte de APCI(+), **Figura 43**. Para os diagramas referentes as classe HC[H], os resultados obtidos para as fontes de APCI(+), APPI(+), e LDI(+) foram semelhantes, nos quais valores de NC em torno de C₂₀-C₄₅ e DBE = 10-38 são observados, **Figura 44**.

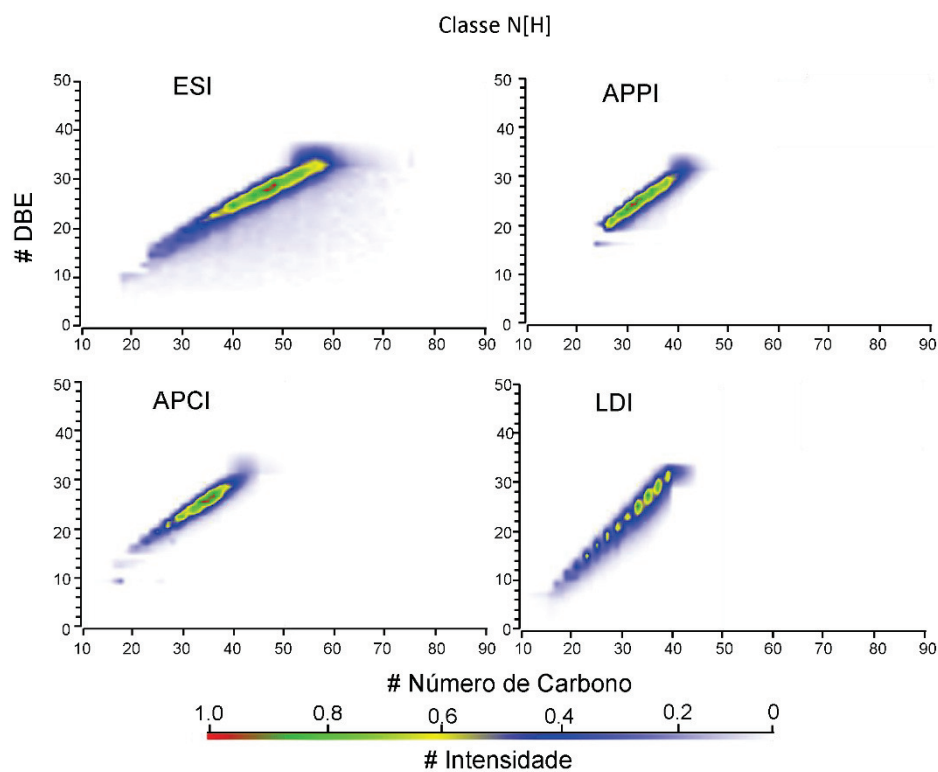


Figura 43. Diagrama de distribuição de DBE x NC para a classe N[H], no modo positivo de aquisição de íons, para amostra padrão de asfalto usando as fontes (a) ESI(+), (b) APCI, (c) APPI e (d) LDI.

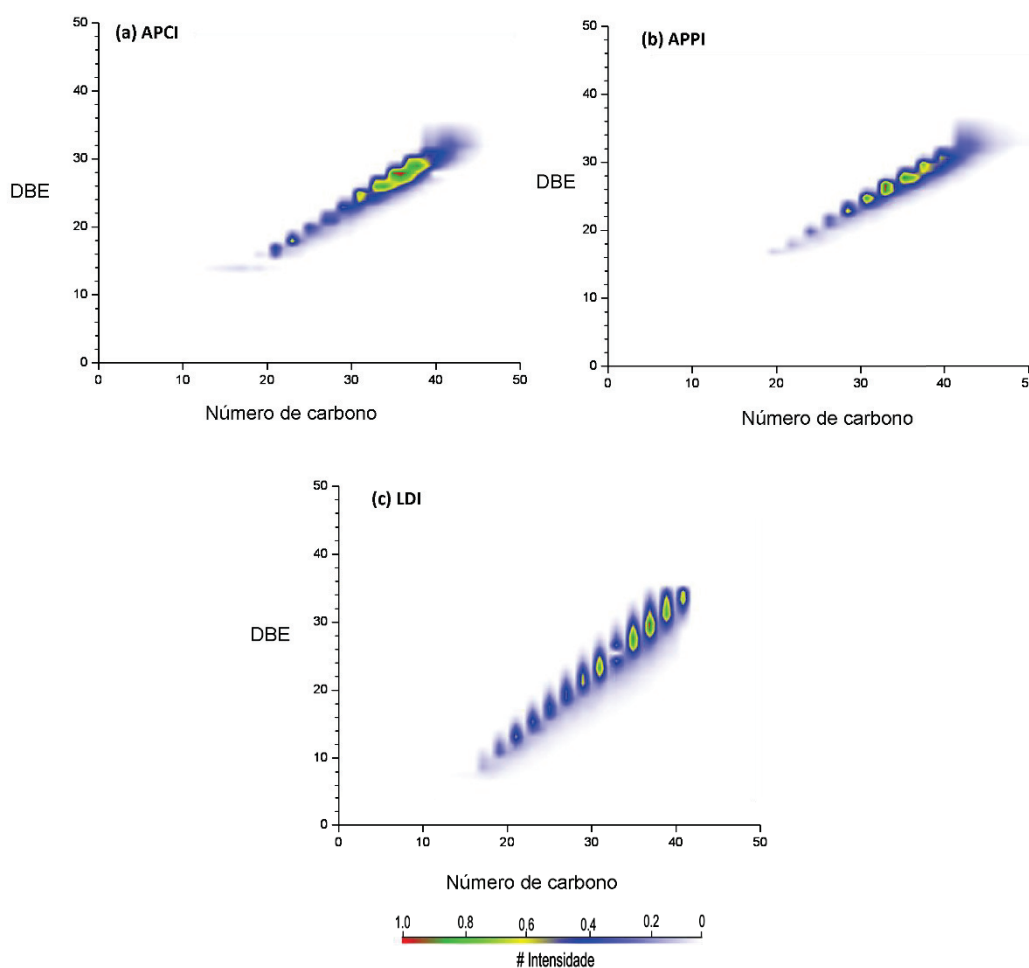


Figura 44. Diagrama de distribuição de DBE x NC para a classe HC[H], no modo positivo de aquisição de íons, para amostra padrão usando as fontes (a) APCI, (b) APPI e (c) LDI.

As **Figuras 45 e 46** mostram a distribuição de DBE vs NC dos compostos para as classes N[H] e NO[H], respectivamente, identificadas pelas fontes de ESI(-), APCI(-), APPI(-) e LDI(-). De um modo geral, para cada valor de DBE, em cada uma das fontes de ionização a amplitude de compostos, em relação ao número de carbono, é maior para a classe NO[H]. Comparando os métodos de ionização, nota-se que o APCI(-) revela uma maior amplitude de compostos para as duas classes avaliadas em relação às outras fontes de ionização. O LDI(-) foi o que apresentou um perfil mais distinto, com compostos com ampla faixa de DBE, entretanto, para cada DBE a variação do número de carbono foi pequena, significando que apenas compostos altamente aromáticos foram ionizados.

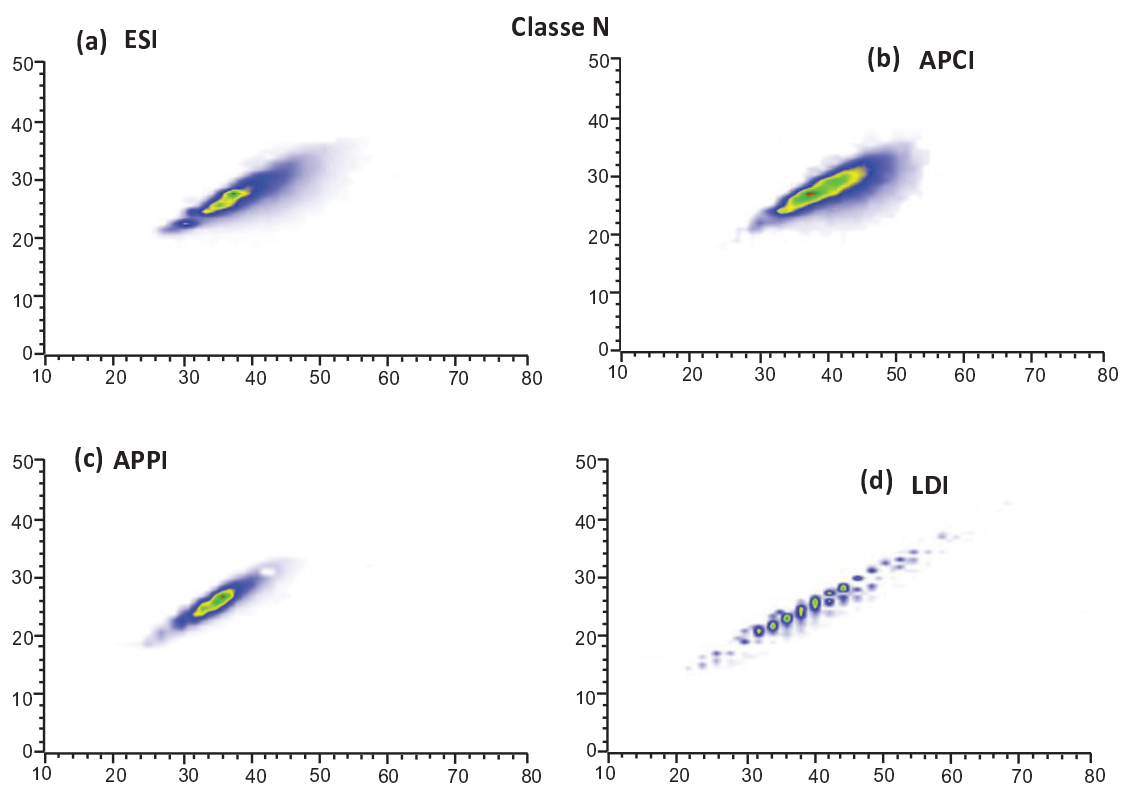


Figura 45. Diagrama de distribuição de DBE x NC para a classe N[H], no modo negativo de aquisição de íons, para amostra padrão de asfalto usando as fontes (a) ESI(+), (b) APCI, (c) APPI e (d) LDI.

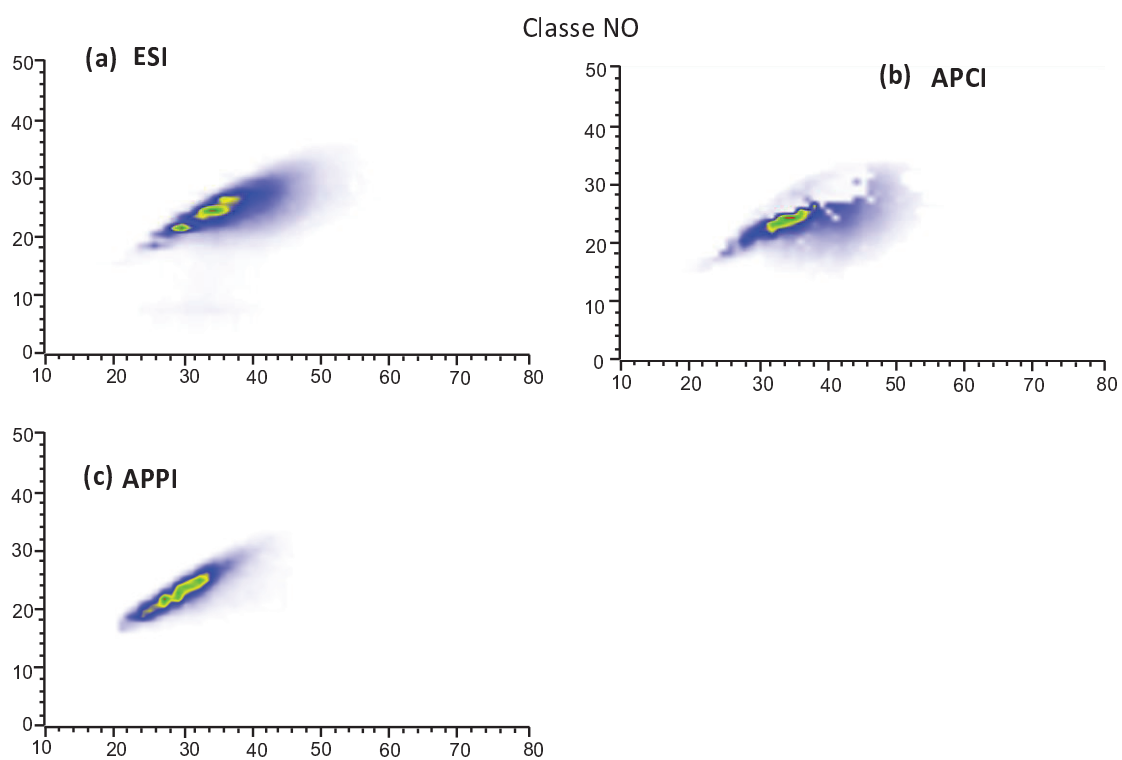


Figura 46. Diagrama de distribuição de DBE x NC para a classe NO[H], no modo negativo de aquisição de íons, para amostra padrão usando as fontes (a) ESI, (b) APPI e (c) APCI.

As **Figuras 47** e **48** ilustram o perfil das classes $N_x[H]$ e $N_xO_y[H]$, respectivamente. Comparando as classes $N_x[H]$, **Figura 47**, nota-se que por ESI(-) uma maior amplitude de compostos foi detectada, em comparação com os outros três métodos de ionização. Os compostos com maior abundância relativa são aqueles com $H/C \sim 0.7$ corroborando com compostos aromáticos. A quantidade de compostos detectados por APPI(-) é bem inferior ao obtido pelas técnicas de APCI(-) e ESI(-). Já o LDI(-) forneceu compostos com relação $H/C \sim 0.1$ indicando que por esta técnica de ionização, apenas os compostos altamente aromáticos são ionizados. Isto se deve a eventos que ocorrem durante o processo de ionização por LDI(-).

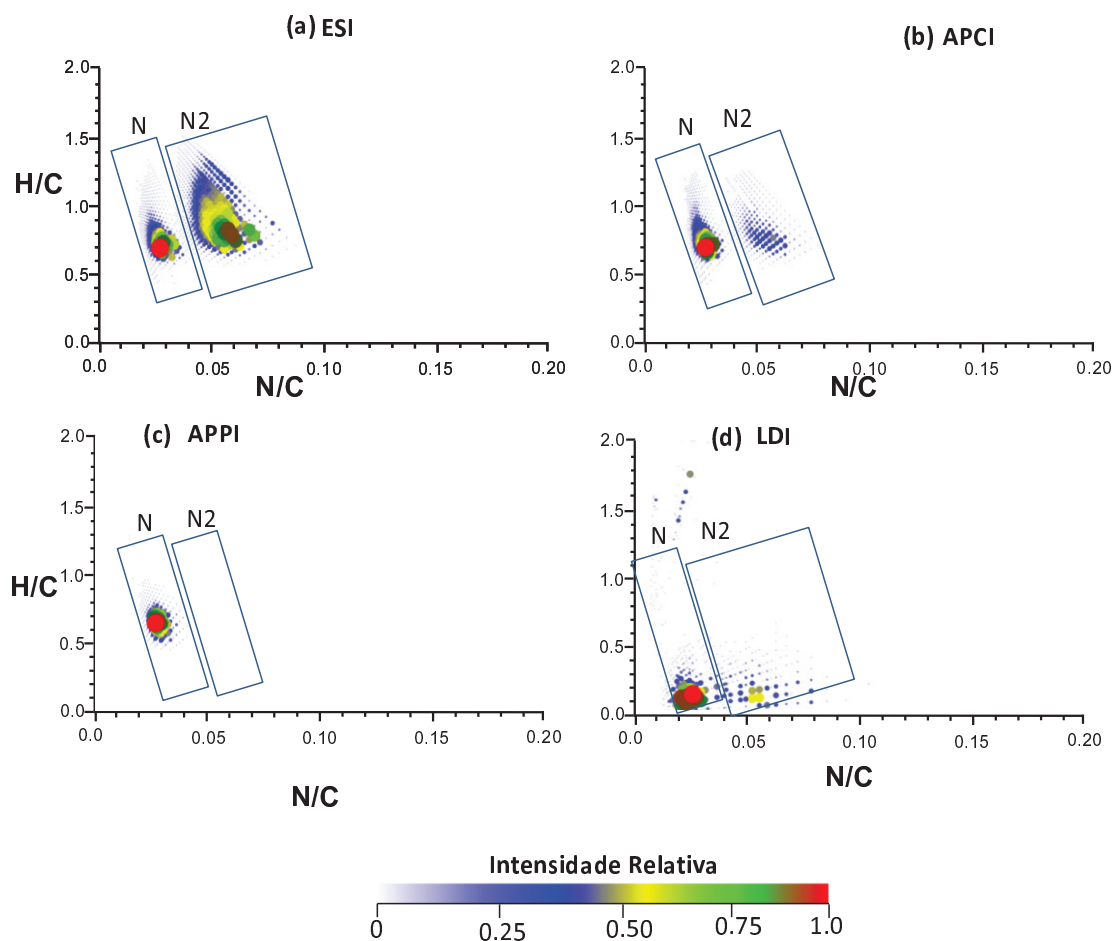


Figura 47. Diagrama de van Krevelen para o perfil das classes $N_x[H]$ da amostra padrão obtida em diferentes métodos de ionização.

