



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Departamento de Química Orgânica

Tese de Doutorado

Petroleômica por FT-ICR MS: Desvendando a composição de polares do petróleo e derivados.

Boniek Gontijo Vaz

Prof. Dr. Marcos Nogueira Eberlin

Campinas, 2011

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

V477p

Vaz, Boniek Gontijo.

Petroleômica por FT-ICR MS: desvendando a composição de polares do petróleo e derivados / Boniek Gontijo Vaz. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.

Orientador: Prof. Dr. Marcos Nogueira Eberlin.

Doutorado - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Petroleômica. 2. FT-ICR MS. 3. Compostos polares. I. Eberlin, Marcos Nogueira. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Petroleomics by FT-ICR MS: revealing the polar composition of crude oil and its derivatives

Palavras-chaves em inglês: Petroleomics, FT-ICR MS, Polar compounds

Área de concentração: Química Orgânica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora: Prof. Dr. Marcos Nogueira Eberlin (orientador), Dr. Eugênio Vaz dos Santos Neto (CENPES-Petrobras), Prof. Dr. Luiz Alberto Beraldo de Moraes (FFCLRP-USP), Prof. Dr. Fernando Antonio Santos Coelho (IQ-UNICAMP), Profa. Dra. Luzia Koike (IQ-UNICAMP)

Data de defesa: 17/02/2011

Não basta ensinar ao homem uma especialidade, porque se tornará assim uma máquina utilizável e não uma personalidade. É necessário que adquira um sentimento, senso prático daquilo que vale a pena ser empreendido, daquilo que é belo, do que moralmente é correto.

(Albert Einstein)

Há momentos em que as tribulações acontecem em nossas vidas, e não podemos evitá-las. Mas estão ali por algum motivo. Só quando às ultrapassamos, entendemos por que estavam ali.

(Paulo Coelho)

É justamente a possibilidade de realizar um sonho que torna a vida interessante.

(Paulo Coelho)

Aos meus pais pelo imenso
esforço para me proporcionar uma
boa educação, pelo amor,
incentivo e carinho.

Agradecimentos

A Deus....

Ao Prof. Marcos N. Eberlin pelo empenho em garantir um excelente Laboratório com tamanha infraestrutura e qualidade e pela compreensão das necessidades de cada pessoa que compõe sua equipe e principalmente por apresentar uma solução nas situações mais complicadas, pelo incentivo, amizade e confiança.

Aos meus pais e irmão pelo apoio incondicional, pela motivação, e por depositar em mim uma enorme confiança.

A minha digníssima noiva Edna, a qual sempre me apoiou irrestritamente, cedendo muitas horas do nosso convívio para realização deste trabalho. A Ela, o meu mais afetuoso abraço.

Aos colegas do Laboratório ThoMSon e em especial ao grupo de Petroleômica, obrigado pela amizade, pela atenção e companheirismo.

Aos colegas do CENPES, em especial a Rosana e ao Guimarães pela grande acolhida, amizade, confiança e companheirismo. Meus sinceros agradecimentos.

As grandes amizades que nasceram da realização deste trabalho, em especial ao Wanderson (Português), Rosy, Chris, Gustavo Sanvido, Clécio, Raquel, Werickson, Deleon, Heliara, Eduardo e Núbia pela companhia nos momentos mais diversos: em estudos experimentais, na hora do café, nos *happy hours* e, principalmente nos momentos difíceis, os quais sempre estavam dispostos a ajudar; a todos o meu mais sincero agradecimento.

Aos funcionários, colegas e amigos do Instituto de Química, em especial a D. Cida, e a todas as pessoas que, de uma forma ou outra, contribuíram na realização deste trabalho.

Curriculum Vitae

Formação Acadêmica/Titulação

- 2009-2011** Doutorado em Química – IQ- UNICAMP.
Título: Petrolômica por FT-ICR MS: Desvendando a composição de polares do petróleo e derivados
Orientador: Prof. Dr. Marcos Nogueira Eberlin
Bolsista: Petrobras
- 2007 - 2009** Mestrado em Química.- IQ-UNICAMP
Título: Perspectivas mecanísticas de reações orgânicas catalisadas por paládio: Heck, oxa-Heck e acoplamento de Buchwald-Hartwig por ESI-MS/MS.
Orientador: Prof. Dr. Marcos Nogueira Eberlin
Bolsista: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
- 2004 - 2007** Bacharelado em Química.
Universidade Federal de São Carlos, UFSCAR
Título: Síntese de Cumarinas com Potencial Aplicação no Tratamento de Doenças Tropicais
Orientador: Profa. Dra. Arlene Gonçalves Correa
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Atuação profissional

Universidade São Francisco – USF

- 2009 - 2009** Vínculo: Professor , Enquadramento funcional: Professor Assistente , Carga horária: 4, Regime: Parcial

Artigos completos publicados em periódicos

1. Kazhdan, D.; Perissinotti, L. L.; Watanabe, B.; Eberlin, M. N.; Milagre H. M. S.; Vaz, B. G.; Estrin, D. A.; Doctorovich, F. Coordinated nitroxyl anion is produced and released as nitrous oxide by the decomposition of iridium-coordinated nitrosothiols *Inorganica Chimica Acta* **2011**, 366, 85–90
2. Santos, L. J.; Gonçalves, A. S. P.; Krambrock, K.; Pinheiro, M. V.B.; Eberlin M. N.; Vaz, B. G.; de Freitas, R. P.; Alves, R. B. Synthesis of [60]fullerene derivatives bearing five-membered heterocyclic wings and an investigation of their photophysical kinetic properties *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2011**, 217, 184-190.
3. Corilo, Y. E.; Vaz, B. G.; Simas, R. C.; Lopes Nascimento, H. D.; Klitzke, C. F.; Pereira, R. C. L.; Bastos, W. L.; Santos Neto, E. V.; Rodgers, R. P., Eberlin, M. N. Petroleomics by EASI(\pm) FT-ICR MS. *Analytical Chemistry*, **2010**, 52, 3990-3996.
4. Nørgaard, A.; Vaz, B. G.; Lauritsen, F. R.; Eberlin, M. N. Real-time monitoring of the progress of polymerization reactions directly on surfaces at open atmosphere by ambient mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2010**, 24, 3441-3446.
5. Fernandes, T. A.; Vaz, B. G.; Eberlin, M. N.; da Silva, A. J. M.; Costa, P. R. R. Palladium catalyzed tandem Heck-lactonization from *ortho*-iodophenols and enoates: Eco-friendly Synthesis of coumarins. *Journal of Organic Chemistry* **2010**, 75, 7085-7091.

6. Orth, E. S.; Brandaão, T. A. S.; Souza, B. S.; Pliego, J. R.; Vaz, B. G.; Eberlin, M. N.; Kirby, A. J.; Nome, F. Intramolecular Catalysis of Phosphodiester Hydrolysis by Two Imidazoles. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, 132, 8513-8523
7. Camargo, M. A.; Neves, A.; Bortoluzzi, A. J.; Szpoganicz, B.; Fischer, F. L.; Terenzi, H.; Serra, O. A.; Santos, V. G.; Vaz, B. G.; Eberlin, M. N. Efficient Phosphodiester Hydrolysis by Luminescent Terbium(III) and Europium(III) Complexes. *Inorganic Chemistry*. **2010**, 49, 6013-6025.
8. Buarque, C. D.; Pinho, V. D.; Vaz, B. G.; Eberlin, M. N.; da Silva, A. J. M.; Costa, P. R. R., Palladium-catalyzed Oxyarylation of Olefins Using Silver Carbonate as the Base. Probing the Mechanism by Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, 695, 2062-2067.
9. Eberlin, L. S.; Haddad, R.; Sarabia Neto, R. C.; Cosso, R. G.; Maia, D. R. J.; Maldaner, A. O.; Zacca, J. J.; Sanvido, G. B.; Romão, W.; Vaz, B. G.; Ifa, D. R.; Dill, Allison; Cooks, R. G.; Eberlin, M. N. Instantaneous chemical profiles of banknotes by ambient mass spectrometry. *Analyst* **2010**, 135, 2533-2539.
10. Sanvido, G. B.; Garcia, J. S.; Corilo, Y. E.; Vaz, B. G.; Zacca, J. J.; Cosso, R. G.; Eberlin, M. N.; Peter, M. G. Fast Screening and Secure Confirmation of Milk Powder Adulteration with Maltodextrin via Electrospray Ionization-Mass Spectrometry [ESI(+)-MS] and Selective Enzymatic Hydrolysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2010**, 58, 9407-9412
11. Amarante, G.; Milagre, H. M.; Vaz, B. G.; Vilachã, B. F.; Eberlin, M. N.; Coelho, F.; Dualistic Nature of the Mechanism of the Morita-Baylis-Hillman Reaction Probed by Electrospray Ionization Mass Spectrometry. *Journal of*

Organic Chemistry.**2009**, 74, 3031– 037.