Para os compostos $N_xO_y[H]$, **Figura 48**, a técnica de APCI(-) novamente acessou uma maior amplitude de compostos, com exceção apenas da classe $N_2O[H]$, onde a fonte de ESI(-) forneceu um melhor resposta. Adotando como ponto de partida da discussão a classe $N_2O[H]$, a fonte de ESI(-) apresentou compostos de maior abundância relativa

com H/C variando em 0.7 à 1.1. Já no APCI(-), os compostos majoritários estão mais concentrados em torno da região de H/C ~0.7. Em APPI(-), esta abundância é mais evidente. No LDI(-) estes compostos foram detectados em baixa abundância relativa inviabilizando a construção deste gráfico.

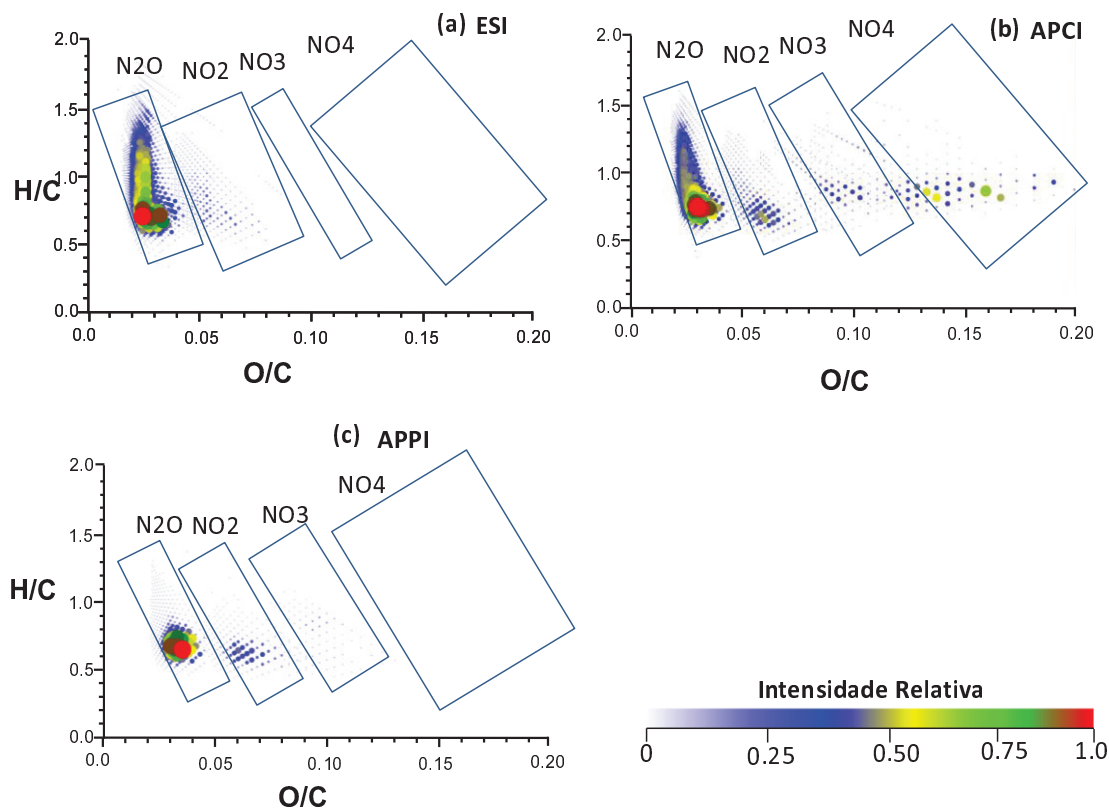


Figura 48. Diagrama de van Krevelen para o perfil das classes NO_x da amostra padrão obtida em diferentes métodos de ionização.

4.4.2. Caracterização de amostras de asfalto usando RMN-1H, CHNSO, APPI e APCI (±)-FT-ICR MS

4.4.2.1. RMN ¹H e CHNSO

Os resultados de análise elementar (wt %) para as amostras de asfalto I, asfalto II, asfalto III, e asfalto IV são mostrados na **Tabela 12**. Em geral, uma maior porcentagem de compostos nitrogenados é observada para as amostras de asfaltos **II** seguido pelas amostras **III** > **IV** > **I**. Uma tendência diferente é observada para os compostos sulfurados: **I** > **III** > **II** > **IV**. A discussão se concentrará nas espécies nitrogenadas, haja visto que estas são espécies heteroatômicas mais abundantes em todas as amostras de asfalto e facilmente detectadas pelas fontes de FT-ICR MS na forma de classes N_x e ou N_xO_y.

Tabela 12. Análise Elementar dos asfaltenos.

Análise Elementar	Valor (wt %)			
	I	II	III	IV
Carbono	85,45 ± 0,06	79,84 ± 0,67	85,22 ± 0,15	85,81 ± 0,08
Hidrogênio	7,81 ± 0,01	9,19 ± 0,09	8,57 ± 0,06	7,91 ± 0,15
Nitrogênio	4,53 ± 0,17	7,55 ± 1,64	5,57 ± 0,35	4,98 ± 0,08
Enxofre	0,74 ± 0,01	0,65 ± 0,04	0,72 ± 0,01	0,64 ± 0,00

A **Figura 45 a-d** mostra o espectro de ^1H -RMN obtido para as amostras de asfaltenos **I**, **II**, **III** e **IV**, respectivamente. A partir dos integração da região do espectro de RMN de ^1H que corresponde aos sinais dos hidrogênios aromáticos (faixa de deslocamentos químicos de 5.0 a 10.0 ppm, subtraindo-se o sinal do clorofórmio deuterado em 7.25 ppm) com a região que apresenta os sinais dos hidrogênios alifáticos (deslocamentos químicos de -0.5 a 5.0 ppm, subtraindo-se o sinal do TMS em 0.0 ppm), foi possível calcular o teor de hidrogênios aromáticos (%) para as amostras **I**, **II**, **III** e **IV**, **Tabela 13**. Em geral o teor de hidrogênio aromático é bastante inferior à região alifática (< 30 %), adicionalmente os valores observados entre as amostras são similares. Contudo, as amostra **I** e **IV** são ligeiramente mais aromáticas.

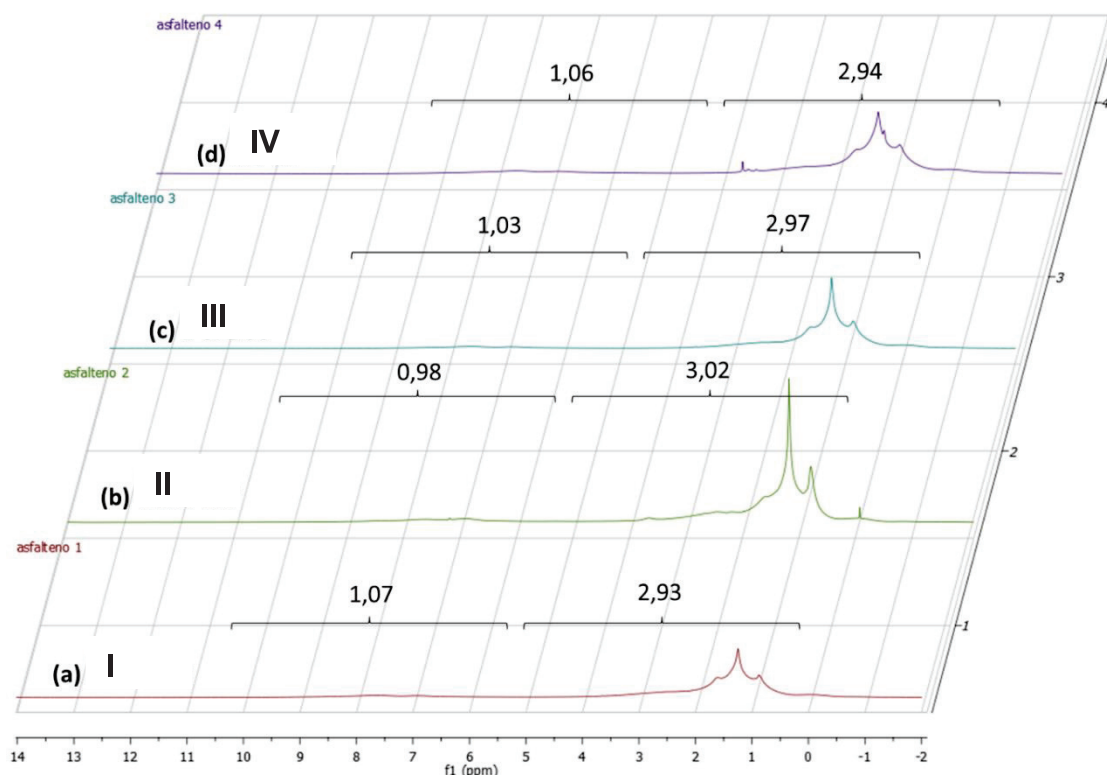
**Figura 49.** Espectro de ^1H -RMN obtido para as amostras (a) **I**, (b) **II**, (c) **III** e (d) **IV**.

Tabela 13. Aromaticidade para as amostras I, II, III e IV.

Amostra	Teor de H aromático (%)	Teor de H alifático (%)
Asfalteno I	26.75	73.25
Asfalteno II	24.5	75.5
Asfalteno III	25.75	74.25
Asfalteno IV	26.5	73.5

4.4.2.2. Perfis dos espectros de APPI e APCI ($\pm$)-FT-ICR MS

O pentano é um solvente clássico usado em experimentos de APCI na ionização compostos de baixa polaridade como os hidrocarbonetos, entretanto, a solubilidade dos asfaltenos nesse meio é incompatível. Portanto, duas misturas de solventes foram avaliadas tolueno:pentano (1:1 v/v %) e CS₂:pentano (1:1 v/v %), sendo a última, mais eficiente na ionização e solubilização dos asfaltenos.

Na fonte de APCI, a descarga corona é tem como finalidade ionizar gases, como He, N₂ ou CO₂, gerando por exemplo, cátions radicalares no modo positivo. Esses íons primários colidem com moléculas vaporizadas do solvente para formar íons secundários, usualmente $[M + H]^+$, M^+ ou $[M - H]^+$, e *clusters* de molécula de solventes.⁸¹ No modo positivo, esses reagentes ionizam o analito por transferência de próton, transferência de elétrons ou abstração de hidreto. É esta a maneira pela qual os hidrocarbonetos podem ser ionizados por APCI. A **Figura 50** ilustra o mecanismo de ionização dos hidrocarbonetos por íons secundários gerados a partir da ionização do pentano.

Mecanismo APCI - Pentano

Formação de íons primários:



Formação de íons secundários:



Formação de íons do Analito:



Figura 50. Possível mecanismo de formação dos íons $[\text{M} - \text{H}]^+$ por APCI(+) utilizando pentano como solvente.

Os espectros de APPI(+) e APCI(±)-FT-ICR MS retratam as diferenças entre as quatro amostras de asfaltenos analisadas, **Figura 51 e 52**. Na **Figura 51, APPI (+)**, todas as amostras apresentam compostos com amplitude de m/z 200-600, contudo os máximos da distribuição gaussiana são distintos. A amostra **I** apresenta máximo da distribuição em $m/z \sim 450$, enquanto que as amostras **III** e **IV** apresentam perfil bimodal com máximos em $m/z \sim 250$ e ~ 450 . Por outro lado a amostra **II** apresenta máximo em $m/z \sim 250$. Os espectros de APCI(+) FT-ICR MS das amostras são ilustrados na **Figura 51, APCI (+)**. A amplitude da faixa de m/z (200–600) foi predefinida no quadrupolo. Apesar do uso de tal recurso levar a perda de informação para compostos com $m/z > 600$, uma melhor resolução de sinal e exatidão de massas foi obtida quando esse procedimento foi realizado, permitindo assim, o processamento e a atribuição da fórmula molecular.⁷⁶⁻⁷⁹

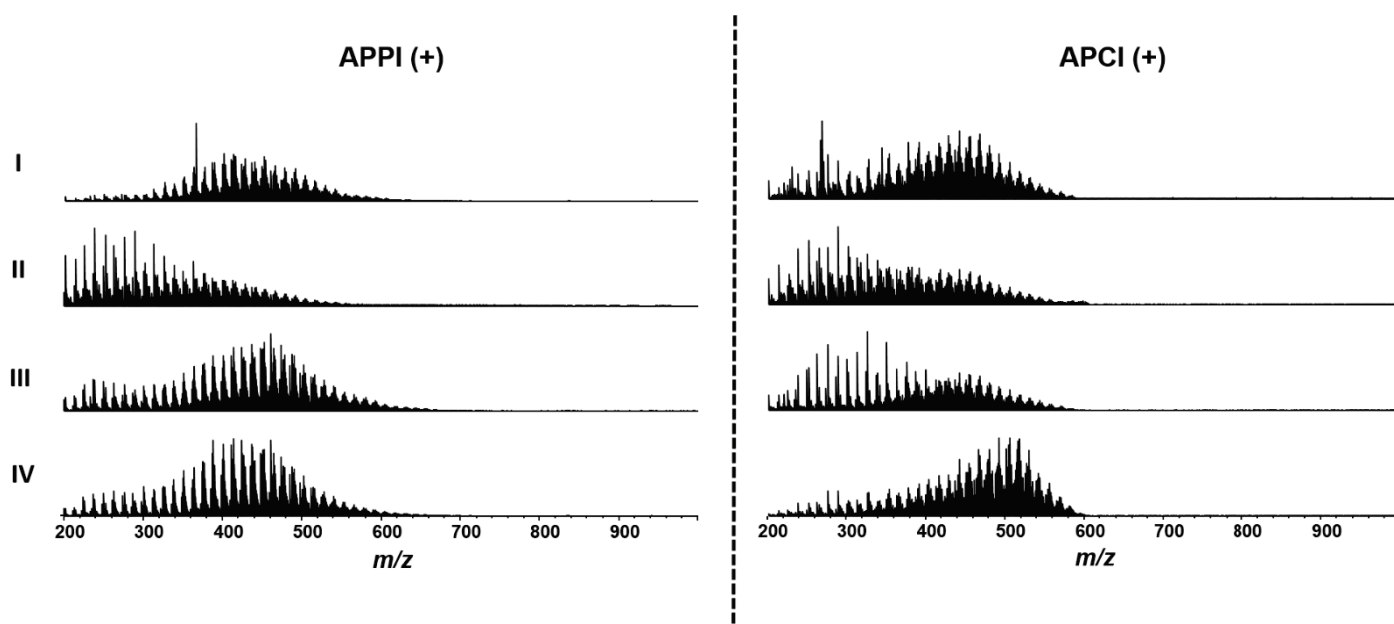


Figura 51. Espectros de APPI(+) e APCI(+)-FT-ICR MS das amostras de asfaltenos.

A **Figura 52** mostra os espectros de APCI(-) e APPI(-)-FT-ICR MS para as amostras de asfaltenos **I**, **II**, **III** e **IV**. Os sinais detectados variaram em uma região de m/z de 200-650 para a fonte de APPI(-) e de m/z de 200-800 para a fonte de APCI(-). Consequentemente, um aumento nos valores M_w foram obtidos quando alteramos as condições de ionização (APPI $\rightarrow$ APCI). Em geral quando comparamos os valores de M_w obtidos no modo negativo com o positivo, eles são similares, exceto para a amostra **II** em que um deslocamento para valores de M_w maiores é observado.

É importante relatar que o perfil dos espectros destas amostras de asfalto apresentam compostos com distribuição de m/z menor que o perfil de amostras de asfaltenos publicado na literatura. Portanto, como mencionado anteriormente, esses resultados sugerem que as frações asfálticas oriundas de bacias brasileiras apresentaram valores de M_w menores.

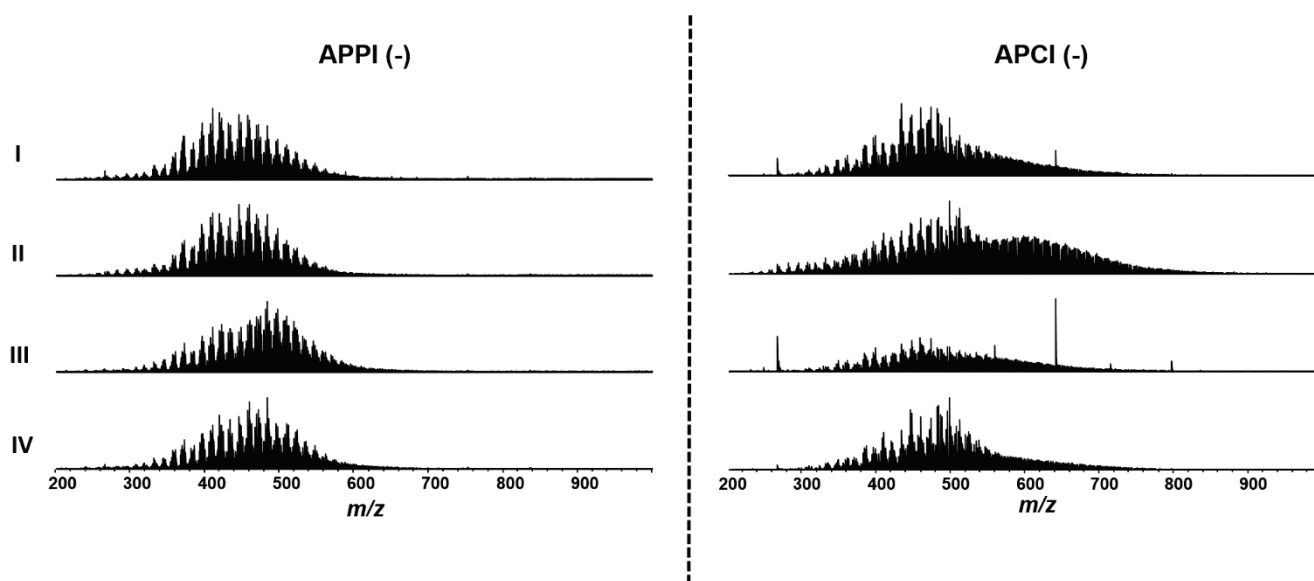


Figura 52. Espectros de APCI(-) e APPI(-)-FT-ICR MS para as amostras de asfaltenos I, II, III e IV.