12. Stefani, H. A.; Pena, J. M.; Gueogjian, K.; Petraghani, N.; Vaz, B. G.; Eberlin, M. N. Synthesis of α -unsaturated aryl esters via Heck reaction of unsymmetrical aryl tellurides. *Tetrahedron Letters*. **2009**,50, 5589 – 5595.

Trabalhos apresentados em Congressos

1. Vaz, B. G.; Corilo, Y. E.; Simas, R. C., Lopes Nascimento, H. D.; Klitzke, C. F.; Pereira, R. C. L.; Bastos, W. L.; Santos Neto, E. V.; Rodgers, R. P.; Eberlin, M. N. **Petroleomics by EASI(\pm) FT-ICR MS -58th ASMS on Mass Spectrometry & Allied Topics, 2010** Salt-Lake City-USA

2. Lopes Nascimento, H. D.; Vaz, B. G.; Corilo, Y. E.; Simas, R. C., Klitzke, C. F.; Rebouças, L. M.C.; Eberlin, Marcos N. **Naftenic acids profile via ESI FT-ICR MS as markers of oil sources -58th ASMS on Mass Spectrometry & Allied Topics, 2010** Salt Lake City –USA

3. Klitzke, C. F.; Pereira, R. C. L.; Vaz, B. G.; Corilo, Y. E.; Lopes Nascimento, H. D.; Simas, R. C.; Pereira, R. C. L.; Bastos, W. L.; Santos Neto, E. V.; Eberlin, M. N. **Petroleomic via FAB-MS versus ESI-FT-ICR MS: Characterization of naftenic acids from Brazilian crude oils. 58th ASMS on Mass Spectrometry & Allied Topics, 2010** Salt Lake City –USA

4. Simas, R. C.; Lopes Nascimento, H. D.; Vaz, B. G.; Klitzke, C. F.; Corilo, Y. E.; Pereira, R. C. L.; Bastos, W. L.; Santos Neto, E. V.; Eberlin, M. N. **Fatorial Design and Optimization of the Petroleomic MS Analysis: Accessing Data for precision evaluation. 58th ASMS on Mass Spectrometry & Allied Topics, 2010** Salt Lake City –USA

5. Corilo, Y. E.; Vaz, B. G.; Simas, R. C.; Lopes Nascimento, H. D.; Klitzke, C. F.; Pereira, R. C. L.; Bastos, W. L.; Santos Neto, E. V.; Eberlin, Marcos N.

PetroMassSpec: Simplifying Petroleomic Data Analysis via Software Processing Data. *58th ASMS on Mass Spectrometry & Allied Topics, 2010* Salt Lake City –USA

6. Romão, W.; Sabino, B. D.;VAZ, B. G.; Correa, D. N.; Eberlin, M. N. . **LSD and 9,10-Dihydro-LSD Analysis in Street Drug Blotter Samples (Rio de Janeiro, Brazil) via EASI-MS.** *58th ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, 2010*, Salt Lake City-USA.

7. Vaz, B. G.; Corilo, Y. E.; Simas, R. C.; Lopes Nascimento, H. D.; Klitzke, C. F.; Pereira, R. C. L.; Bastos, W. L.; Santos Neto, E. V.; Rodgers, R. P.; Eberlin, M. N. **Análises de Petróleos por EASI-MS, 3 Congresso Brasileiro de Espectrometria de Massas –(Apresentação Oral), 2009** – Campinas -Brasil

8. Vaz, B.G.; Garcia, J. S. Messias, C. L.; Cortez, L. A. B.; Eberlin, M. N. **“Wineomic” By Electrospray Ionization Fourier transform mass spectrometry.** 7th North American FT-MS Conference **2009**, Key West –USA.

9. Vaz, B. G, Milagre, H. M.; Eberlin, M. N. **“Mechanism Insights for the Amination of Aryl Bromides Catalysed by BINAP-Palladium via Electrospray Ionization Mass Spectrometry”**, *18th Internacional Mass Spectrometry Society Conference, 2009* , Bremen – Germany.

10. Vaz, B. G., Corilo, Y. E., Garcia, J. S.; Ferreira, C. R.; Saraiva, A. S.; Pereira, R. C. L.; Eberlin, M. N. **Petroleômica: Análise de petróleo sobre a nova óptica de FT-MS de altíssima resolução e exatidão.** *1º ENQFor - Encontro Nacional de Química Forense, 2008*, FFCLRP – USP

11. Milagre, H. M. S.; Vaz, B. G.; Eberlin, M. N. **Ruthenium and Enzyme Catalyzed Dynamic Kinetic Resolution of Secondary Alcohols. An ESI-MS/MS Mechanistic Study**, - *56th ASMS Conference on Mass Spectrometry, 2008*,

Denver -USA

12. Vaz, B. G.; Alvim Junior, J.; Corrêa, A. G. **Synthesis of Coumarin Derivates using Suzuki Coupling Reaction**, *12th Brazilian Meeting on Organic Synthesis, 2007, Itapema, SC, Brasil*

13. Vaz, B. G.; Corilo, Y. E.; Eberlin, M. N. **The Fingerprint Reaction: Rapid Derivatization of beer carbonyl compounds and detection by ESI-MS**, *2 Congresso Brasileiro de Espectrometria de Massas, 2007, Campinas -SP*

14. Vaz, B. G.; Alvim Junior, J.; Corrêa, A. G. **Síntese de Derivados Cumarínicos e inibição do fungo simbiote das formigas cortadeiras *Atta sexdens*** *29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia.*

Resumo

A ionização por *electrospray* (ESI) acoplada com a espectrometria de massas de ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS) permite a detecção de milhares de compostos polares (N, S e O) no petróleo e seus derivados, sem separação cromatográfica. “Petroleômica” é, portanto, a caracterização do petróleo a nível molecular. Neste trabalho, petróleos de diferentes níveis de evolução térmica, amostras de diesel obtidas por processos diferentes (hidrotratamento e oxitratamento) e cortes de destilação obtidos da destilação molecular de resíduo de petróleo foram analisados usando esta técnica. A primeira parte do trabalho consistiu na análise de petróleos com diferentes níveis de evolução térmica. Com o aumento do estresse térmico, observou-se um aumento da condensação, da aromatização de estruturas cíclicas polares e uma diminuição do número de carbono das classes de compostos identificadas. A intensidade relativa dos compostos pirrólicos foi usada para agrupar os óleos de mesmo nível de evolução térmica usando *Análise dos Componentes Principais* (PCA), que mostrou bastante eficiente. Na segunda parte, a análise de amostras de diesel obtidas por condições operacionais diferentes (temperatura, pressão e velocidade espacial) do hidrotratamento e pelo processo de oxitratamento, mostrou a produção, respectivamente, de espécies de baixo valores de DBE (do inglês *Double Bond Equivalent*), devido a hidrogenação dos anéis aromáticos presentes nos compostos polares, e uma variedade de classes contendo mais que um heteroátomo, como O_x , NO_x and SO_x , devido a oxidação química dos hidrocarbonetos e compostos polares. A última parte consistiu na análise dos cortes de destilação. Evidenciaram-se com a caracterização de cada corte de destilação as tendências composicionais com aumento da temperatura de destilação. O peso molecular, aromaticidade, o conteúdo de heteroátomos e a distribuição do número de carbono aumentaram proporcionalmente a temperatura de destilação. Os resultados mostraram que é possível a partir dos milhares de compostos, identificados rotineiramente por FT-ICR MS, prever as propriedades do petróleo e seus derivados, como também na otimização de processos como aqueles que reduzem o nível dos compostos NOS.