4.4.2.3. Distribuição de classe, DBE vs número de carbono e diagrama de van Krevelen

Os perfis da distribuição de classes para as fontes de APPI e APCI (+)-FT-ICR MS são ilustrados nas **Figuras 53 e 54**, e retratam as diferenças entre o conteúdo de classes de compostos identificados nestas amostras. Na **Figura 53 APPI (+)**, pode-se observar que a amostra **II** apresenta elevada proporção de compostos da classe N[H] e HC[H], sendo a única a apresentar compostos da classe S. Outra característica da **II** é a baixa proporção das classes N₂[H], NO[H] e O[H]. Por outro lado, a amostra **I** possui as classes N₂[H], NO[H] e O[H] em maior abundância, enquanto que os pares de amostras **III/IV** apresentam um perfil similar, possuindo cada qual, classes identificadas em igual proporção. Os perfis de distribuição de classes dos compostos identificados na análise de APCI(+) são retratados na **Figura 53 APCI (+)**. Resultados semelhantes aos observados para a fonte de APPI são observados. Nota-se que os compostos nitrogenados, classe N[H], são os majoritários, seguidos pelos hidrocarbonetos, classe HC[H], e classe N₂[H]. Assim como para a fonte de APPI, as amostra **I** e **II** apresentaram os perfis mais distintos, e as amostras **III/IV** apresentam um perfil similar.

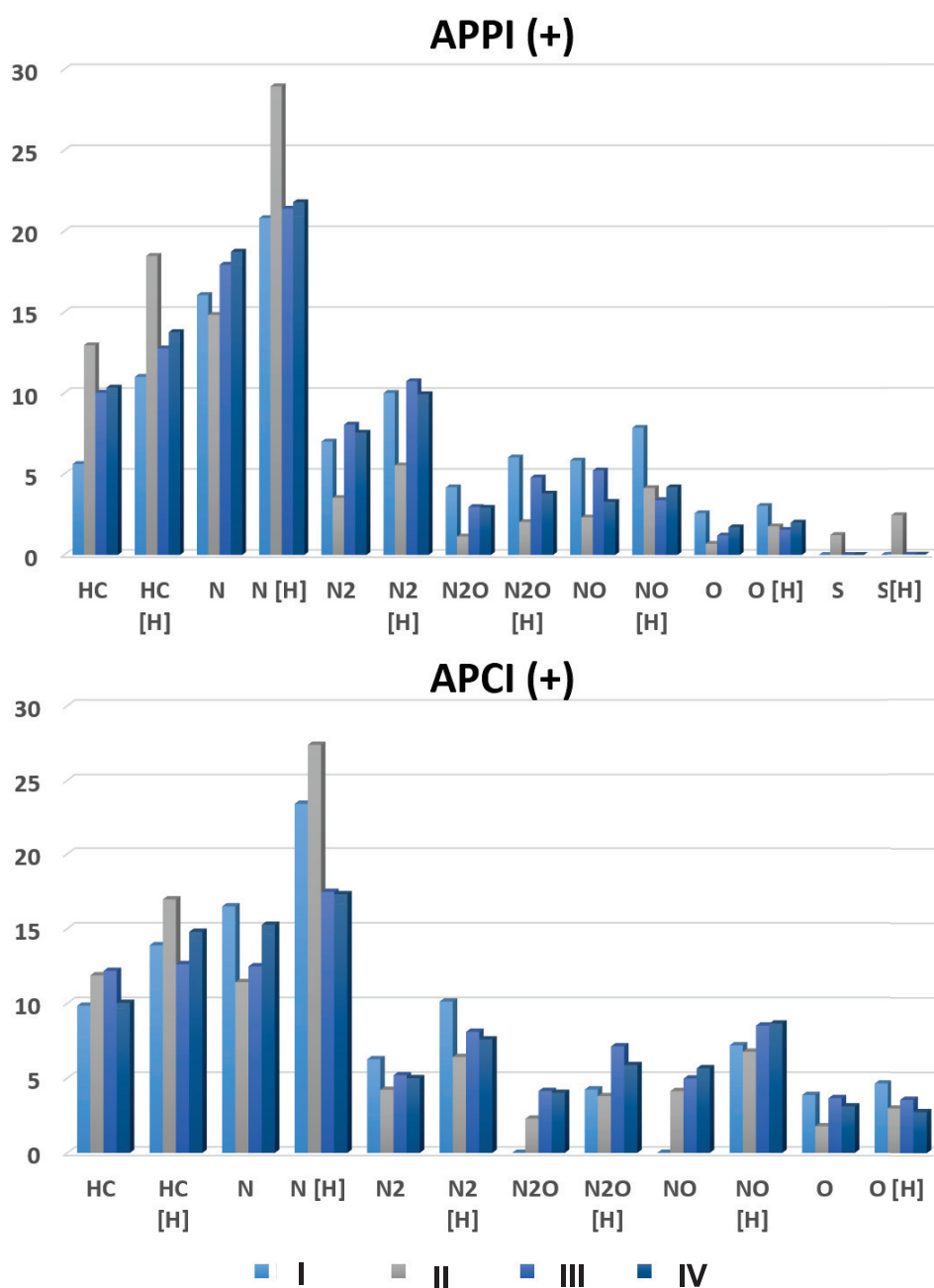


Figura 53. Perfil da distribuição de classes obtidas pela análise de APPI e APCI(+) FT-ICR MS.

Os perfis da distribuição de classes para as fontes de APPI e APCI (-)-FT-ICR MS são ilustrados na **Figura 54**, e retratam as diferenças entre o conteúdo de classes de compostos identificados nestas amostras. Assim como observado para ambas as fontes no modo positivo de aquisição de íon, as fontes de APCI(-) e APPI (-) se mostraram particularmente informativas no que tange a quantidade de classes identificadas N, N₂, N₂O, NO, NO₂, sendo que as classes mais abundantes são a NO > N₂O, N. Destaca-se a amostra II que apresentou elevada proporção da classe N quando comparada as demais amostras, e menores proporções das classe N₂, N₂O

e NO, assim como o observado no modo positivo. As espécies apolares (representadas pelas classes HC e HC[H]) não foram apenas detectadas, pois, como mencionado anteriormente, a geração de íons negativos de hidrocarbonetos aromáticos com APCI(-) e APPI(-) não é favorecida.

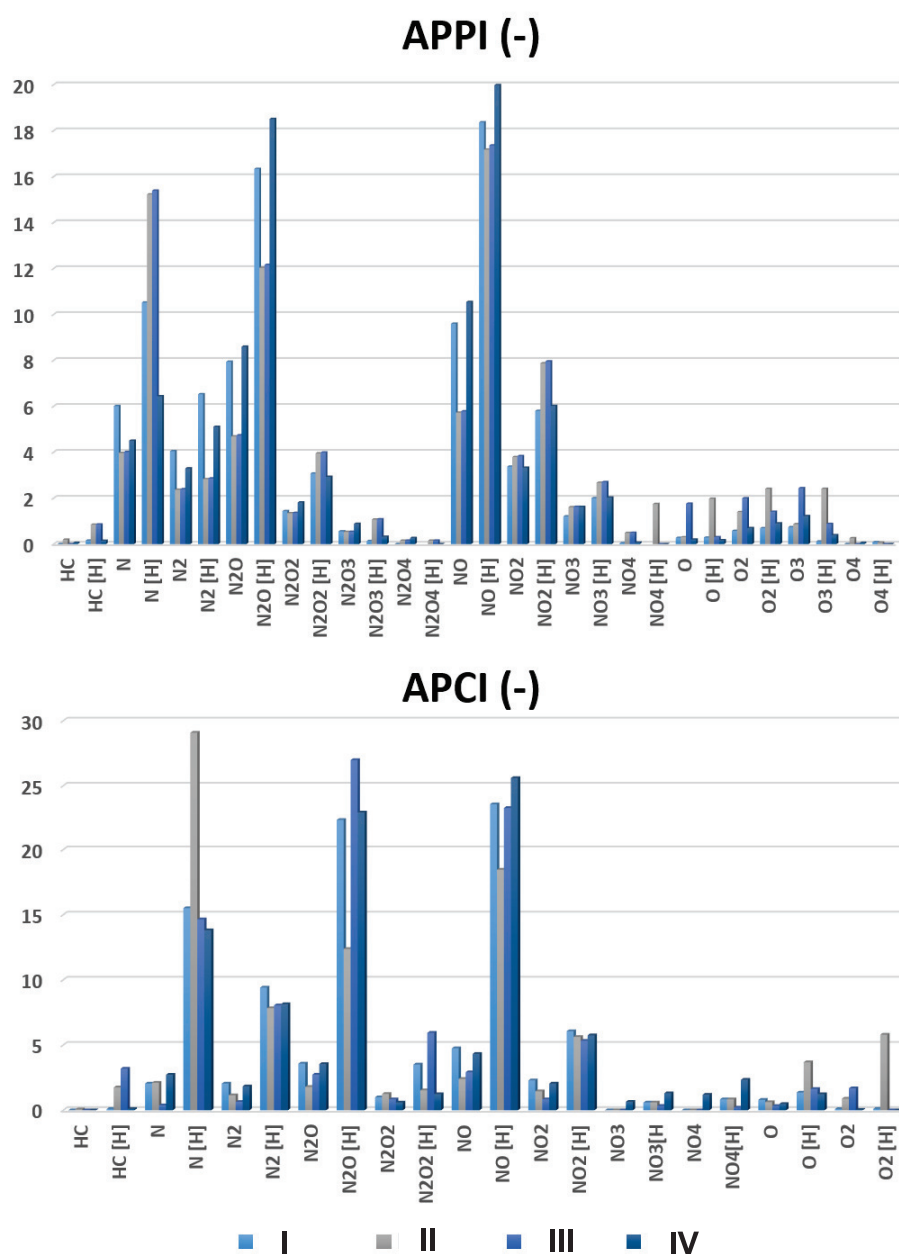


Figura 54. Perfil da distribuição de classes obtidas pela análise de APPI e APCI(-) FT-ICR MS.

As **Figuras 55 e 56** ilustram os gráficos de NC vs DBE da classe HC[H] para todas as amostras analisadas nas fontes de APPI e APCI(+)-FT-ICR MS. Na **Figura 55**, para cada valor de DBE a amplitude de compostos em relação ao NC é pequena, o que confere imagens que formam uma linha de 45° entre os eixos DBE e NC. Isso indica

que estes compostos não apresentam cadeias alquílicas grandes, sendo compostos basicamente pelos núcleos aromáticos.^{77,82} As amostras que apresentaram compostos com maior amplitude em termos de DBE (10 ~ 35) e NC (C_{10} ~ C_{50}), foram a **II**, **III** e **IV** indicando a similaridade das amostras com relação ao conteúdo de PAHs.

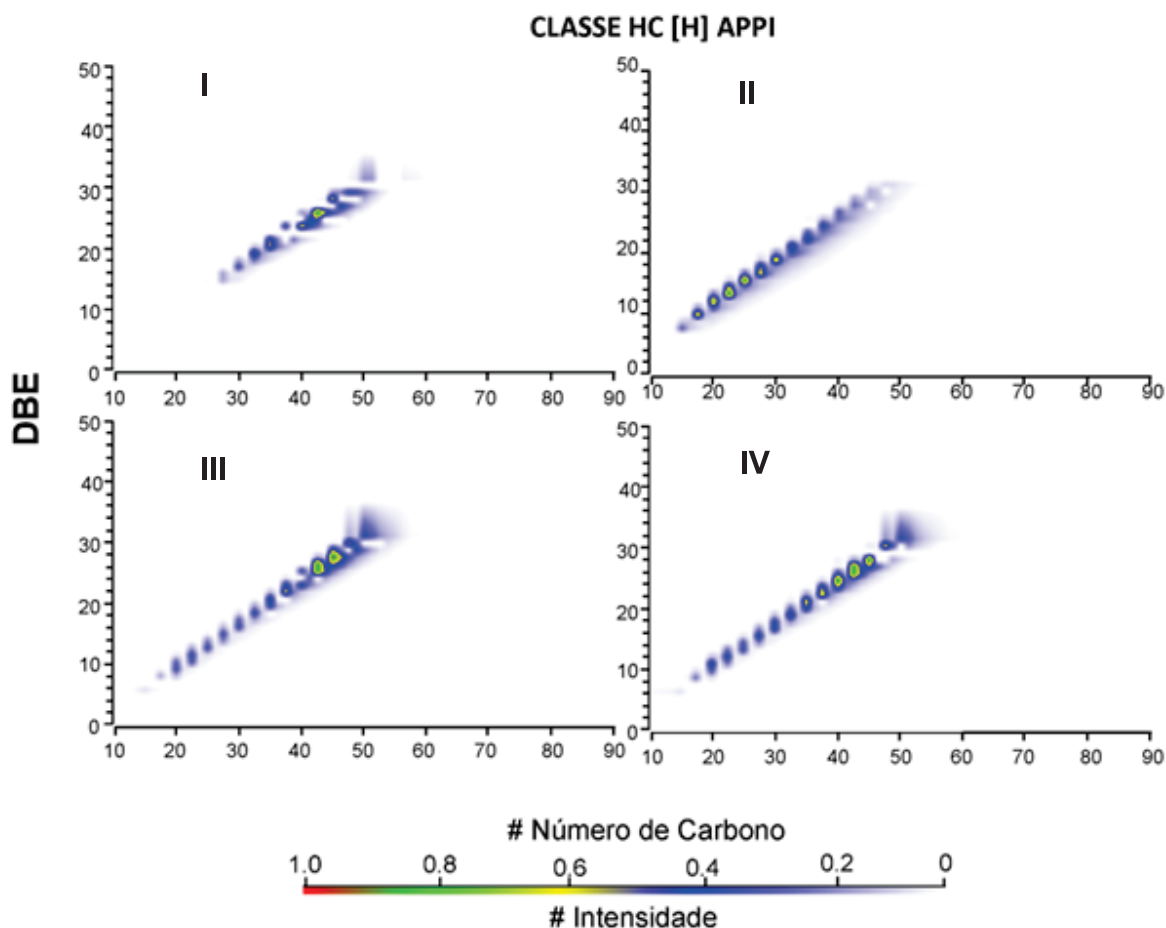


Figura 55. Gráficos de número de carbono vs DBE da classe HC[H] das amostras analisadas.

A **Figura 56** ilustra perfil da classe HC detectada por APCI(+) nas diferentes amostras de asfaltenos. Para as outras amostras, de modo geral, os compostos da classe HC[H] possuem NC de C_{20} - C_{45} e DBE 10~35.

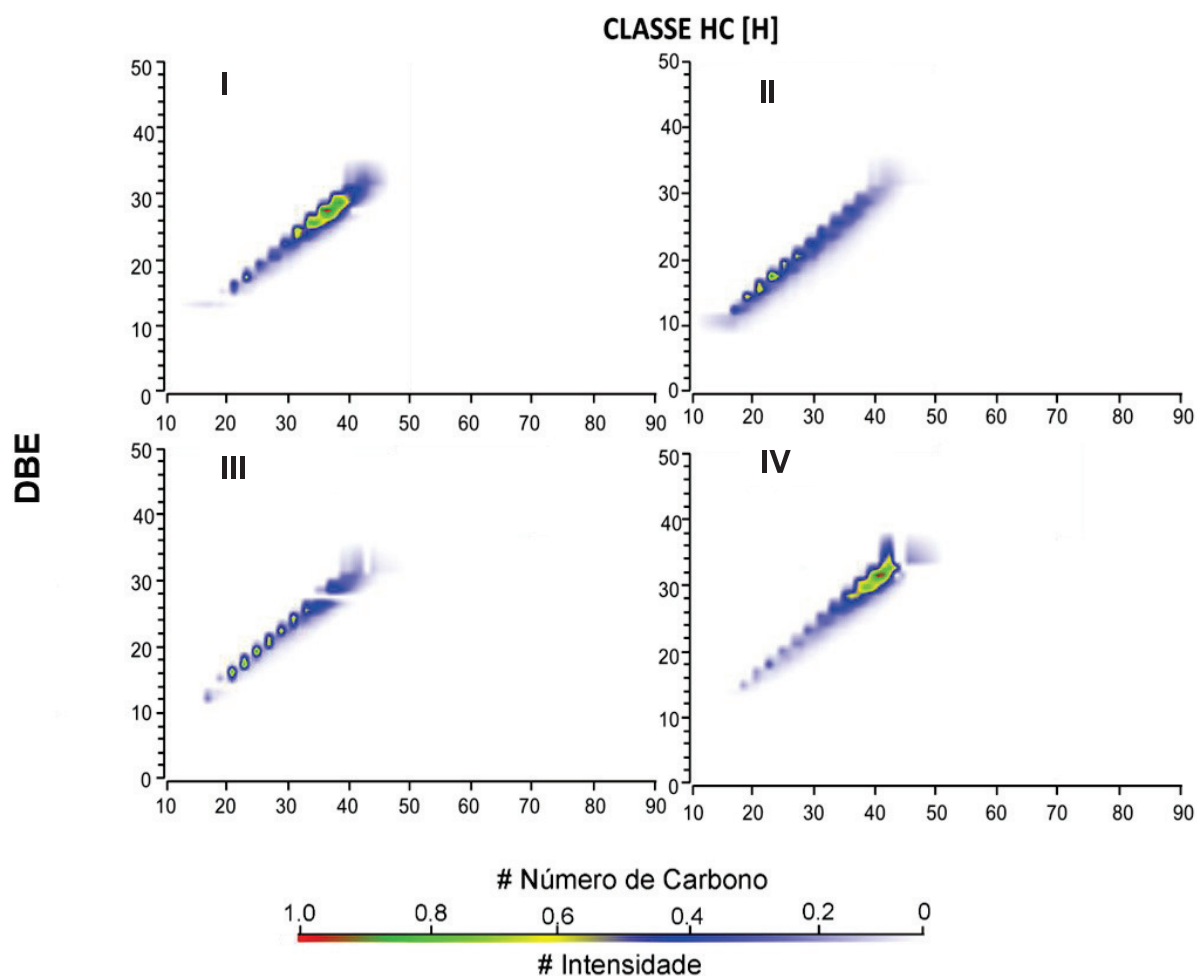


Figura 56. Gráficos de número de carbono vs DBE da classe HC[H] detectada por APCI(+)FT-ICR MS.

As **Figuras 57 e 58** ilustram os gráficos de NC vs DBE da classe N[H] para todas as amostras analisadas nas fontes de APPI e APCI(-)-FT-ICR MS. Assim como o observado nas **Figuras 55 e 56**, para cada valor de DBE a amplitude de compostos em relação ao NC é pequena, formando imagens que formam uma linha de 45° entre os eixos DBE e NC, que indicam a presença de compostos aromáticos. Na **Figura 57**, as amostras **I, II, III e IV** apresentaram uma distribuição de DBE (20~35) e NC (C₃₀-C₄₅), com máximo em DBE ~30 e NC ~C₃₅, indicando similaridade entre estas amostras. A amostra **II** é a que apresentou maior proporção de compostos, com amplitude em termos de DBE (10 - 35) e NC (C₁₅-C₅₅), indicando a presença de compostos altamente aromáticos.

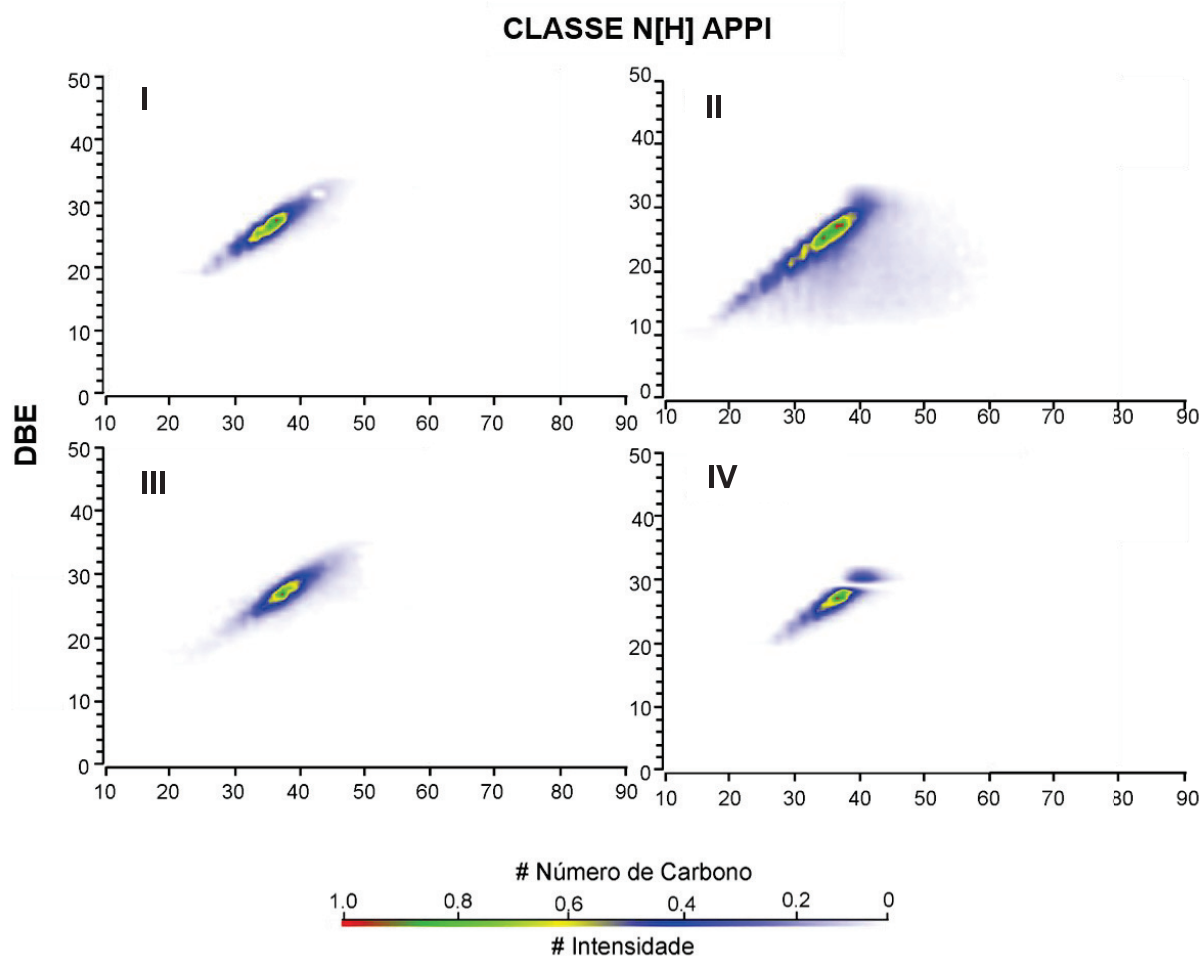


Figura 57. Gráficos de número de carbono vs DBE da classe N[H] detectada por APPI(-)FT-ICR MS.

Na **Figura 58**, as amostras **I** e **III** apresentaram o menor perfil de distribuição de DBE (20~35) e NC (C_{30} ~ C_{55}), com máximo em DBE ~30 e NC ~ C_{35} , variando na intensidade de compostos. A amostra **IV** apresentou distribuição de compostos em termos de DBE (20 - 35) e NC (C_{30} – C_{50}), um perfil de distribuição de compostos mais pobre que as demais amostras. Assim como o observado para a fonte de APPI, a amostra **II** é a que apresentou o perfil mais rico em proporção de compostos, com amplitude em termos de DBE (10 - 35) e NC (C_{20} – C_{60}), indicando a presença de compostos altamente aromáticos e compostos mais alifáticos.

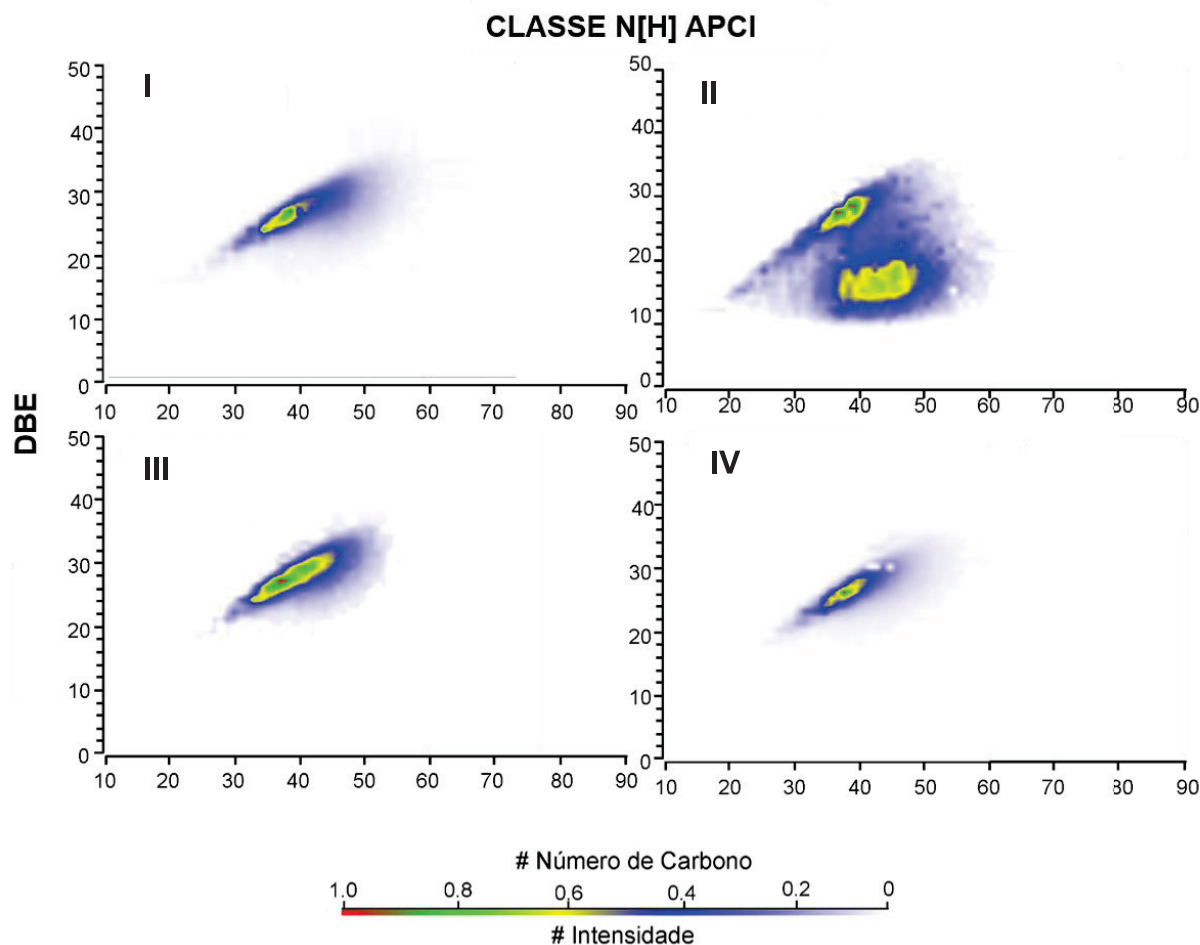


Figura 58. Gráficos de número de carbono vs DBE da classe N[H] detectada por APCI(-)FT-ICR MS.

As Figuras 59 e 60 mostram os diagramas de van Krevelin que ilustram os perfis das classes $N_x[H]$ e $N_xO_y[H]$, respectivamente, para a fonte de APPI. Para as classes $N_x[H]$, uma menor amplitude de compostos nitrogenados com alto grau de aromaticidade ($H/C \cong 0,7$) é observado para as amostras **I** e **IV**. Esses resultados corroboram com as análises de CHNS e 1H -RMN, **Tabelas 12 e 13**. Por outro lado, a amostra **II** apresenta uma maior concentração de espécies nitrogenadas e, conseqüentemente, uma maior abundância e amplitude de compostos presentes em classes $N_x[H]$ (**Figura 59**) e $N_xO_y[H]$ (**Figura 60**).

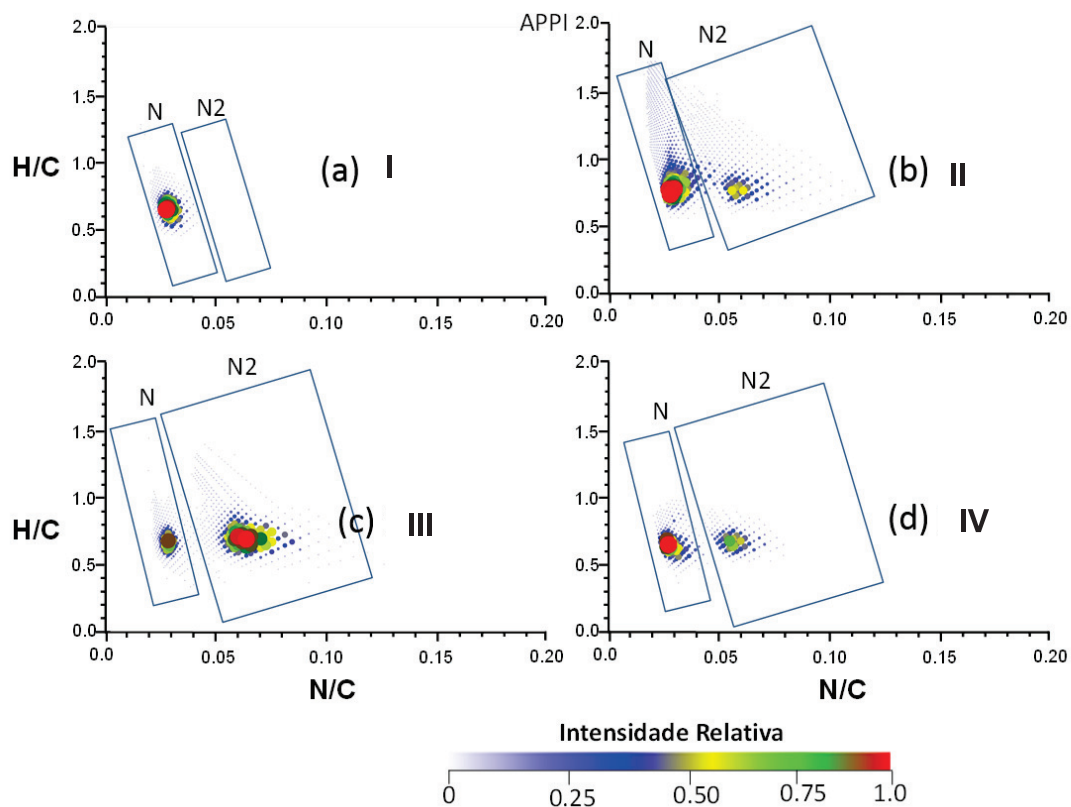


Figura 59. Diagramas de van Krevelen para o perfil das classes $N_x[H]$ das amostra (a) I, (b) II, (c) III e (d) IV construídos a partir dos resultados de APPI(-)-FT-ICR MS.

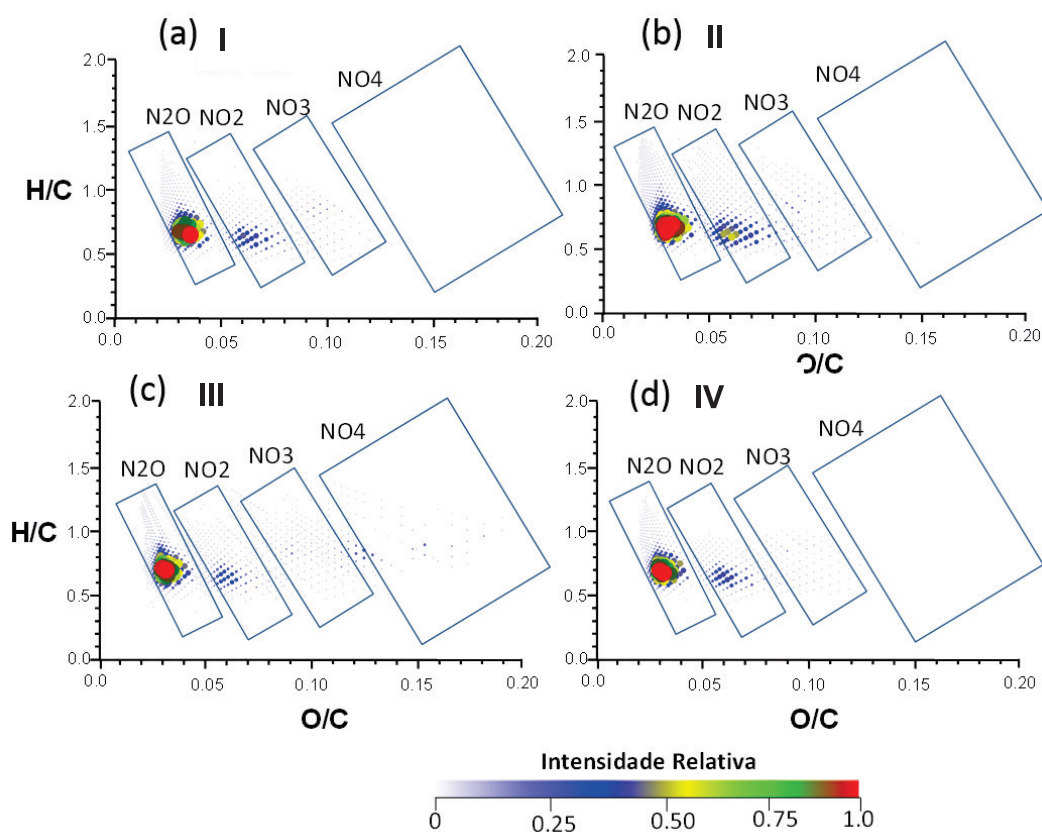


Figura 60. Diagramas de van Krevelen para o perfil das classes $N_xO_y[H]$ das amostra (a) I, (b) II, (c) III e (d) IV construídos a partir dos resultados de APPI(-)-FT-ICR MS.

As **Figuras 61 e 62** ilustram os diagramas de van Krevelen para o perfil das classes $N_x[H]$ e $N_xO_y[H]$, respectivamente, obtidos a partir dos resultados de APCI. Uma importante e principal diferença entre as duas fontes de ionização está na quantidade de composto detectados e consequentemente na qualidade dos diagramas de van Krevelin construídos a partir dos resultados de APCI(-). Para a classe $N_x[H]$ na fonte de APCI, **Figura 61**, uma menor amplitude de compostos nitrogenados com alto grau de aromaticidade ($H/C \cong 0,7$) foi observada para as amostras **I e IV**, assim como na fonte de APPI, **Figura 59**. Contudo, a amostra **II** apresentou uma distribuição de compostos com razão H/C de $0,7 \cong 1,5$ demonstrando o caráter mais alifático dessa amostra. De modo geral, os compostos para classe N_xO_y apresentam-se distribuídos na de H/C de $0,7 \cong 1,5$ com maior intensidade de compostos em torno de H/C 0,7, **Figura 62**. As correlações observadas e discutidas entre as análise de CHNS, H-RMN e APPI(+) obtidas para as quatro amostras de asfaltenos podem ser confirmadas a partir dos resultados de APCI(-).