Abstract

Electrospray ionization (ESI) coupled with Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (FT-ICR MS) allows the direct detection of thousands of polar compounds (N, S and O) in petroleum and its derivatives, without chromatographic separation. "Petroleomics" is therefore the characterization of petroleum at the molecular level. In this work, oils from different levels of thermal maturity, diesel fuel obtained by different processes (hydrotreatment and oxtreatment) and distillate cuts obtained from molecular distillation of petroleum residue were analyzed using this technique. The first part of this study consisted in the analysis of oils of different levels of thermal maturity. With increasing thermal stress, condensation and aromatization of the polar cores increase, and the number of alkyl carbons decreases. The relative intensity of the pyrrolic compounds were used for grouping the oils with same level of thermal maturity by *Principal Analysis Components* (PCA), that shown to be quite efficient. In a second step, the analysis of different diesel fuel oil samples, obtained from different operational conditions (temperature, pressure and liquid hourly space velocity) of hydrotreatment and by oxtreatment process, showed the production, respectively, of lower DBE (Double Bond Equivalent) species, due the hydrogenation of the aromatic rings present in the polar compounds, and a variety of classes containing more than one heteroatom, such as O_x , NO_x and SO_x , due the chemical oxidation of hydrocarbons and heteroatom compounds present in these fuel. The last stage consisted in the analysis of distillate cuts. Each distillate cut was characterized to mark compositional trends with increased distillation temperature. The molecular weight, aromaticity, heteroatom content and carbon number distribution increase proportionately with the temperature. The results show that it is possible from the thousands compounds, identified routinely by FT-ICR MS analysis, predict the properties of petroleum and its derivatives, as well help improve processes such that used for reduce the level of NSO compounds.

Lista de Abreviaturas

CG – Cromatografia gasosa

CG-EM – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

CG/CG-EM Cromatografia gasosa bidimensional acoplada a espectrometria de massas

HPLC – *High Performance Liquid Chromatograph*

ESI - Ionização por *Electrospray*

FT-ICR MS - Espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier.

HDT – hidrotratamento

HDN - hidrodeshidrogenação

LD – Dessorção a Laser

MALDI – *Ionização por dessorção a laser assistida por matriz*

NOS – compostos polares contendo N, S e O

m/z – massa-sobre-carga

PCA – *Principal Components Analysis*

SIMCA – *Soft Independent Modeling by Class Analogy*

Índice

Lista de Figuras	xxvii
Lista de Tabelas	xxxv
Lista de Esquemas	xxxvii
1 – Introdução geral.....	1
1.1 Petróleo	3
1.2 Composição do petróleo	5
1.2.1 Hidrocarbonetos.....	6
1.2.2 Compostos polares	8
1.3 Análise da composição do petróleo	14
1.4 Petroleômica	17
1.5 A Importância dos compostos polares na cadeia petrolífera	18
1.6 Objetivos gerais e específicos	20
2 – Petroleômica: instrumentação e ferramentas gráficas	23
2.1 Instrumentação	25
2.1.1 Ionização por eletrospray	25
2.1.2 Espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS).....	27
2.2 Análise de dados em petroleômica	29
2.1.1 Gráficos clássicos em petroleômica.....	33
3 – Avaliação da evolução térmica por FT-ICR MS	39
3.1 Introdução	41
3.1.1 Evolução térmica	42
3.1.2 Parâmetros convencionais de evolução térmica	42
3.1.3 Avaliação da evolução térmica	47
3.1.4 Necessidade de novos parâmetros para evolução térmica.....	48

3.1.5 Os compostos polares e a evolução térmica	49
3.2 Parte experimental	51
3.2.1 Amostras	51
3.2.2 Condições das análises	51
3.2.3 Processamento de dados	51
3.2.4 Tratamento quimiométrico – análise dos componentes principais (PCA)	52
3.3 Resultados e discussão	52
3.3.1 Distribuição molecular dos compostos polares	53
3.3.2 Distribuição das classes de compostos	55
3.3.3 Distribuição das séries de DBE das classes dos compostos NOS	57
3.3.4 Distribuição do número de carbono dos compostos NSO	66
3.3.5 Análise multivariada	69
3.3.5.1 Análise por componentes principais	69
3.3.5.2 PCA dos compostos polares	69
3.4 Conclusão e perspectivas	74

4 – Compostos polares e os processos de refino: hidro e oxitratamento de diesel

4.1 Introdução	79
4.1.1 Hidrotratamento (HDT)	81
4.1.2 Remoção oxidativa de compostos nitrogenados e sulfurados	83
4.1.3 Distribuição de compostos polares após processos de hidro e oxitratamento	85
4.2 Parte experimental	87
4.2.1 Amostras	87
4.2.2 Metilação dos compostos de enxofre e preparação das amostras	87
4.2.3 Condições das análises	88
4.2.4 Processamento de dados	88
4.3 Resultados e discussão	89

4.3.1 Amostras analisadas em diversas condições do HDT	89
4.3.2 Monitoramento do perfil de compostos polares frente a adsorção prévia ao HDT	91
4.3.3 Monitoramento do perfil de compostos polares no HDT	98
4.3.4 Monitoramento do perfil dos compostos polares frente ao HDT de uma amostra de diesel pré-tratada por adsorção	115
4.3.5 Monitoramento do perfil de compostos sulfurados frente ao HDT	119
4.3.6 Monitoramento do perfil de compostos polares frente a um tratamento oxidativo do diesel	123
4.4 Conclusão e perspectivas	130
5 – Caracterização de cortes de destilação de petróleo por FT-ICR MS	133
5.1 Introdução	135
5.1.1 Destilação molecular	136
5.2 Parte experimental	139
5.2.1 Amostras	139
5.2.2 Condições das análises	139
5.2.3 Processamento de dados	139
5.3 Resultados e discussão	140
5.4 Conclusão e perspectivas	140
6 – Conclusões gerais	151

Índice de Figuras

Figura 1. Evolução da matéria orgânica durante a sedimentação, litificação dos sedimentos e da geração de petróleo. ^{1b}	4
Figura 2. Composição típica do petróleo com as correspondentes percentagens de cada tipo de compostos. Esta composição trata-se de uma média, sendo ~70 % de hidrocarbonetos saturados, ~25 % de Aromáticos e ~5 % de compostos polares.	5
Figura 3. Distribuição dos tipos de compostos no petróleo em relação ao ponto de ebulição. Adaptado de Speight, J. G. " Handbook of Petroleum Analysis." ⁴	7
Figura 4. Exemplos de compostos de enxofre encontrados em petróleo.	9
Figura 5. Exemplos de compostos nitrogenados encontrados em petróleo. ⁷	10
Figura 6. Exemplos de carbazóis encontrados no petróleo. ⁷	12
Figura 7. Exemplos de compostos oxigenados encontrados em petróleo. ⁷	13
Figura 8. Compostos típicos ionizados seletivamente por electrospray no modo positivo e negativo.....	15
Figura 9. Expansão de um segmento de um espectro de ESI FT-ICR MS de um petróleo pesado da América do Sul. Apenas 12 dos 25 sinais identificados estão listados.	17
Figura 10. Ilustração esquemática de uma fonte de ionização por " <i>Electrospray</i> ". ³¹	25

Figura 11. Exemplificação do funcionamento de uma cela de ICR.	29
Figura 12. Duas expansão de um espectro de ESI(-) FT-ICR MS de petróleo. Na expansão inferior as séries de sinais estão espaçadas em 14.01565 Da. Na expansão superior ilustra os espaçamentos dos sinais em 2.01565 Da. ³⁶	30
Figura 13. Histograma mostrando as classes identificadas em duas diferentes amostras de petróleo. Nota-se também a distribuição dos compostos em relação ao DBE para a classe N. ³⁷	32
Figura 14. Distribuição do número de carbono para quatro classes de compostos identificados em uma amostra de petróleo por ESI FT-ICR MS. ³⁷	33
Figura 15. Gráfico de Kendrick para classe N dos constituintes polares obtidos a partir dos dados de ESI(+) FT-ICR MS de uma amostra de petróleo. ⁴⁰	35
Figura 16. Comparação entre duas amostra de petróleo por ESI(+). Relação H/C, N/C e O/C para as classes N, NO e NO ₂ . ⁴¹	36
Figura 17. Gráficos de número de carbono vs. DBE de uma amostra de Diesel por ESI(+) FT-ICR MS.	37
Figura 18. Método da pirólise Rock-Eval - simulação do processo natural de evolução térmica da matéria orgânica. ^{46c}	44
Figura 19. Reação de aromatização do ciclohexano ao benzeno (topo). Transformação das estruturas ciclícas da vitrinita em estruturas poliaromáticas durante a evolução térmica.	45