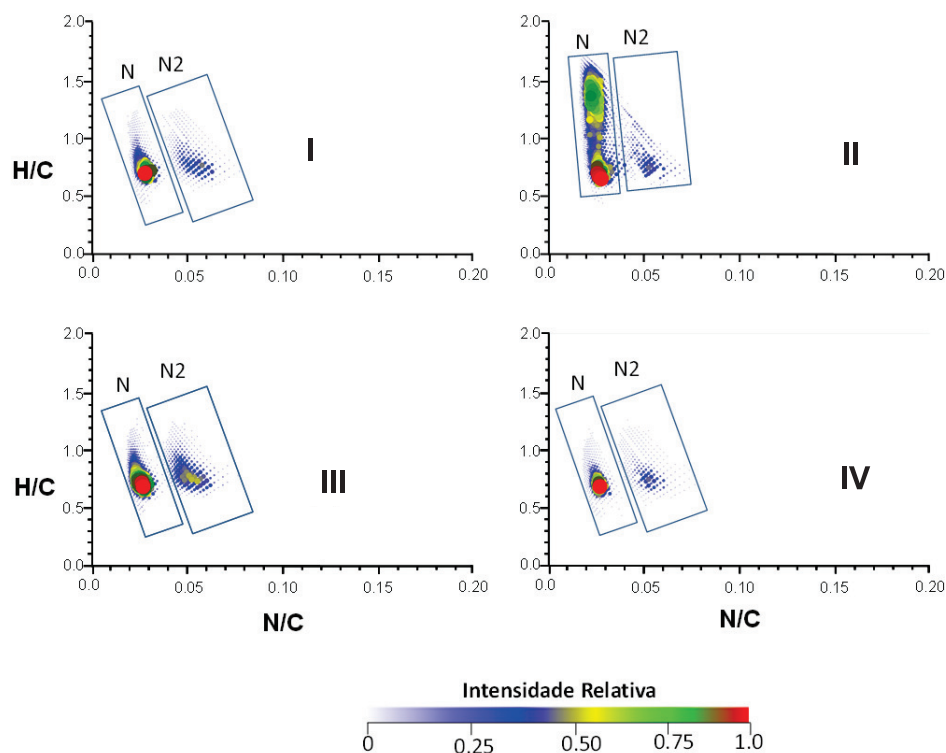


Figura 61. Diagramas de van Krevelen para o perfil das classes $N_x[H]$ das amostra (a) I, (b) II, (c) III e (d) IV construídos a partir dos resultados de APCI(-)-FT-ICR MS.

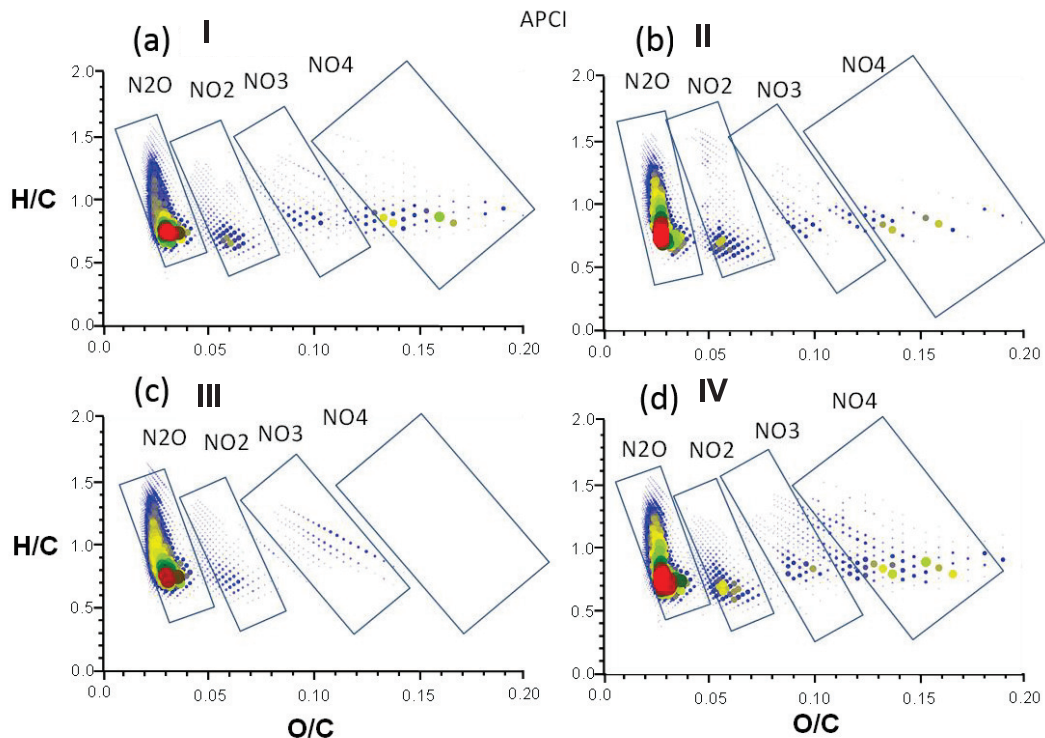


Figura 62. Diagramas de van Krevelen para o perfil das classes $N_xO_y[H]$ das amostra (a) I, (b) II, (c) III e (d) IV construídos a partir dos resultados de APCI(-)-FT-ICR MS.

4.4.3. Caracterização de óleos e seus respectivos asfaltenos por APPI (±)-FT-ICR MS

4.4.3.1. RMN 1H e CHNSO

Os asfaltenos foram extraídos de três óleos distintos, a **Tabela 7** apresenta a caracterização físico-química destes três óleo. O API° das amostras aumenta na seguinte ordem: **óleo C** < **óleo A** < **óleo B**. Consequentemente, a densidade segue uma ordem inversa. Ao se correlacionar a quantidade de asfaltenos extraídos com as propriedades dos seus óleo de origem observa-se que os óleo mais pesados (**óleo C**), com menor API°, apresentam maior o teor de asfaltenos extraídos ($7,63 \pm 0,65$). O **óleo A**, apresentou teor de asfaltenos de ($2,23 \pm 0,25$). Por outro lado, óleo mais leve (**óleo B**) apresentou o menor teor de asfaltenos extraídos ($0,41 \pm 0,01$).

A **Tabela 14** apresenta os resultados de CHNSO para os asfaltenos analisados. Note-se que a concentração de compostos heteroatômicos não está relacionada com as propriedades físico-químicas do óleo. Os asfaltenos extraídos do **óleo B**, mais leve e com menor teor de asfaltenos ($0,41 \pm 0,01$), apresentam uma elevada concentração de N e O é observada. Em contra partida, os asfaltenos extraídos do **óleo C**, mais pesado e com maior teor de asfaltenos ($7,63 \pm 0,65$), uma menor concentração de espécies heteroatômicas (N, O, e S) foi observada.

Tabela 14. Teor de heteroatômicos das amostras de asfaleno dado por CHNSO.

	Óleo A	Óleo B	Óleo C
Carbono	$79,34 \pm 0,44$	$79,33 \pm 0,93$	$88,37 \pm 0,90$
Hidrogênio	$7,52 \pm 0,52$	$7,97 \pm 0,30$	$7,83 \pm 0,55$
Nitrogênio	$1,87 \pm 0,06$	$1,89 \pm 0,06$	$1,60 \pm 0,03$
Oxigênio	$2,52 \pm 0,28$	$4,19 \pm 0,46$	$1,35 \pm 0,22$
Enxofre	$8,75 \pm 0,74$	$6,63 \pm 1,08$	$0,80 \pm 1,08$
Razão C/H	0,88	0,83	0,94
Total			
Heteroatômicos	13,14	12,70	3,80

A **Tabela 15** mostra o grau de aromaticidade das amostras de petróleo e seus respectivos asfaltenos por RMN H¹. O grau de aromaticidade determinado para as três amostras é bem similar, embora a **amostra C** (petróleo e asfaleno) seja ligeiramente mais aromática. Entretanto, o maior destaque é o **asfaleno B** que é drasticamente diferente dos demais, sendo o mais alifático dos três. Assim, uma relação inversa é observada entre o grau de aromaticidade e a porcentagem de compostos heteroatômicos. Óleo mais pesados, com maior teor de asfaltenos,

apresentam asfaltenos mais aromáticos e com menor concentração de heteroátomos.

Tabela 15. Teor de hidrogênios aromáticos e alifáticos por RMN H1 para as amostras de óleo e seus respectivos asfaltenos.

Amostra	Teor de H aromático (%)	Teor de H alifático H (%)
Óleo A	3,90	96,10
Asfaleno A	26,9	73,1
Óleo B	3,89	96,11
Asfaleno B	7,40	92,6
Óleo C	4,90	95,10
Asfaleno C	27,3	72,7

4.4.3.2. Espectros de APPI (±)-FT-ICR MS

As **Figuras 63 e 64** mostram os espectros de APPI(±)-FT-ICR MS para os óleo (**A**, **B** e **C**) e seus respectivos asfaltenos extraídos. Para os espectros de APPI (+), **Figura 63**, das amostras de óleo os valores de M_w observado são **C** (m/z 358) $\cong$ **B** (m/z 359) < **A** (m/z 373). Esses valores são próximos e não predizem corretamente algumas propriedades do óleo, haja visto que **C** apresenta o menor API^o e, conseqüentemente, maior teor de asfaltenos. Para as amostras de asfaltenos, valores de M_w maiores e distintos são observados: **C** (m/z 431) > **A** (m/z 409) > **B** (m/z 385). Esses resultados corroboram com os resultados do processo de extração. Esse resultado corrobora com os teores de asfaltenos obtidos no processo de extração a partir do óleo cru, onde uma maior concentração de asfaleno foi obtido no **óleo C** ($7,63 \pm 0,65$), **óleo A** ($2,23 \pm 0,25$) e **óleo B** ($0,41 \pm 0,01$), respectivamente.

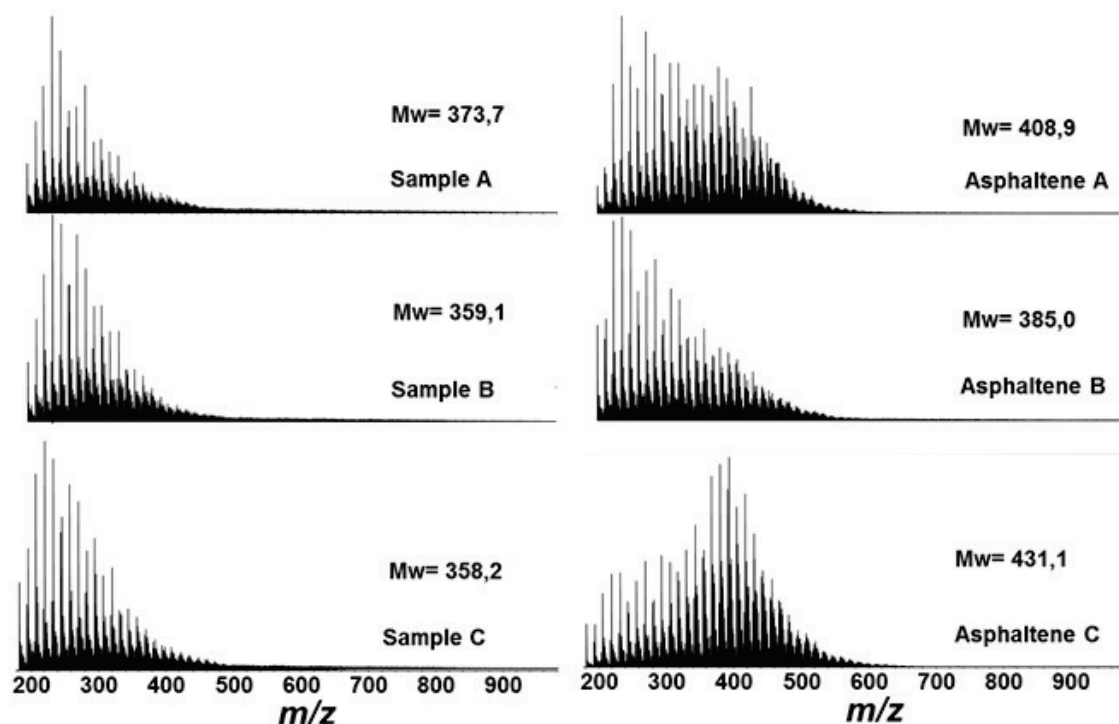


Figura 63. Espectros de FT-ICR MS dos óleos e seus respectivos asfaltenos usando a fonte de APPI (+).

De maneira similar ao APPI (+) **Figura 63**, os valores de M_w dos asfaltenos na **Figura 64**, observados no modo negativo segue a order: **C** (m/z 534)> **A** (m/z 523)> **B** (m/z 486).

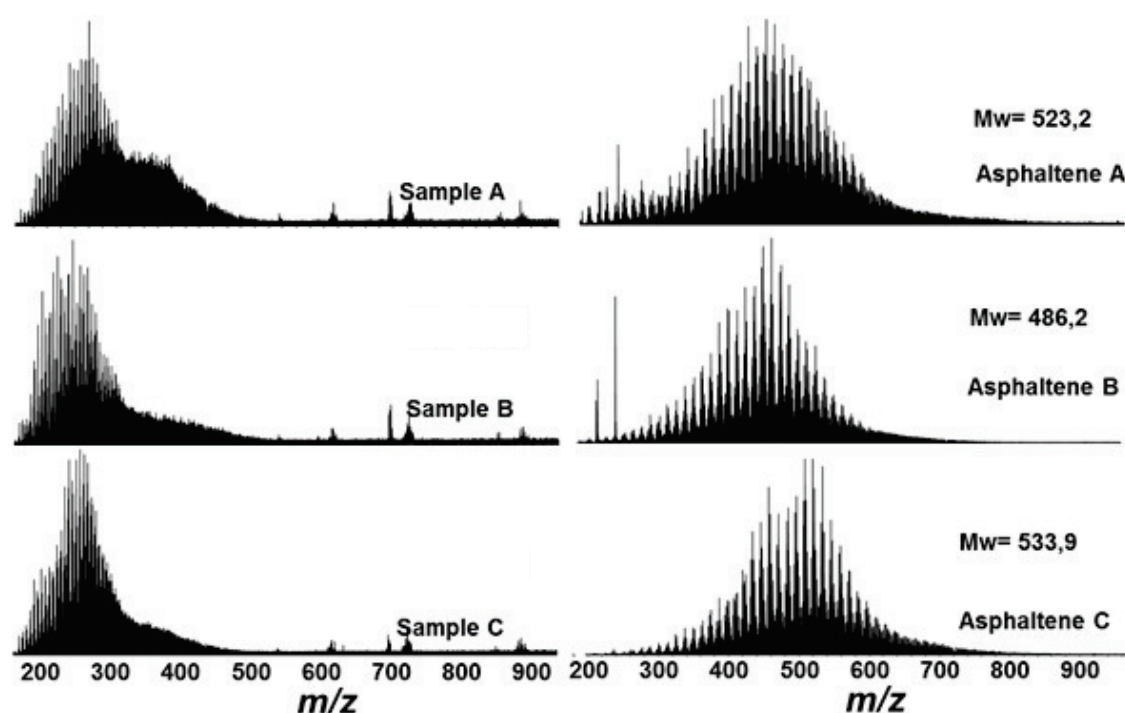


Figura 64. Espectros de FT-ICR MS dos óleos e seus respectivos asfaltenos usando a fonte de APPI (-).

Conforme mencionado anteriormente, as frações asfálticas obtidas em bacias brasileiras, apresentaram valores de M_w menores do que os registrados na literatura.

4.4.3.3. Distribuição de Classes, DBE vs número de carbono e diagrama de van Krevelen

A partir do processamento do espectro de APPI(+)-FT-ICR MS foi possível construir gráficos de distribuição de classes, **Figura 65 e 66**, e DBE vs número de carbono (NC) para as classes mais abundantes presentes no asfalto: HC e HC[H], **Figura 67**; e N e N[H], **Figura 68**. Devido à ocorrência do mecanismo de transferência de carga e de elétrons, obtiveram-se classes protonadas ($M[H]$) e radicalares (M^+).

As **Figuras 65 e 66** mostram a distribuição de classes de compostos polares e não-polares obtidas das amostras de óleo e seus respectivos asfaltenos utilizando a fonte APPI nos modos positivo e negativo de aquisição de íons. A fonte de APPI atua por dois mecanismos de ionização, transferência de prótons ou elétrons, algumas classes aparecem duplicadas porquê estes compostos são detectados como $M^{+\bullet}$ ou $[M+H]^+$. Na **Figura 65, Diagrama A-B**, fica evidente que este mecanismo promoveu preferencialmente a ionização de hidrocarbonetos (HC e HC[H]) e compostos nitrogenados básico (N e N[H]), em todas as amostras. Entretanto, para as amostras de asfalto uma maior diversidade de classes heteroatômicas foi identificada: N₂, N₂[H], N₂O, N₂O[H], NO, NO[H], O e O[H] provando assim a sua maior polaridade comparada ao óleo, **Figura 65, Diagrama B**.⁷⁸ Em geral, as amostras C (óleo original e seu asfalto) apresentaram a maior abundância de hidrocarbonetos (veja as classes HC e HC[H]). Por outro lado, as amostras A e B (óleo original e suas frações asfálticas) apresentaram uma maior abundância de espécies heteroatômicas (classe N, N[H], e S[H]), **Figura 65, diagrama A-B**. Esses resultados corroboram com os dados de análise elementar (CHNSO), onde um elevado teor de NSO (wt%) foi observado para os **A e B**.