Figura 20. Parâmetros de maturação para os biomarcadores correspondendo a diferentes faixas de maturação. Correlação desses parâmetros <i>versus</i> reflectância de vitrinita e uma curva generalizada de geração do óleo. ²	48
Figura 21. Espectros de ESI(-) FT-ICR para três óleos com estágios distintos de evolução térmica.	54
Figura 22. Distribuição da intensidade relativa das classes de compostos identificados por ESI(+) FT-ICR MS para quatro amostras de petróleo de distintos graus de evolução térmica.	56
Figura 23. Distribuição da intensidade relativa das classes de compostos identificados por ESI(-) FT-ICR MS para quatro amostras de petróleo de distintos graus de evolução térmica.	57
Figura 24. Distribuição de DBE para os compostos da classe N. Possíveis estruturas são representadas para alguns DBEs.	58
Figura 25. Distribuição de DBE para os compostos da classe NO identificados por ESI(+) FT-ICR MS. Possíveis estruturas são representadas para alguns DBEs. .	59
Figura 26. Distribuição de DBE para os compostos da classe N identificados por ESI(-) FT-ICR MS. Possíveis estruturas são representadas para alguns DBEs. ...	62
Figura 27. Distribuição de DBE para os compostos da classe NO ₂ identificados por ESI(-) FT-ICR MS. Possíveis estruturas são representadas para alguns DBEs.	63
Figura 28. Diagrama de van Krevelen das classes NO e NO ₂	64
Figura 29. Diagrama do número de carbono <i>versus</i> DBE para os compostos da classe O ₂ identificados por ESI(-) FT-ICR MS.	65

Figura 30. Diagrama do número de carbono <i>versus</i> DBE para os compostos da classe O identificados por ESI(-) FT-ICR MS.	66
Figura 31. Distribuição normalizada dos componentes individuais de três séries de compostos nitrogenados básicos.	68
Figura 32. PCA das intensidades relativas dos compostos da classe N (série dos carbazóis) das amostras analisadas.	72
Figura 33. Contribuição de combustíveis renováveis e não renováveis nas matrizes brasileira e mundial (Ministério de Minas e Energia, 2006)	79
Figura 34. Esquema abordando as amostras de diesel analisadas. Monitorou-se o hidrotreamento em diferentes estágios de severidade em relação a temperatura, pressão e velocidade espacial (LHSV).....	90
Figura 35. Espectros de ESI(+) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostras obtidas após tratamento com alumina em diferentes tempos de adsorção.	94
Figura 36. Gráficos DBE <i>versus</i> número de carbono da classe N por ESI(+) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostras de diesel resultantes do processo de adsorção.	95
Figura 37. Classes de compostos identificadas por ESI(+) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostras de diesel resultantes do processo de adsorção. ...	96
Figura 38. Gráficos DBE <i>versus</i> número de carbono da classe N por ESI(-) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostras de diesel resultantes do processo de adsorção.....	97

Figura 39. Diagramas de van Krevelen das classes O2 e N, identificadas por ESI(-) FT-ICR MS, da amostra (Carga Diesel) e das amostras de diesel resultantes do processo de adsorção.	98
Figura 40. Espectros de ESI(+) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostra obtidas após HDT em diferentes temperaturas.	100
Figura 41. Espectros de ESI(-) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostra obtidas após HDT em diferentes temperaturas.	101
Figura 42. Gráficos do número de carbono <i>versus</i> DBE dos compostos da classe N identificados por ESI(+) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostra obtidas após o HDT em diferentes temperaturas.	103
Figura 43. Intensidade Relativa das séries de DBE dos compostos da classe N identificados por ESI(+) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostra obtidas após o HDT em diferentes níveis temperatura.	103
Figura 44. Intensidade Relativa das séries de DBE dos compostos da classe N identificados por ESI(+) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostra obtidas após o HDT em diferentes níveis de pressão.	104
Figura 45. Intensidade Relativa das séries de DBE dos compostos da classe N identificados por ESI(+) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostra obtidas após o HDT em diferentes níveis de velocidade espacial.	105
Figura 46. Abundância relativa de várias classes de compostos obtidos por ESI(-) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostra obtidas após o HDT em diferentes níveis de temperatura.	108

Figura 47. Gráficos do número de carbono <i>versus</i> DBE dos compostos da classe N identificados por ESI(-) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostras obtidas após o HDT em diferentes níveis de temperatura.	109
Figura 48. Diagramas da intensidade relativa dos DBEs dos N-compostos da carga e das amostras produzidas pelo processo de HDT variando (A) temperatura, (B) pressão e (C) velocidade espacial.....	110
Figura 49. Gráficos da intensidade absoluta total dos compostos nitrogenados básicos e não-básicos identificados por ESI(\pm) FT-ICR MS durante o HDT em diferentes níveis de temperatura, pressão e LHSV.	114
Figura 50. Gráficos do número de carbono <i>versus</i> DBE dos compostos da classe N identificados por ESI(+) FT-ICR MS da Carga Diesel), da ADS400, e das amostras obtidas pelo HDT de ambas nas temperaturas de 340 e 360°C.....	116
Figura 51. Gráficos do número de carbono <i>versus</i> DBE dos compostos da classe N identificados por ESI(+) FT-ICR MS da Carga Diesel), da ADS400, e das amostras obtidas pelo HDT de ambas nas temperaturas de 340 e 360°C.....	117
Figura 52. Gráficos da intensidade absoluta total dos compostos nitrogenados básicos e não-básicos identificados por ESI(\pm) FT-ICR MS durante o HDT da amostra Carga Diesel (SADS) e da amostra ADS400 (CADS) em diferentes níveis de temperatura.	118
Figura 53. Comparação das classes identificadas por ESI(+) FT-ICR MS na amostra ADS400 antes e após a metilação.	120
Figura 54. Gráficos DBE <i>versus</i> número de carbono da classe S identificadas por ESI(+) FT-ICR MS após reação de metilação da Carga Diesel e das amostras de diesel resultantes do processo de adsorção.	121

Figura 55. Gráficos DBE <i>versus</i> número de carbono da classe S identificadas por ESI(+) FT-ICR MS após reação de metilação da carga de diesel (ADS400) e das amostras resultantes do HDT desta amostra.	122
Figura 56. Gráficos da intensidade absoluta total dos compostos sulfurados identificados ESI(+) FT-ICR MS da amostra ADS400 e das correspondentes obtidas pelo HDT em dois níveis de temperatura (340 e 360°C).	123
Figura 57. Abundância relativa de várias classes de compostos obtidos por ESI(±) FT-ICR MS da amostra OC e da amostra DO após o processo de oxitratamento.	124
Figura 58. Gráficos DBE <i>versus</i> número de carbono das classes de compostos identificadas por ESI(±) FT-ICR MS na amostra OC.	125
Figura 59. Gráficos DBE <i>versus</i> número de carbono das classes de compostos identificadas por ESI(+) FT-ICR MS na amostra DO.	126
Figura 60. Gráficos DBE <i>versus</i> número de carbono das classes de compostos identificadas por ESI(-) FT-ICR MS na amostra DO.	127
Figura 61. Configuração do destilador molecular de filme descendente e visão frontal do evaporador usado para obtenção dos destilados moleculares.	138
Figura 62. Espectros de ESI(+) (esquerda) e ESI (-) direita de três frações obtidas a partir da destilação molecular de petróleos.	141
Figura 63. Abundância relativa de várias classes de compostos obtidos por ESI(±) FT-ICR MS das frações obtidas por destilação molecular.	142
Figura 64. Gráficos DBE <i>versus</i> número de carbono dos compostos da classe N identificados por ESI(+) FT-ICR MS nas frações obtidas pela destilação molecular.	144

Figura 65. Gráficos DBE <i>versus</i> número de carbono dos compostos da classe O2 identificados por ESI(-) FT-ICR MS nas frações obtidas pela destilação molecular.	145
Figura 66. Distribuição normalizada para duas séries de compostos identificados em três diferentes cortes obtidos por destilação molecular e analisados por ESI (+) FT-ICR MS.	148
Figura 67. Distribuição normalizada para duas séries de compostos identificados em três diferentes cortes obtidos por destilação molecular e analisados por ESI (-) FT-ICR MS.	149

Índice de Tabelas

Tabela 1. Distribuição de N-compostos de caráter ácido (A) e básico (B) encontrados em frações destiladas de quatro amostras de petróleo. ⁸	11
Tabela 2. Amostras de petróleos analisadas por ESI FT-ICR MS e suas correspondentes classificação conforme a evolução térmica.....	52

Índice de Esquemas

Esquema 1. Estruturas do 17 α -22,29,30-trisnorhopano (Tm) e do 18 α -22,29,30-trisnorhopano (Ts).	47
Esquema 2. Exemplos de reações de aromatização durante os eventos da evolução térmica do petróleo.	61
Esquema 3. Exemplos de reações que ocorrem em um processo de hidrotratamento.	82
Esquema 4. Exemplos das reações de oxidação que ocorrem no diesel durante o tratamento com peróxido de hidrogênio.	85
Esquema 5. Possíveis rotas de hidrogenação de alguns dos compostos nitrogenados básicos presentes em diesel.....	106
Esquema 6. Possíveis rotas de hidrogenação de alguns dos compostos nitrogenados básicos presentes em diesel.....	111
Esquema 7. Possíveis rotas de oxidação dos compostos presentes no diesel com peróxido de hidrogênio e ácido fórmico. ¹¹¹	129

Capítulo I

“Introdução geral”

Capítulo I – Introdução geral

1- Petroleômica e suas abordagens

1.1 - Petróleo

O petróleo é definido como um óleo mineral formado por uma mistura complexa de compostos que são classificados em quatro grupos: hidrocarbonetos saturados (cíclicos, acíclicos ou parafinas e naftênicos), hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos. É relatado como a mistura orgânica de maior complexidade.¹

Atualmente a teoria mais aceita para explicar a formação do petróleo é a teoria orgânica moderna. De acordo com esta teoria, o petróleo é formado a partir da matéria orgânica depositada em bacias sedimentares ao longo do tempo geológico. O termo matéria orgânica refere-se às moléculas orgânicas na forma de monômeros ou polímeros derivados direta ou indiretamente de organismos vivos.¹ A partir de uma série de transformações físico-químicas: diagênese, catagênese e metagênese, a matéria orgânica é transformada em querogênio, petróleo, gás até finalmente atingir um estágio de resíduo carbonoso (**Figura 1**).²

A diagênese é o processo inicial de alteração química, física ou biológica da matéria orgânica, o qual ocorre em condições de baixa temperatura e pressão. Essas alterações ocasionam a formação do geopolímero, produto da transformação dos biopolímeros (proteínas, lipídios, carboidratos e ligninas) da biomassa original, principalmente pela atividade microbiológica. O produto final desta conversão é o querogênio: material orgânico não hidrolisável e insolúvel em solventes orgânicos.¹

¹ a) Tissot, B. P.; Welte, D. H. Petroleum Formation and Occurrence. **1984**, 2a. ed. Berlin, Springer-Verlag. b) Restlé, A. O Petróleo. Tradução e adaptação de Mello, R. M.; Hessel M. H.; Soldan, A. L. **1984**, Rio de Janeiro: PETROBRAS/ CENPES.

² Peters, K. E.; Moldowan, J. M. The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments. **1993**, New Jersey, Prentice-Hall Inc.

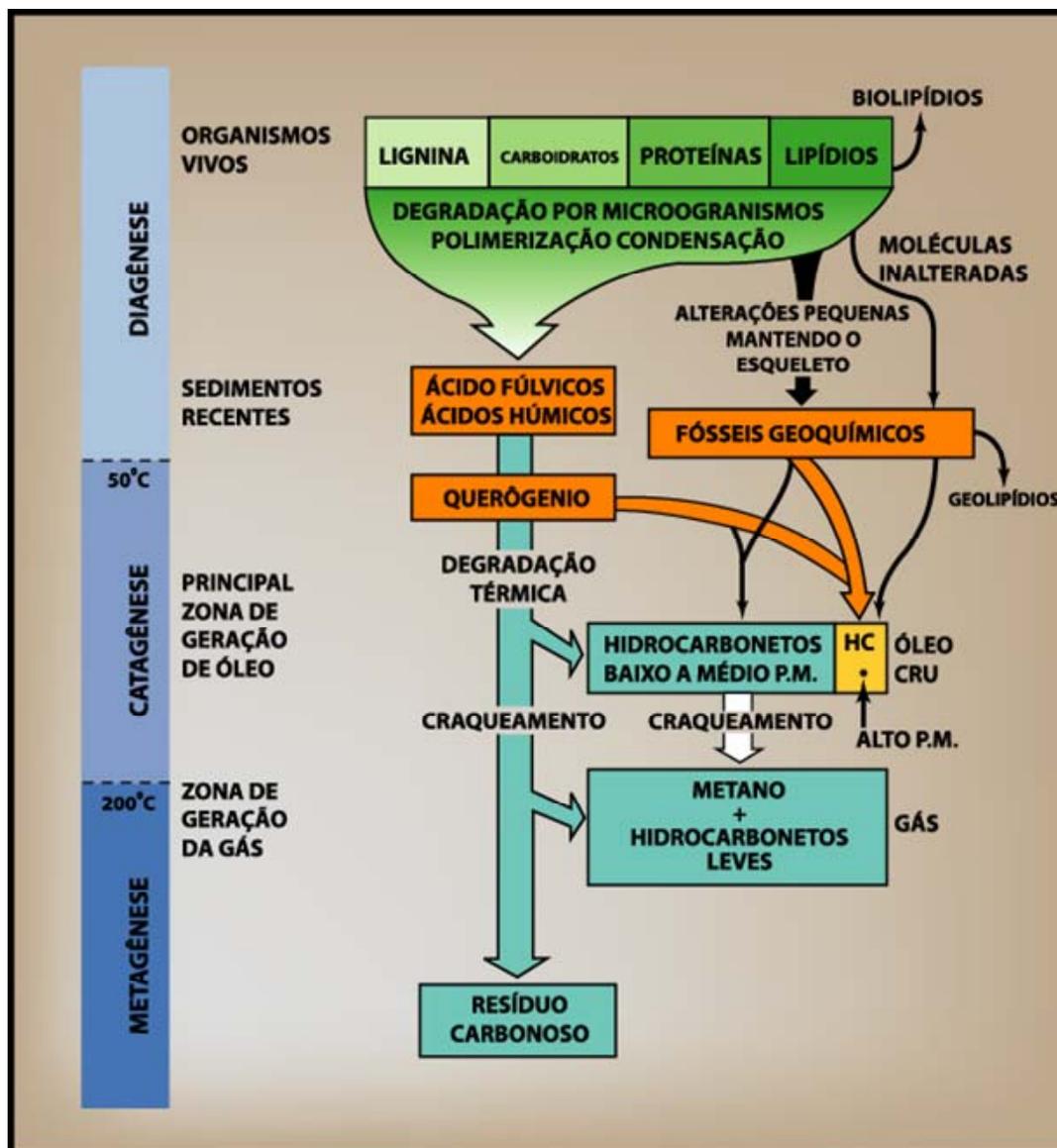


Figura 1. Evolução da matéria orgânica durante a sedimentação, litificação dos sedimentos e da geração de petróleo.^{1b}

Na catagênese, o querogênio é transformado em petróleo e gás, após um considerável aumento da temperatura e pressão. Neste estágio a temperatura apresenta-se em torno de 50 a 150 °C favorecendo várias transformações químicas da matéria orgânica, como por exemplo, as reações de craqueamento termocatalítico, isomerização, aromatização o que resulta na devida conversão do querogênio em petróleo e gás. Nesta fase insere-se a “janela” de geração de óleo ou simplesmente “janela de óleo”.¹

Na última fase de transformação da matéria orgânica, durante a metagênese, o querogênio é submetido às condições severas: temperatura em torno de 200°C ou mais e pressões elevadas, produzindo gás metano.¹

1.2 - Composição do Petróleo

O petróleo contém centenas de milhares de compostos diferentes. Em termos elementares, é composto essencialmente por carbono (80 a 90% em peso), hidrogênio (10 a 15%), enxofre (até 5%), oxigênio (até 4%), nitrogênio (até 2%) e traços de outros elementos (ex: níquel, vanádio, etc). A composição do petróleo é geralmente expressa em termos da proporção de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares (**Figura 2**).