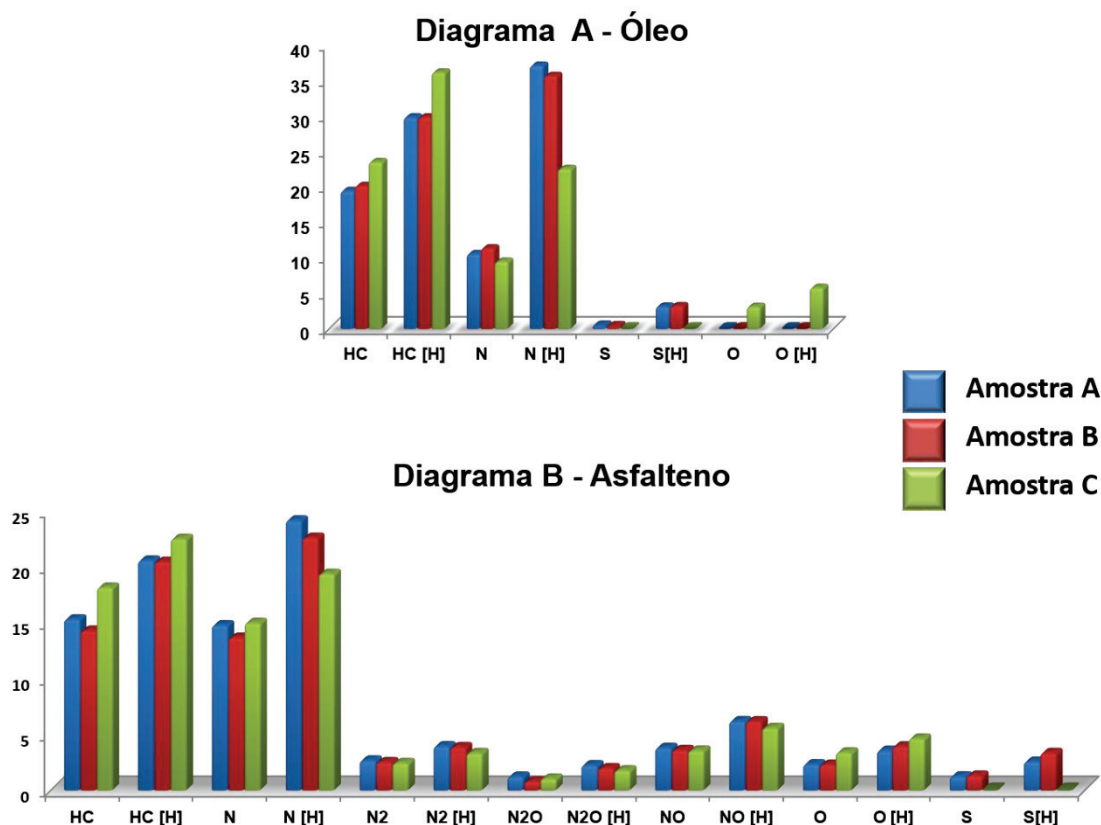


Figura 65. Perfil da distribuição de classes obtidas pela análise de APPI(+)-FT-ICR MS dos óleos originais e seus respectivos asfaltenos.

A **Figura 66** ilustra as classe de compostos obtidas na fonte APPI no modo negativo de aquisição de íon. Novamente, dois mecanismos de ionização são observados: abstração de prótons e transferência de elétrons resultam em dois tipos diferentes de íons do mesmo composto, $[M - H]^-$ e $M^{\bullet-}$, resultando novamente na duplicação das classes observadas. As classes mais abundantes observadas para as amostra de óleo são: $N[H] > NO[H] > O_2[H] > N_2[H] > N > HC[H]$. De modo similar, as classe de compostos mais abundantes identificadas para as amostras de asfaltenos (**A**, **B**, **C**) são: $NO [H] > N [H] > N_2O [H] > N > NO > N_2O \sim NO_2$. Entre as amostras de asfaltenos, a amostra de **asfalteno C** diferencia-se por apresentar uma baixa concentração principalmente de classes nitrogenadas. Este resultado corrobora com as análises de CNHSO e com os resultados observados pelo histograma construído a partir dos dados de APPI(+), **Figura 65**.

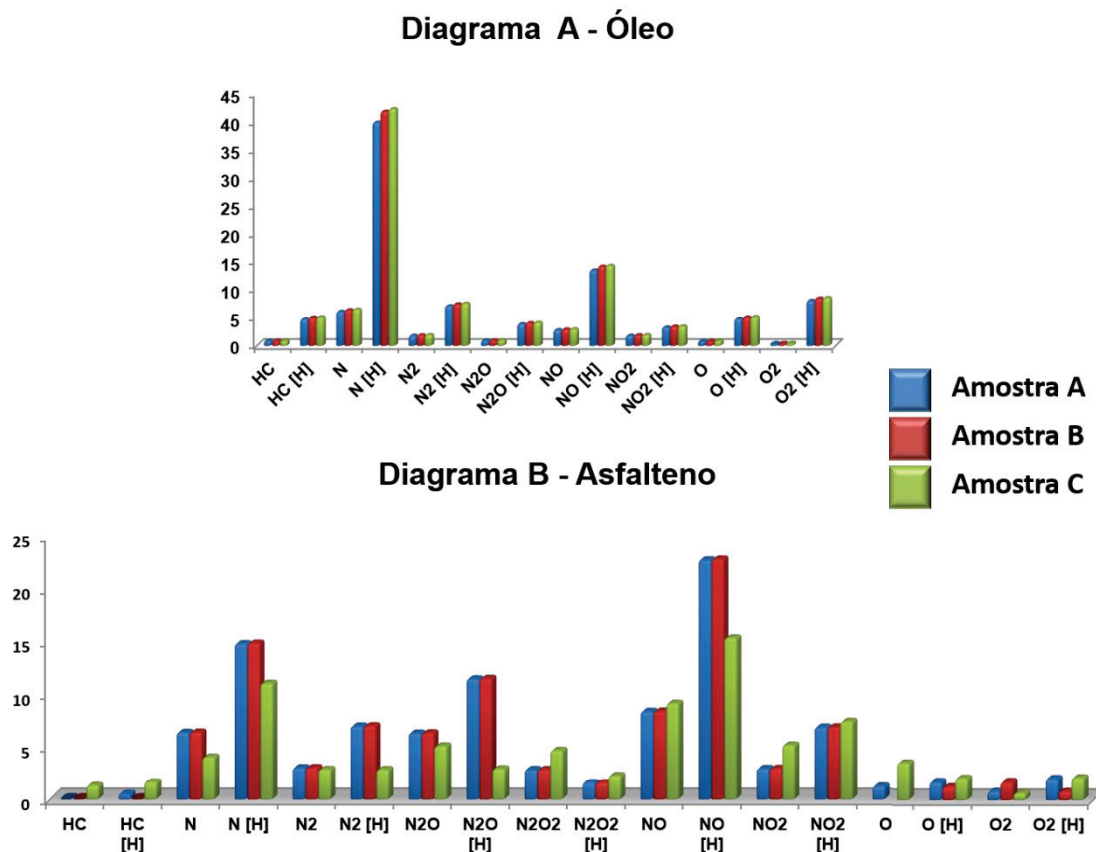


Figura 66. Perfil da distribuição de classes obtidas pela análise de APPI(-)FT-ICR MS dos óleos originais e seus respectivos asfaltenos.

A **Figuras 67** e **68** mostram os gráficos de NC vs DBE para as classes mais abundantes, HC e HC[H], **Figura 67**; e N e N[H], **Figura 68**; no modo positivo de aquisição de íon. Em ambos os caso, para cada valor de DBE, uma pequena amplitude de compostos em relação ao NC é observada, conferindo assim, imagens que formam uma linha de 45° entre os eixos DBE e NC. Isso indica que estes compostos não apresentam cadeias alquílicas grandes, sendo compostos basicamente por núcleos aromáticos.^{77,82} Na **Figura 67** as amostras de asfaltenos **A** e **C** apresentaram uma faixa de distribuição homogênea com maior amplitude (DBE = 10 – 30 e NC = C₁₅–C₄₅) do que a amostra de asfalteno **B** (DBE = 10 - 27 e NC = C₁₅–C₃₅). Adicionalmente, os compostos de maior abundância na amostra **C** apresentaram a maior aromaticidade (espécies mais abundantes com DBE = 24-30 e NC = C₃₀-40), seguidos pela amostra de asfalteno **A** e **B**, a amostra de asfalteno **B** tem um máximo de DBE = 10-27 e NC = C₁₅-C₃₅. Esses resultados corroboram com as análises de ¹H-NMR.

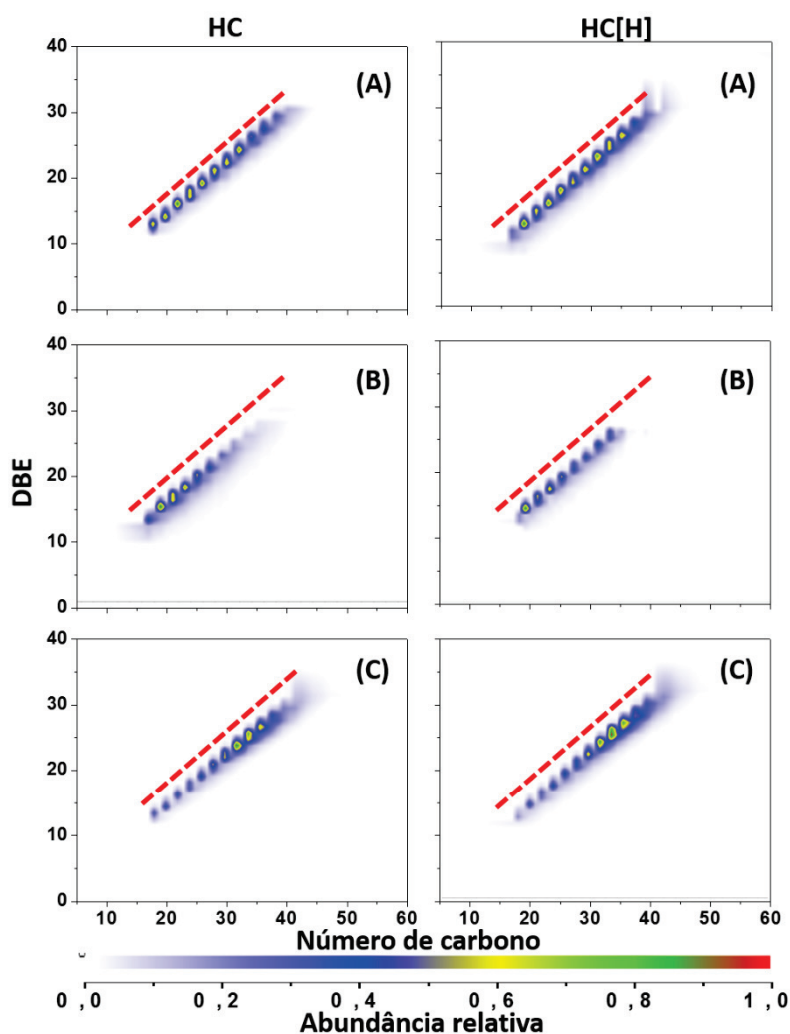


Figura 67. Gráficos de NC vs DBE para as classes HC e HC[H] construídos a partir os dados de APPI(+)FT-ICR MS para as amostras de asfaltenos A, B e C.

De modo similar a **Figura 67**, a **Figura 68** mostra os gráficos de NC vs DBE para as classes N e N[H] para as amostras de asfaltenos **A**, **B** e **C** no modo positivo. Um comportamento análogo as classe HC e HC[H] foi observado. Novamente, as frações de asfalto **A** e **C** apresentaram uma maior amplitude e DBE (15 – 35) e NC (C₁₅ – C₄₅), quando comparamos com a fração asfáltica **B** (DBE = 15 – 25) e (NC = C₁₅ – C₃₅).

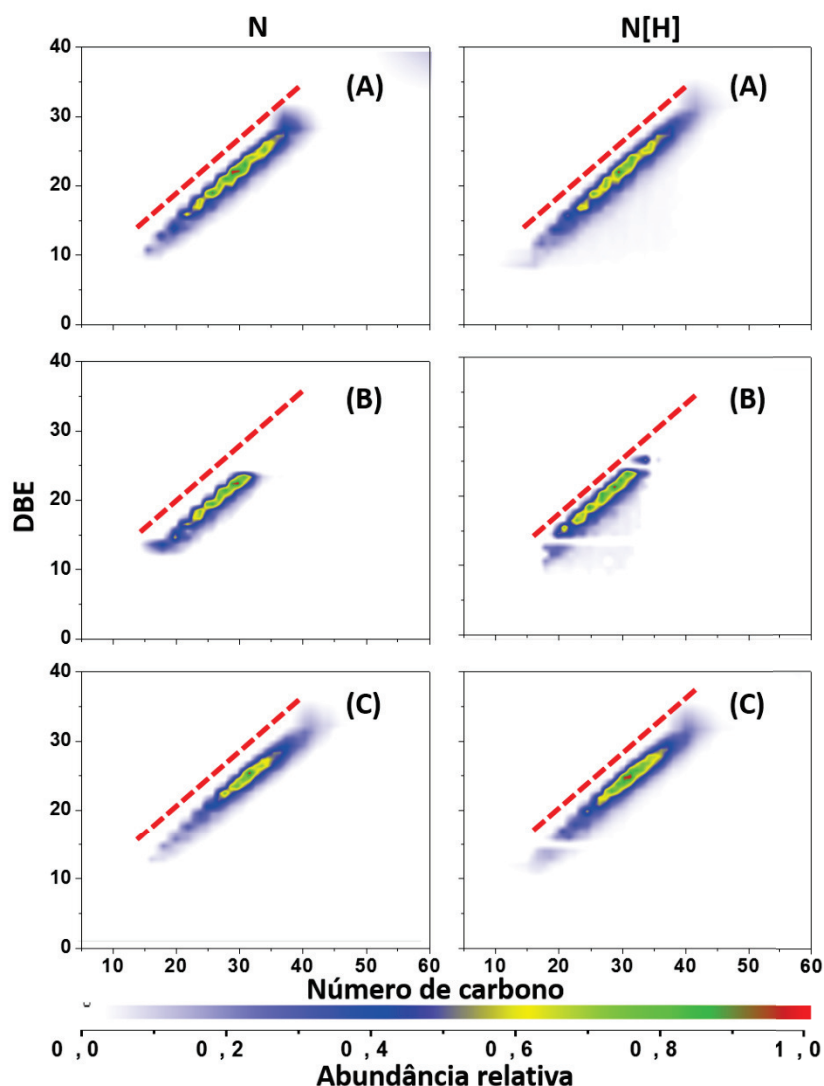


Figura 68. Gráficos de NC vs DBE para as classes N e N[H] construídos a partir os dados de APPI(+)-FT-ICR MS para as amostras de asfaltenos A, B e C.

A **Figura 69** mostra os gráficos de NC vs DBE para as classes N e N[H] das amostras de asfaltenos no modo negativo. Para as amostras de asfalto **A** e **B** uma faixa homogênea de distribuição de compostos é observada com a amplitude (DBE = 15 – 35 e NC = C₂₀–C₇₀). Uma menor amplitude de compostos é observada para a amostra C, entretanto os mesmo apresentam uma maior aromaticidade.

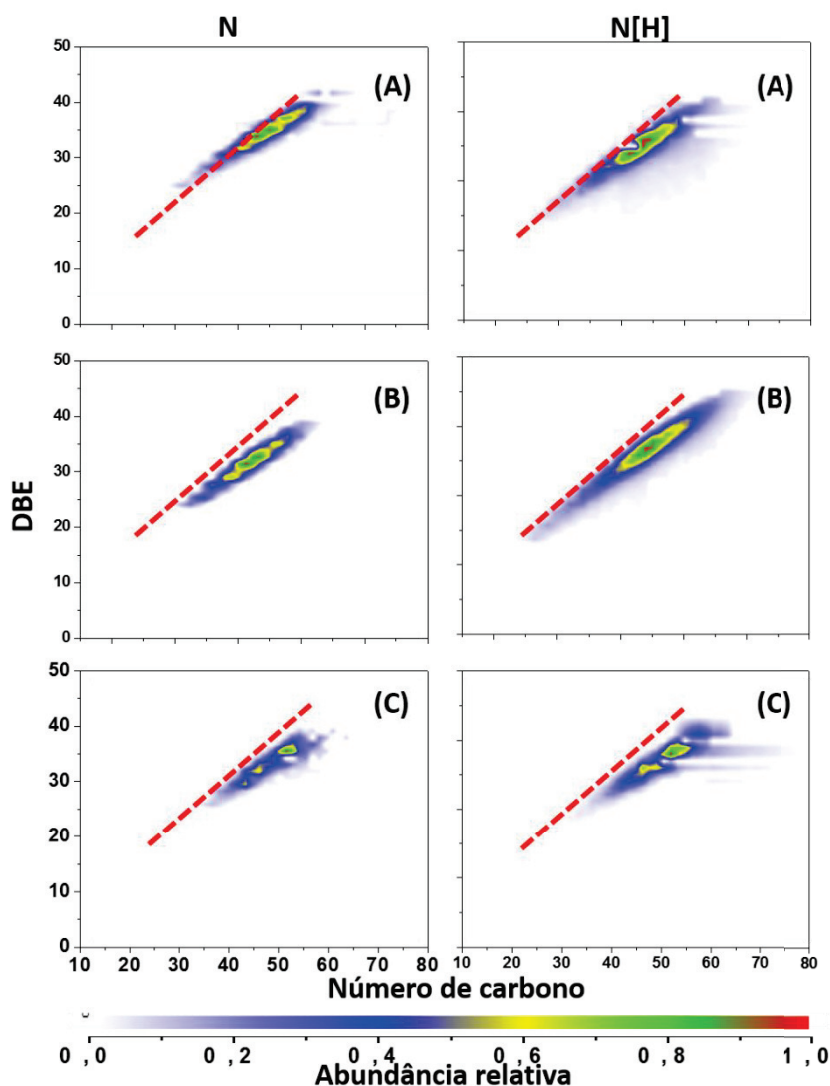


Figura 69. Gráficos de NC vs DBE para as classes N e N[H] construídos a partir os dados de APPI(-)FT-ICR MS para as amostras de asfaltenos A, B e C.