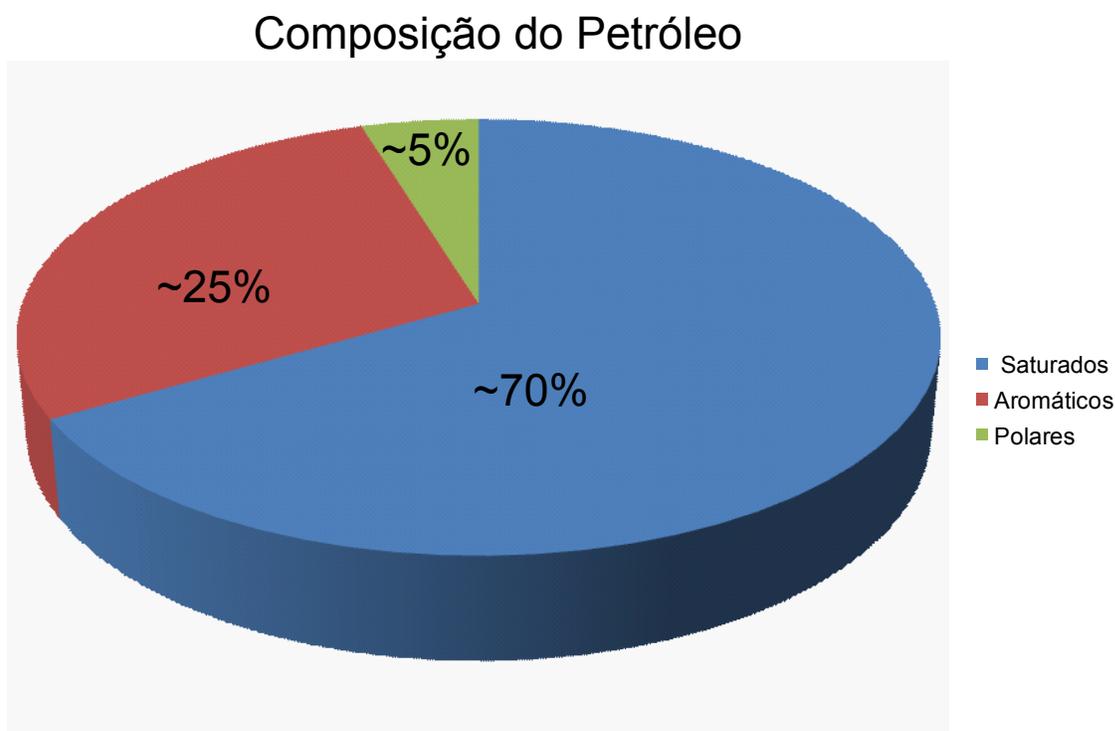


Figura 2. Composição típica do petróleo com as correspondentes percentagens de cada tipo de compostos. Esta composição trata-se de uma média, sendo ~70 % de hidrocarbonetos saturados, ~25 % de Aromáticos e ~5 % de compostos polares.

1.2.1 - Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo são classificados em parafínicos, naftênicos e aromáticos.³ As parafinas são hidrocarbonetos saturados com cadeias lineares ou ramificadas e não apresentam anéis em suas estruturas. Os hidrocarbonetos naftênicos são hidrocarbonetos saturados contendo um ou mais anéis, sendo que cada um destes possuem cadeias parafínicas (cadeias alquílicas). Já os hidrocarbonetos aromáticos são hidrocarbonetos com um ou mais anéis aromáticos, como benzeno e fenantreno, os quais podem estar ligados a anéis naftênicos e cadeias alquílicas.

A proporção exata dos componentes parafínicos varia de acordo com a origem, evolução térmica e alterações secundárias do petróleo. Dentro de um determinado petróleo,³ a proporção dos hidrocarbonetos parafínicos decresce com o aumento da massa molecular ou com o ponto de ebulição;⁴ como mostrado na **Figura 3**. Esses compostos estão presentes, em sua maioria, em frações de baixo ponto de ebulição e raramente são encontrados em frações com alto ponto de ebulição ou em resíduos de vácuo. Já os vestígios de parafinas nas frações de elevados pontos de ebulição são associados às cadeias alquílicas de compostos aromáticos e naftênicos, os quais podem conter dezenas de átomos de carbonos em suas cadeias.

³ Dunstan, A. E.; Brocks, B. T. *The Science of petroleum*. Oxford University Press, **1950**, 5, 55-77.

⁴ Speight, J. G., *Handbook of Petroleum Analysis*. John Wiley and Sons, Inc.: New York, **2001**.

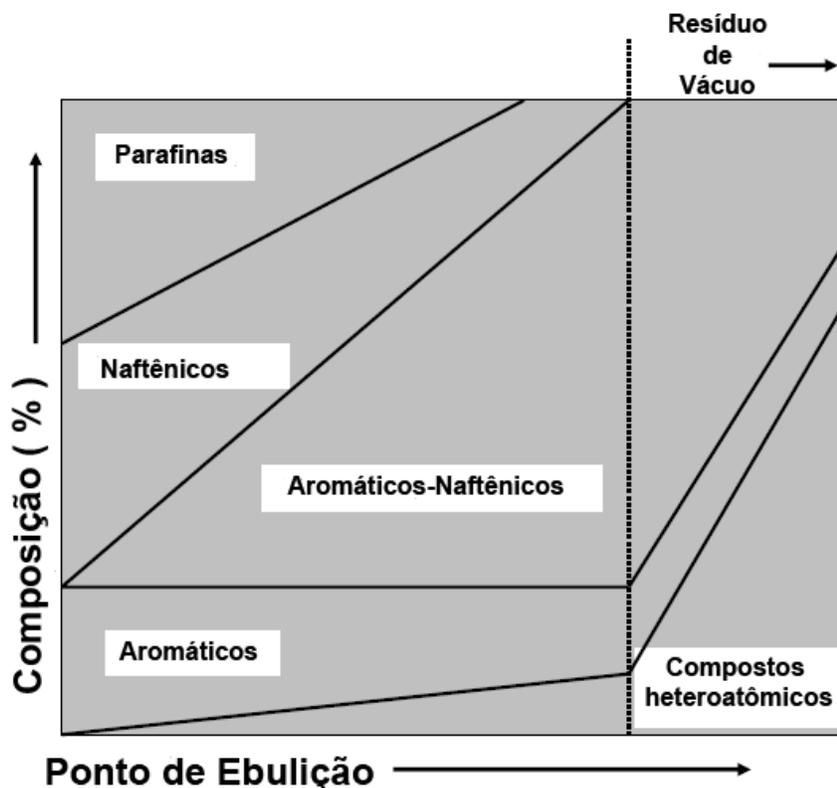


Figura 3. Distribuição dos tipos de compostos no petróleo em relação ao ponto de ebulição. Adaptado de Speight, J. G. “ Handbook of Petroleum Analysis.”⁴

Como citado anteriormente, os naftênicos são hidrocarbonetos com estruturas cíclicas saturadas e não possuem núcleos aromáticos. Atribui-se que os petróleos, majoritariamente, são constituídos por hidrocarbonetos naftênicos de anéis de 5 e 6 membros, visto que estas cicloparafinas estão presentes em todas frações do petróleo, desde as de baixo ponto de ebulição até as mais elevadas.⁴ Pela **Figura 3**, a medida que a massa molecular aumenta (aumento do ponto de ebulição das frações), há um aumento associado da proporção de hidrocarbonetos naftênicos. Os análogos nafteno-aromáticos estão em maior proporção em resíduos de vácuo.

Os aromáticos contêm cadeias parafínicas, anéis naftênicos e anéis aromáticos condensados. Estes compostos são encontrados em frações de baixo ponto de ebulição e raramente em resíduos de vácuo .

1.2.2 - Compostos Polares (N, S e O)

Os compostos heteroatômicos (N, S e O), relatados como compostos polares correspondem a uma proporção de até 15 % do petróleo e sua presença na indústria do petróleo apresenta grandes implicações.⁵ Estes compostos são o objeto de estudo deste trabalho e o perfil destes compostos em petróleos e derivados serão discutidos nos capítulos subsequentes. Eles são constituídos por espécies contendo N, S e O com sistemas aromáticos e naftênicos e estão majoritariamente em frações com alto ponto de ebulição, asfálticas, aromáticas e em resinas.

A proporção dos compostos de enxofre no petróleo está na faixa de 0,05 a 5%, e em média não excedem 4%.⁶ Estes, em geral, estão distribuídos em toda faixa de destilação do petróleo. São divididos em cinco grandes classes: tióis, sulfetos, dissulfetos, sulfóxidos e tiofenos.⁵ Os compostos das quatro primeiras podem ser divididos em cíclicos e acíclicos (alquil, aril e seus derivados). Os tiofenos é a classe dentro dos compostos sulfurados com maior percentagem no petróleo e normalmente possuem anéis aromáticos como benzo, dibenzo, naftobenzotiofenos. As estruturas químicas de alguns compostos de enxofre são mostradas na **Figura 4**. Em alguns casos, os sulfurados podem conter suas estruturas combinações com outros heteroátomos como N ou O, levando a compostos do tipo SO, NS, NOS entre outros.

⁵ Altgelt, K. H. B.; Bonduszynski, M. M. *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*. Marcel Dekker: New York, **1994**.

⁶ Orr, W. L.; Sinnenghe Damste J. S. S. *Geochemistry of sulfur in petroleum systems*. ACS Symposium series 429. American Chem Soc. Washington, DC. **1990**.

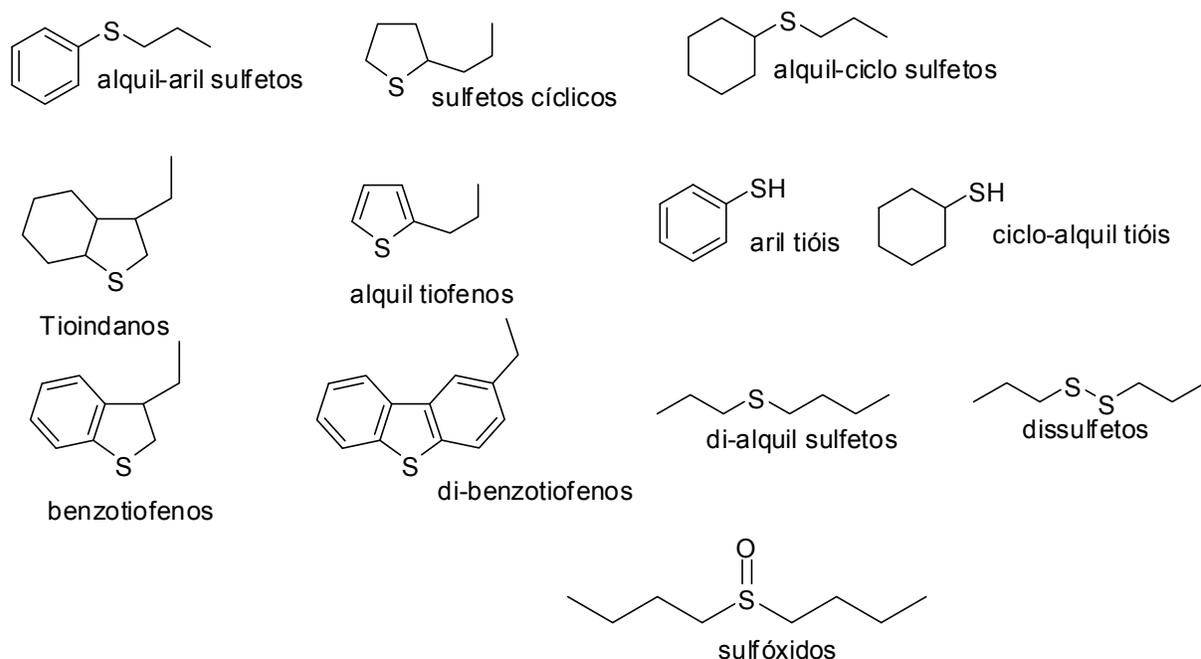


Figura 4. Exemplos de compostos de enxofre encontrados em petróleo.⁷

Os compostos nitrogenados são classificados em básicos e não-básicos. Os compostos básicos são representados pelos seguintes grupos de compostos: piridina, alguns pirróis, azo (bases médias), aminas primárias (bases fortes), N-alquil-indóis e alquil-aril-aminas (bases fracas). Já os compostos não-básicos são representados pelos: indóis, carbazóis, porfirinas e pirróis.⁵ A **Figura 5** apresenta alguns tipos destes compostos identificados no petróleo.

⁷ Simas, R. C. Caracterização de óleos vegetais e petróleo por espectrometria de massas em condições ambientes e com altíssima exatidão e resolução. Tese de Doutorado. Instituto de Química – Unicamp. **2010**.

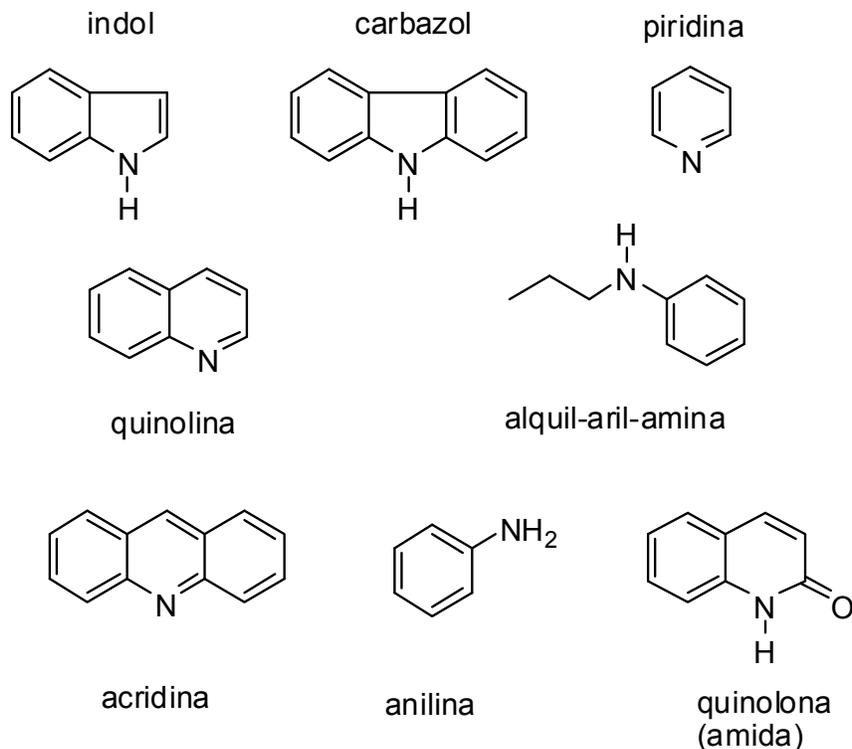


Figura 5. Exemplos de compostos nitrogenados encontrados em petróleo.⁷

Os compostos nitrogenados estão presentes no petróleo em quantidades muito baixas, de 0,01 a 0,8%, e em média de 0,4% em todas as faixas de destilação do petróleo; e a maior proporção é encontrada em frações com maior ponto de ebulição ($> 345^{\circ} \text{C}$). Estes compostos podem apresentar, também, combinações com outros heteroátomos como S ou O, levando a compostos do tipo NO, NS, NOS entre outros.

A **Tabela 1** mostra compostos nitrogenados presentes em duas faixas de destilação ($370\text{-}535^{\circ} \text{C}$ e $535\text{-}675^{\circ} \text{C}$) de quatro amostras de petróleo diferentes.⁸ A faixa de destilação de $535\text{-}675^{\circ} \text{C}$ apresenta maior número de compostos básicos como os do tipo: piridina, os diazo, alguns derivados pirrólicos e as amidas. Enquanto que na faixa de destilação de $370\text{-}535^{\circ} \text{C}$ uma maior proporção de compostos ácidos são observados como os derivados pirrólicos e amidas.

⁸ Homes, A. S. Nitrogen functional groups in Utah tar sand bitumen and produced oils. *AOSTRA J. Res.* **1969**, 2, 167-175.

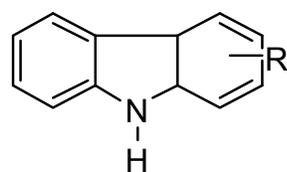
Os derivados pirrólicos podem apresentar caráter ácido ou básico, sendo que os ácidos estão em maior concentração na faixa de destilação de 370-535°C em quase todos os petróleos. Já os básicos são os majoritários na faixa de destilação de 535-675°C.