A **Figura 70** comparam os perfis das classes Nx para as amostras de asfaltenos detectadas no modo positivo de aquisição de íons. Pode-se notar que uma maior amplitude de compostos que foi detectada para o petróleo que apresentou abundância relativa de compostos com razão H/C variando de 0,7~1,5, sendo que os compostos com maior abundância são os que apresentam razão H/C ~ 0,7 corroborando com a existência de compostos altamente aromáticos. O óleo **B** mostrou maior abundância relativa dos compostos de H/C de 1,0 a 1,5, que reforçam o carácter mais alifático deste óleo. Enquanto isso, as amostras de asfaltenos são caracterizadas basicamente pela elevada abundância relativa de compostos com razão H/C de 0,7, o que demonstra o carácter mais aromático desta fração. A dispersão de compostos detectados para as amostras **A** e **B**, com relação a razão H/C, é maior que a

observada para a amostra **C**, que é composta basicamente por compostos com razão $H/C \sim 0,7$ reforçando o caráter mais aromático dessa amostra, dados estes que corroboram com os resultados mencionados anteriormente.

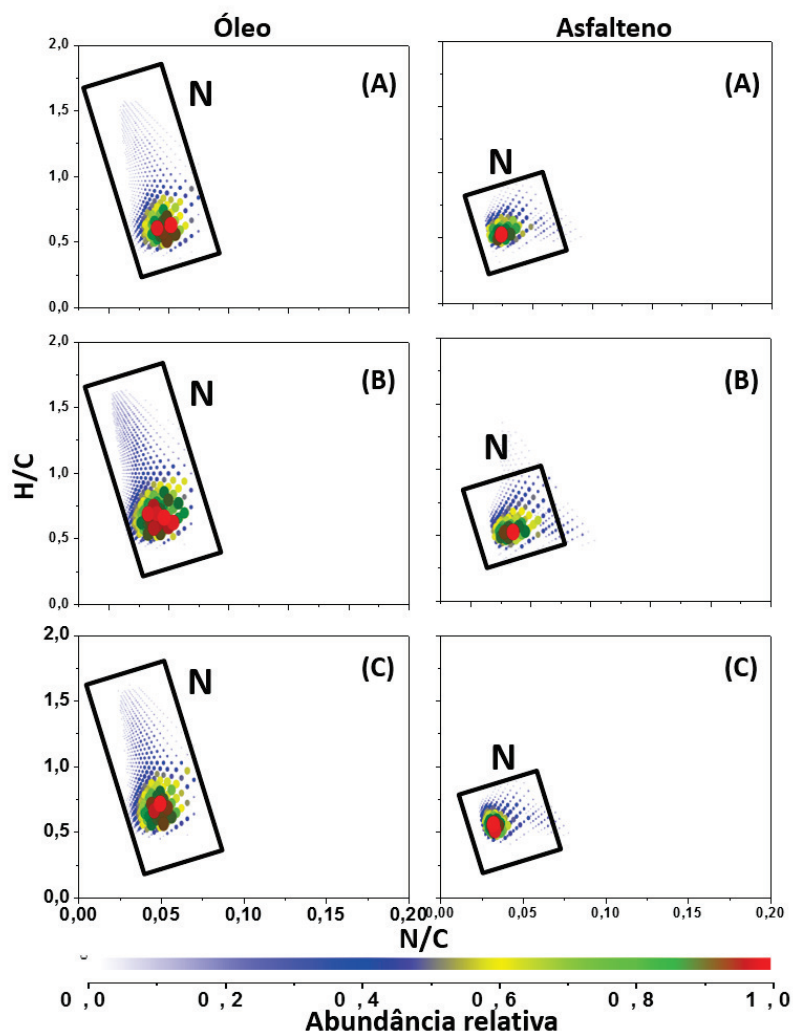


Figura 70. Diagrama de van Krevelen para o perfil das classes N_x no modo positivo de aquisição de íons.

As **Figuras 71 e 72** comparam os perfis das classes N_x e NO_x para as amostras de asfaltenos detectados no modo negativo de aquisição de íons. Assim como na **Figura 70**, pode-se observar uma maior gama de compostos detectados para o óleo cru. Para ambas classes, classe N e NO , o óleo apresentou maior abundância relativa de compostos com razão H/C variando de $0,7 \sim 1,5$, sendo que os compostos com maior abundância são os que apresentam razão $H/C \sim 0,7$. Enquanto que para as amostras de asfaltenos observou-se uma elevada abundância relativa de compostos com razão H/C de $0,7$. Em ambas as classes, o óleo **B** mostrou uma maior proporção de

compostos com H/C de 1,0 a 1,5, reforçando o caráter mais alifático dessa amostra. Na **Figura 71 e 72**, as amostras **A** e **B** mostraram uma abundância relativa um pouco maior para a classe N e NO, em contra partida com a amostra **C** apresentou mais compostos da classe NO₂.

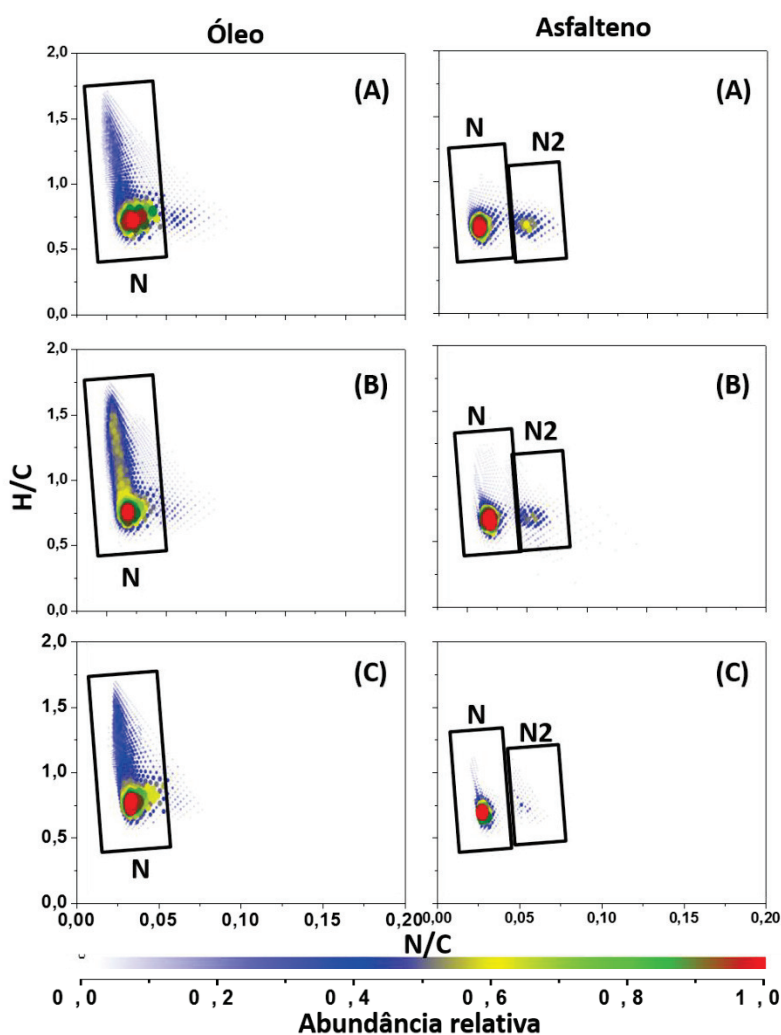


Figura 71. Diagrama de van Krevelen para o perfil das classes Nx no modo negativo de aquisição de íons.

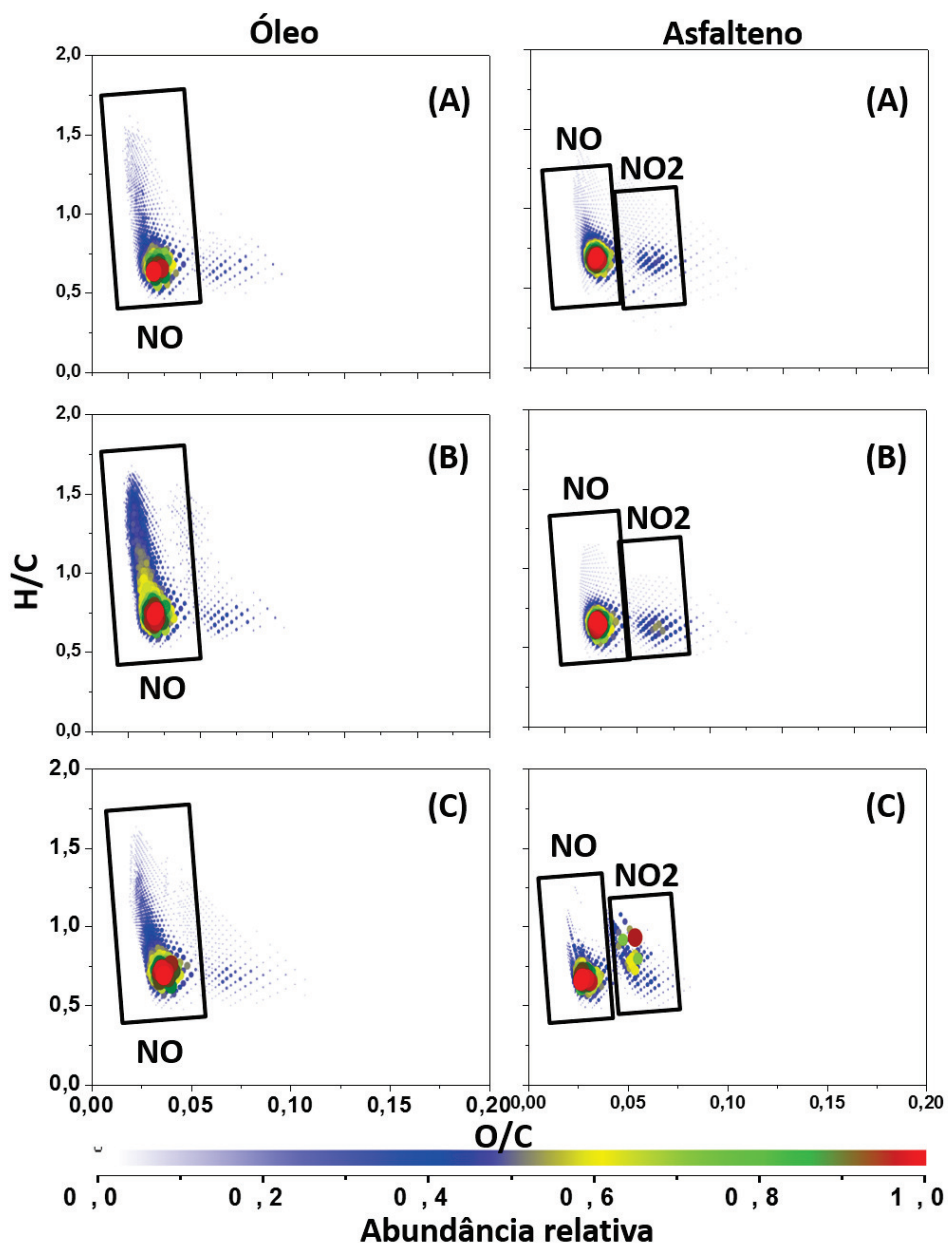


Figura 72. Diagrama de van Krevelen para o perfil das classes NxOy no modo negativo de aquisição de íons..

4.5. CONCLUSÃO

Uma comparação entre distintos métodos de ionização para a análise de amostras complexas de asfaltenos foi reportado. A população de moléculas detectadas, obtidos com cinco fontes de ionização, revelou diferenças substanciais em relação ao conteúdo de classes e na aromaticidade dos compostos detectados. Enquanto que ESI($\pm$) ioniza praticamente compostos nitrogenados e com elevada aromaticidade, medidas de APCI($\pm$) e APPI($\pm$) mostraram a ionização dos mesmos tipos de compostos, com a mesma amplitude de NC e DBE e principalmente, a ionização de compostos de baixa polaridade como os hidrocarbonetos. Entretanto para as fontes de APPI($\pm$) e APCI($\pm$) existem dois mecanismos de ionização: ionização por *elétrons* e transferência/abstração de próton. De certo modo todas as fontes de ionização discriminam uma parte dos constituintes da amostra real, mas cada qual revela a singularidades entre amostras distintas.

A fonte de LDI(+) também mostrou-se eficaz na ionização de hidrocarbonetos. Entretanto, problemas de supressão iônica provocada pela ionização de compostos fullerênicos, dificultam a processo de ionização e, conseqüentemente, o processamento do sinal. Um estudo com uma molécula modelo de fulereno e uma mistura de fulereno e asfaleno usando as fontes de APCI(+), APPI(+), e LDI(+). Portanto, ficou comprovado que o laser a pressão reduzida (10^{-6} mbar) na presença de moléculas poliaromáticas é o principal responsável pela formação de *clusters* de fulereno.

Em termos gerais, as fontes de APCI e APPI mostraram-se promissoras ionizando espécies heteroatômicas radicalares e desprotonadas pertencentes as classes N_x , N_xO_y e O_y . A resposta em ambas às técnicas foram similares, fornecendo a mesma amplitude de NC e DBE e principalmente, a ionização de compostos de alta aromaticidade. Uma correlação entre os dados de APCI($\pm$) e APPI($\pm$) com RMN de 1H e CHNSO foi realizada para quatro amostras de asfaltenos. Em geral, uma maior porcentagem de compostos nitrogenados foi observada para a amostra **II** seguido pelas amostras **III** > **IV** > **I**. Uma correlação inversa foi observada com o teor de hidrogênios aromáticos. Ou seja, amostram mais aromáticas apresentam uma menor porcentagem de compostos nitrogenados. Essas propriedades físico-químicas foram preditas e melhores exploradas a partir dos resultados de APPI(-) e APCI(-) via diagramas de classes heteroatômicas, DBE vs número de carbono ou van Krevelen.

A fonte de APPI mostrou-se eficiente para a caracterização de óleos e seus respectivos asfaltenos. Em geral, óleo mais pesados tendem a apresentar maior teor de asfaltenos extraíveis, e os asfaltenos oriundos destes óleos apresentam menor conteúdo de heteroátomos. Essas propriedades físico-químicas foram correlacionadas e melhores exploradas a partir dos resultados de APPI(+) via diagramas de classes heteroatômicas, DBE vs número de carbono ou van Krevelen.

5. CONCLUSÃO GERAL

O potencial da técnica de espectrometria de massa de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS) aplicada a caracterização do perfil químico de petróleo e seus derivados foi avaliado nesse trabalho por meio do monitoramento da degradação térmica de óleos e da caracterização de amostras de asfaltenos. Cada avaliação apresentou enfoques específicos e modos de como a técnica pode ser empregada para a avaliação e comparação do perfil químico de compostos polares das amostras. A técnica de espectrometria de massa de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS) mostrou-se uma ferramenta analítica extremamente poderosa na elucidação de problemas na área de petroleômica.

A petroleômica por FT-ICR MS, portanto, possibilitou o monitoramento do perfil químico de óleo submetidos ao processo de degradação térmica, em especial a variação da composição de ácidos naftênicos, que pôde ser avaliado e possibilitou mensurar a eficiência do processo de tratamento térmico. Os petróleos degradados foram avaliados em relação ao NAT, composição de classes e a distribuição delas em relação a séries (valor de DBE) e número de carbono. Tanto os valores de NAT quanto o conteúdo da classes de compostos oxigenados foram afetados no processo de tratamento térmico, sendo que maiores temperaturas e tempos e exposição são mais eficientes.

A caracterização qualitativa do perfil químico de amostras de asfaltenos por meio das fontes de ionização ESI/APCI/APPI/LDI($\pm$) foi realizada, e revelou as potencialidades de cada fonte de ionização na caracterização para a caracterização de asfaltenos.

A fonte de ESI($\pm$) ioniza praticamente compostos nitrogenados e com elevada aromaticidade. Enquanto que, as APCI($\pm$) e APPI($\pm$) se mostraram eficientes na ionização de compostos polares e de baixa polaridade, com a mesma ampla variedade de NC e DBE. A fonte de LDI(+) também mostrou-se eficaz na ionização de hidrocarbonetos. Contudo, problemas de supressão iônica, dificultam o processo de ionização e, conseqüentemente, o processamento do sinal. Em termos gerais, as fontes de APCI e APPI mostraram-se promissoras ionizando espécies heteroatômicas radicalares e desprotonadas pertencentes as classes diversas classes.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. THOMAS, J. E.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; FILHO, C. V.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; SOUZA, J. E.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGA, R. V. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. 2. Ed. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRÁS, 2001. 271 p.
2. LIMA, V. S. **Avaliação da influência da temperatura de corte sobre as frações asfálticas**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. 155 p.
3. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ORG.) **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2012**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=62398>>. Acesso em: 20 jun. 2013.
4. SECRETARIA DE DESENVOLVIMENTO DO ESPÍRITO SANTO – SEDES (Org.). **Petróleo e Gás Natural**. Disponível em: <<http://www.sedes.es.gov.br/index.php/setores-produtivos/petroleo-e-gas-natural>>. Acesso em: 20 jun. 2013.
5. **CRUDE OIL CAS: 8002-05-9**. Disponível em: <http://ofmpub.epa.gov/opphpv/document_api.download?FILE=Crude%20oil%20category%20Final%20RS%20-%202014%20January%202011.pdf>. Acesso em: 21 jun. 2013.
6. SPEIGHT, J. G. Handbook of Petroleum Product Analysis. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002. 454 p.
7. WINTER, A. **Caracterização de Frações Ultra-Pesadas de Petróleo Nacional por meio do Processo de Destilação Molecular**. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2007. 137 p.
8. ULLER, V. C. **Oportunidades e Desafios da Colocação de Óleos Brasileiros no Mercado Internacional: O Refino e o Mercado Norte-Americano de Combustíveis**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. 226 p.

9. GUIMARÃES, R. C. L. **Caracterização de Petróleo e Interpretação de Resultados**. Petrobras/CENPES/PDP/AP, Rio de Janeiro, RJ, 2004.
10. DALMASCHIO, G. P. **Caracterização de Compostos Polares no Petróleo por Espectrometria de Massas de Altíssima Resolução e Exatidão – ESI(±)-FT-ICR MS**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, Espírito Santo, 2012. 85 p.
11. VAZ, B. G. **Petroleômica por FT-ICR MS: Desvendando a Composição de Polares do Petróleo e Derivados**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010. 191 p.
12. FAHIM, M.; AL-SAHHAF, T.; ELKILANI, A. Fundamentals of Petroleum Refining. 1ª Ed. Oxford: Elsevier, 2010. 16, 17 p.
13. MELLO, P. A. **Determinação de Enxofre em Petróleo Pesado, Resíduo de Vácuo e Coque por ICP OES após Combustão Iniciada por Microondas em Sistema Fechado**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2007. 110 p.
14. ASTM Method D 1298. Standard Test Method for API degree. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2005.
15. ASTM Method D 2892. Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum: (15-Theoretical Plate Column). West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2005.
16. ASTM Method D 7042. Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the calculation of kinematic viscosity). West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2004.
17. ASTM Method D 974. Standard Test Method for Acid and Base Number by Color-Indicator Titration. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2012.
18. ASTM Method D 664. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2006.
19. ASTM Method D 512. Standard Test Methods for Chloride Ion In Water. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2006.
20. ASTM Method D 6470. Standard test method for salt in crude oils (potentiometric method), West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2004.

21. Florida State University. **Petroleomics**. Disponível em: <<http://etd.lib.fsu.edu/theses/available/etd-11072005145321/unrestricted/02Petroleomics.pdf>>. Acesso em: 21 jun. 2013.
22. MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis. *Acc. Chem. Res.*, **37**, 53-59, 2004.
23. CORILO, Y. E. **Petroleômica por espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão: informação química precisa e seletiva através de novas estratégias de processamento e visualização de dados**. Tese de doutorado. Unicamp, Campinas, 2011. 92 p.
24. HOFFMAN, E.; STROOBANT, V. Mass Spectrometry: Principles and Applications. 3ª Ed. West Sussex: John Wiley & Sons, Bruxellas, Bélgica, 2007. 1, 2, 85, 5-9, 15, 89, 161, 157, 158 p.
25. ROMÃO, W. **Novas Aplicações da Espectrometria de Massas em Química Forense**. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010. 201 p.
26. HUANG, M. Z.; YUAN, C. H.; CHENG, S. C.; CHO, Y. T.; SHIEA, J. Ambient Ionization Mass Spectrometry. *Annual Review of Analytical Chemistry*, **3**, 43-65, 2010.
27. DOLE, M.; MACK, L.L.; HINES, R.L.; MOBLEY, R.C.; FERGUSON L.D.; ALICE, M.B. Molecular beams of macroions. *Journal of Chemical Physics*, **49**, 2240-2249, 1968.
28. YAMASHITA, M.; FENN, J.B. Electrospray ion source. Another variation on the free-jet theme. *Journal of Chemical Physics*, **88**, 4451-4459, 1984.
29. **Nobel Prize in Chemistry**. Disponível em: <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2002/fenn.html>. Acesso em 20 de jun. de 2013.
30. **Esquema da fonte de Electrospray**. Disponível em: <http://www.magnet.fsu.edu/education/tutorials/tools/images/ionization_esi.jpg>. Acesso em 23 jun. 2013.
31. CROTTI, A. E. M.; VESSECCHI, R.; LOPES, J. L. C.; LOPES, N. P. Espectrometria de massas com ionização por “electrospray”: Processos químicos envolvidos na formação de íons de substâncias orgânicas de baixo peso molecular. *Quim Nova*, **29**, 287-292, 2006.

32. KARAS, M.; BACHMANN, D.; BAHR, U.; HILLENKAMP, F. Matrix-assisted ultraviolet laser desorption of non-volatile compounds. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, **78**, 53-68, 1987.
33. **Esquema da fonte de MALDI.** Disponível em: <<http://www.magnet.fsu.edu/education/tutorials/tools/images/ionization-maldi.jpg>>. Acesso em 23 jun. 2013.
34. HORNING, E. C.; HORNING, M. G.; CARROLL, D. I.; DZIDIC, I.; STILLWELL, R. N. New picogram detection system based on a mass spectrometer with an external ionization source at atmospheric pressure. *Anal. Chem.*, **45**, 936-943, 1973.
35. **Esquema da fonte de APCI.** Disponível em: <http://www.chem.agilent.com/SiteCollectionImages/cag/wad/pharma8/article4_fig1.gif>. Acesso em: 23 jun. 2013.
36. BYRDWELL, W. C. Atmospheric Pressure Chemical Ionization Mass Spectrometry for Analysis of Lipids. *Lipids*, **36**, 327-346, 2001.
37. ROBB, D. B.; COVEY, T. R.; BRUINS, A. P. Atmospheric pressure photoionization: An ionization method for liquid chromatography– mass spectrometry. *Anal Chem.*, **72**, 3653-3659, 2000.
38. ROBB, D.B.; BRUINS, A. P. Atmospheric pressure photoionization (APPI): A new ionization method for liquid chromatography– mass spectrometry. Patent No. WO0133605, 26 out. 2000.
39. **Esquema da fonte de APPI.** Disponível em: <[http://www.chem.agilent.com/en-US/products-services/Instruments_Systems/Mass-Spectrometry/Atmospheric-Pressure-Photoionization-Source-\(APPI\)/PlusImages/appi_source.gif](http://www.chem.agilent.com/en-US/products-services/Instruments_Systems/Mass-Spectrometry/Atmospheric-Pressure-Photoionization-Source-(APPI)/PlusImages/appi_source.gif)>. Acesso em 23 jun. 2013.
40. MARSHALL, A. G.; HENDRICKSON, C. L.; JACKSON, G. S. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A primer. *Mass Spectrom. Rev.*, **17 (1)**, 1-35, 1998.
41. **Esquema da Cela de ICR.** Disponível em: <<http://jlab.chem.yale.edu/sites/default/files/imce/ICR2.jpg>>. Acesso em 24 jun. 2013.
42. KENDRICK, E. A Mass Scale Based on $\text{CH}_2 = 14.0000$ for High Resolution Mass Spectrometry of Organic Compounds. *Anal. Chem.*, **35**, 2146-2154, 1963.
43. WU, Z.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Two- and Three-Dimensional van Krevelen Diagrams: A Graphical Analysis Complementary to the Kendrick Mass Plot for Sorting Elemental Compositions of Complex Organic Mixtures Based on

44. KEKÄLÄINEN, T.; PAKARINEN, J. M. H.; WICKSTRÖM, K.; VAINIOTALO, P. Compositional Study of Polar Species in Untreated and Hydrotreated Gas Oil Samples by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (ESI FTICR-MS). *Energy Fuels*, **23**, 6055-6061, 2009.
45. SILVA, J. L.; SENNA, L. F.; LAGO, D. C. B.; SILVA JR., P. F.; DIAS, E. G.; FIGUEIREDO, M. A. G.; CHIARO, S. S. X. Characterization of Commercial Ceramic Adsorbents and its Application on Naphthenic Acids Removal of Petroleum Distillates. *Materials Research*, **10**, 219-225, 2007.
46. GRUBER, L. D. A.; DAMASCENO, F. C.; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A.; GELLER, A. M.; CAMPOS, M. C. V. Ácidos naftênicos no petróleo. *Quim. Nova*, **35**, 1423-1433, 2012.
47. GRUBER, L. D. A. **Estudo de ácidos naftênicos em petróleo Brasileiro: Métodos de extração e análise cromatográfica**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2009. 68 p.
48. SJÖBLOM, J.; ASKEA, N.; AUFLEMA, I. H.; BRANDALA, O.; HAVREA, T. E.; SÆTHERA, O.; WESTVIKB, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIKB, H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions.: Recent characterization techniques and high pressure performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, **100-102**, 399-473, 2003.
49. SILVA, W. L. **Obtenção e caracterização de emulsão para correção de escoamento de óleo pesado**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Sergipe, Sergipe, 2010. 61 p.
50. HAVRE, T. E. **Formation of Calcium Naphthenate in Water/Oil Systems, Naphthenic Acid Chemistry and Emulsion Stability**. Tese de Doutorado. Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2002. 168 p.
51. MAPOLELO, M. M.; RODGERS, R. P.; BLAKNEY, G. T.; YEN, A. T.; ASOMANING, S.; MARSHALL, A. G. Characterization of naphthenic acids in crude oils and naphthenates by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Int. J. Mass Spectrom.*, **300**, 149-157, 2011.
52. LO, C. C.; BROWNLEE, B. G.; BUNCE, N. J. Electrospray-Mass Spectrometric Analysis of Reference Carboxylic Acids and Athabasca Oil Sands Naphthenic Acids. *Anal. Chem.*, **75**, 6394, 2003.

53. HEADLEY, J. V.; PERU, K. M.; BARROW, M. P. Mass spectrometric characterization of naphthenic acids in environmental samples: a review. *Mass Spectrom. Rev.*, **28**, 121-134, 2009.
54. HOLOWENKO, F. M.; MACKINNON, M. D.; FEDORAK, P. M. Characterization of naphthenic acids in oil sands wastewaters by gas chromatography-mass spectrometry. *Water Res.*, **36**, 2843, 2002.
55. RUDZINSKI, W. E.; OEHLERS, L.; ZHANG, Y. Tandem Mass Spectrometric Characterization of Commercial Naphthenic Acids and a Maya Crude Oil. *Energy Fuels*, **16**, 1178-1185, 2002.
56. BLUM, S. C.; OLMSTEAD, W. N.; BEARDEN, R. Thermal decomposition of naphthenic acids. WO9625471, 22 ago. 1996.
57. BLUM, S. C.; OLMSTEAD, W. N. Viscosity reduction by heat soak-induced naphthenic acid decomposition in hydrocarbon oils. WO9714766, 24 abr. 1997.
58. DE REZENDE, P. A.; CAMPOS, C. C. R.; BALDINI CARDOSO, M. J.; MARQUES, E. M.; SUEMAR, P. M. D. C.; POLY, G. A. P. N. Reducing naphthenic acidity in petroleum oil comprises providing oil, supplying oil with water towards radiation emitter, decomposing carboxylic acids to liberate carbon dioxide, separating gas, water and oil phases, and recovering oil. FR2883571, 29 set. 2006.
59. SMITH, D. F.; RODGERS, R. P.; RAHIMI, P.; TECLEMARIAM, A.; MARSHALL, A. G. Effect of Thermal Treatment on Acidic Organic Species from Athabasca Bitumen Heavy Vacuum Gas Oil, Analyzed by Negative-Ion Electrospray Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) Mass Spectrometry, *Energy & Fuels*, **23**, 314–319, 2009.
60. YANG, B.; XU, C.; ZHAO, S.; HSU, C. S.; CHUNG, K. H.; SHI, Q. Thermal transformation of acid compounds in high TAN crude oil. *Sci. China Chem.*, **56**, 848–855, 2013.
61. DING, D.; RAHIMI, P.; HAWKINS, R.; BHATT, S.; SHI, Y. Naphthenic acid removal from heavy oils on alkaline earth-metal oxides and ZnO catalysts, *Applied Catalysis A: General*, **371**, 121–130, 2009.
62. KLEIN, G. C.; SUNGHWAN, K.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Mass Spectral Analysis of Asphaltenes. I. Compositional Differences between Pressure Drop and Solvent Drop Asphaltenes Determined by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels*, **20** (2), 1965–1972, 2006.

63. MULLINS, O. C.; GROENZIN, H.. Asphaltene Molecular Size and Struture. *J. Phys. Chem. A*, **103**, 11237-11245, 1999.
64. GROENZIN, H.; MULLINS, O. C. Molecular Size and Structure of Asphaltenes from Various Sources. *Energy Fuels*, **14 (3)**, 677–684, 2000.
65. SABBAH, H.; MORROW, A. L.; POMERANTZ, A. E.; ZARE, R. N. *Energy Fuels* 2011, 25 (4), 1597–1604.
66. MULLINS, O. C.; SABBAH, H.; EYSSAUTIER, J.; POMERANTZ, A. E.; BARRÉ, L.; ANDREWS, A. B.; RUIZ-MORALES, Y.; MOSTOWFI, F.; MCFARLANE, R.; GOUAL, L.; LEPKOWICZ, R.; COOPER, T.; ORBULESCU, J.; LEBLANC, R. M.; EDWARDS, J.; ZARE, R. Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins Model. *Energy Fuels*, **26**, 3986-4003, 2012.
67. MULLINS, O. C. The modified Yen model. *Energy Fuels* 2010, 24 (4), 2179–2207.
68. KLEIN, G. C.; SUNGHWAN, K.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Mass Spectral Analysis of Asphaltenes. II. Detailed Compositional Comparison of Asphaltenes Deposit to Its Crude Oil Counterpart for Two Geographically Different Crude Oils by ESI FT-ICR MS. *Energy & Fuels*, **20**, 1973-1979, 2006.
69. MCKENNA, A. M.; MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. Heavy petroleum composition. 4. asphaltene compositional space. *Energy Fuels*, 2013, 27, 1257–1267, 2013.
70. OLIVEIRA, E. C. S. **Estudo de Agregação em Asfaltenos por Ressonância Magnética Nuclear de Alto Campo**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013. 133 p.
71. MULLINS, O.C. The asphaltenes. *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2011, 4,393–418.
72. GASPAR, A.; ZELLERMANN, E.; LABALID, S.; REECE, J.; SCHRADER, W. Impact of Different Ionization Methods on the Molecular Assignments of Asphaltenes by FT-ICR Mass Spectrometry *Anal. Chem.*, **84**, 5257-5267, 2012.
73. QIAN, K.; MENNITO, A. S.; EDWARDS, K. E.; FERRUGHELLI, D.T. Observation of vanadyl porphyrins and sulfur-containing vanadyl porphyrins in a petroleum asphaltene by atmospheric pressure photonionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Rapid Commun Mass Spectrom*, **22(14)**, 2153–2160, 2008.
74. BORTON, D.; PINKSTON, D.S.; HURT, M.R.; TAN, X.L.; AZYAT, K.; SCHERER, A.; TYKWINSKI, R.; GRAY, M.; QIAN, K. N.; KENTTAMAA, H. I.; Molecular structures

of asphaltenes based on the dissociation reactions of their ions in mass spectrometry. *Energy Fuels*, **24**, 5548–5559, 2010.

75. KEKALÄINEN, T.; PAKARINEN, J. M. H.; WICKSTROM, K.; LOBODIN, V. V.; MCKENNA, A. M.; JANIS, J. Compositional Analysis of Oil Residues by Ultrahigh-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels*, **27**, 2002–2009, 2013.

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

77. PURCELL, J. M.; MERDRIGNAC, I.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G.; GAUTHIER, T.; GUIBARD, I. Stepwise structural characterization of asphaltenes during deep hydroconversion processes determined by atmospheric pressure photoionization (APPI) Fourier transform ion cyclotron resonance (FT-ICR) mass spectrometry. *Energy Fuels*, **24**, 2257–2265, 2010.

78. TACHON, N.; JAHOUH, F.; DELMAS, M.; BANOU, J. H. Structural determination by atmospheric pressure photoionization tandem mass spectrometry of some compounds isolated from the SARA fractions obtained from bitumen. *Rapid Commun Mass Spectrom*, **25**, 2657–71, 2011.

79. CHO, Y.; NA, J-G.; NHO, N-S.; KIM, S. Application of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes crude oil fractionation for detailed chemical characterization of heavy crude oils by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry equipped with atmospheric pressure photoionization. *Energy Fuels*, **26**, 2558–2565, 2012.

80. APICELLA, B.; ALFE, M.; AMORESANO, A.; GALANO, E.; CIAJOLO, A. Advantages and limitations of laser desorption/ionization mass spectrometric techniques in the chemical characterization of complex carbonaceous materials. *Int J Mass Spectrom*, **295**, 98–102, 2010.

81. HERRERA, L. C.; GROSSERT, J. S.; RAMALEY, L. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom*, **19**, 1926–1941, 2008.

82. Hsu, C. S.; Lobodin, V. V.; Rodgers, R. P.; McKenna, A. M.; Marshall, A. G. Compositional Boundaries for Fossil Hydrocarbons. *Energy Fuels*, **25**, 2174–2178, 2011.