Tabela 1. Distribuição de N-compostos de caráter ácido (A) e básico (B) encontrados em frações destiladas de quatro amostras de petróleo.⁸

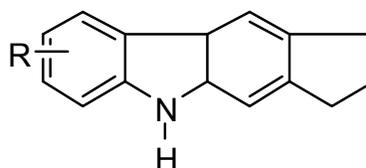
% compostos nitrogenados						
Petróleo faixa de destilação	Benzo análogos piridina B	Diazo compostos B	Derivados pirrólicos		Amidas	
			B	A	B	A
Wilmington						
370°- 535° C	3,5	1,2	0,5	0,9	1,7	0,1
535°- 675° C	7,2	2,9	0,5		2,0	
Gach Saran						
370°- 535° C	1,2	0,5	0,0	0,5	0,3	0,3
535°- 675° C	3,9	2,6	0,2		2,0	
Recluse						
370°- 535° C	0,5	0,4	0,0	1,0	0,2	0,1
535°- 675° C	1,9	0,9	0,0	1,7	0,5	0,2
Swan Hill						
370°- 535° C	0,7	0,6	0,1	0,8	0,8	0,3
535°- 675° C	2,2	1,3	0,2		0,8	
média 370°- 535° C	5,9	2,6	0,6	3,2	3,0	0,8
média 535°- 675° C	15,2	7,7	0,9	1,7	5,3	0,2

Dentre os compostos nitrogenados de caráter não-básico, os carbazóis são os mais abundantes (**Figura 6**). É possível afirmar que 70 a 75% dos nitrogenados presentes na fração de nafta e gasóleo são os não-básicos, e dentre destes, a maior parte é composta por carbazóis e alguns indóis; e o restante são os básicos como piridinas e quinolinas.⁹

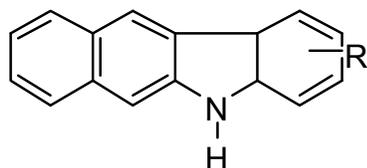
⁹ Seifert, W. K.; Howells, W. G. Interfacially active acids in a California crude oil. Isolation of carboxylic acids and phenols. *Anal Chem.* **1969**, 41, 554-562.



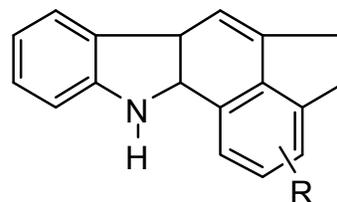
alquil carbazol



alquil nafteno carbazol



alquil benzo carbazol



alquil nafteno benzo carbazol

Figura 6. Exemplos de carbazóis encontrados no petróleo.⁷

Já os compostos oxigenados aparecem no petróleo, principalmente, como ácidos carboxílicos e fenóis. Os oxigenados estão presentes no petróleo em quantidade de 0,1 a 2%, sendo que o valor médio não excede 1%. Eles são responsáveis pela acidez (ácidos naftênicos), coloração, odor (fenóis) além da formação de emulsões, depósitos e da corrosividade das frações do petróleo.¹⁰ A

Figura 7 mostra a estrutura desses compostos.

¹⁰ Seifert, W. K. Carboxylic Acids in petroleum and sediments. *Forts Chem Org.Natu.* **1975**, 32, 1-49.

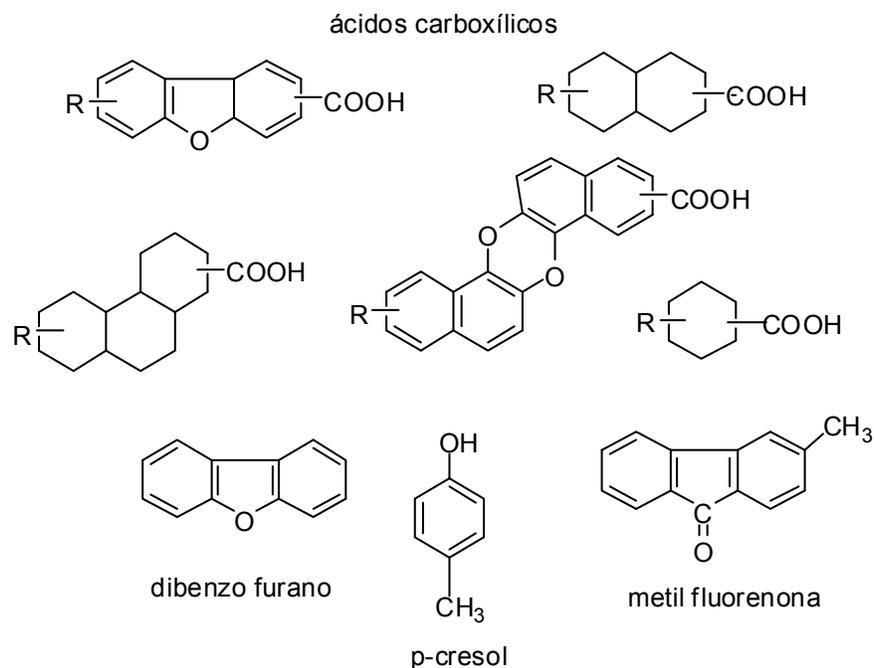


Figura 7. Exemplos de compostos oxigenados encontrados em petróleo.⁷

Os ácidos naftênicos e naftênicos aromáticos são os tipos mais abundantes, acompanhados por outros tipos, como os poliaromáticos e os heterocíclicos. Existe um interesse particular em identificar ácidos carboxílicos esteróides, pois, podem indicar a contribuição de animais na formação do petróleo,¹¹ e conseqüentemente auxiliarem na identificação do ambiente deposicional de um determinado petróleo. Os ácidos pentacíclicos, derivados do hopano, são considerados por Ourisson e colaboradores¹² derivados lipídicos de bactérias como o C35 “bacteriohopano tetrol” e outros derivados de membranas bacterianas. Vários fenóis e, particularmente, os cresóis são abundantes na fração ácida do petróleo. Outros compostos oxigenados têm sido identificados, contudo em menor proporção, como cetonas, alquil ou ciclo fluorenonas e dibenzo furanos.⁵ Os compostos oxigenados apresentam também outros heteroátomos levando a compostos do tipo NO, SO, NO₂, entre outros.

¹¹Seifert, W. K. Steroid acids in petroleum. Animal contribution to the origin of petroleum In: Chemistry in evolution and systematics. Swain T. (ed).London: Butterworths **1973**, 633-640.

¹² Ourisson, G.; Albrecht, P.; Rohmer, M. The hopanoides. Paleochemistry and biochemistry of group of natural products. *Pure Appl Chem.* **1979**, 51,709-729.

1.3 - Análise da composição do petróleo

A análise dos constituintes do petróleo é realizada por uma variedade de técnicas analíticas. A composição dos hidrocarbonetos saturados é caracterizada por cromatografia gasosa uni ou bidimensional acoplada à espectrometria de massas (CG-EM e CG/CG-EM),¹³ espectrometria de massas de alta resolução,¹⁴ e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas.¹⁵ No entanto, pouco é conhecido sobre a composição das espécies menos abundantes, como os compostos polares, ou sobre a composição de petróleos pesados, cuja complexidade composicional excede ao poder de resolução destas técnicas analíticas. Com o advento da espectrometria de massas de ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS),¹⁶ obteve-se a resolução necessária para resolver individualmente cada componente de uma matriz complexa.

A geração de íons $[(M + H)^+]$ e $[(M - H)^-]$ por ionização química, *eletrospray* (ESI), dessorção à laser (LD) e MALDI (*Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization*) permitiu a caracterização detalhada de compostos não-voláteis, antes não acessíveis. Em 2000, Fenn e Zhan¹⁷ foram os primeiros a assinalar que ESI poderia ionizar a maioria das espécies polares do petróleo e

¹³ a) Zadro, S.; Haken, J. K.; Pinczewski, W. V., Analysis of Australian Crude Oils by High-Resolution Capillary Gas-Chromatography Mass-Spectrometry. *J. Chrom.* **1985**, 323, 305-322. b) Wang, F. C. Y.; Wan, K. N.; Green, L. A., GCxMS of diesel: A two dimensional separation approach. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 2777-2785.

¹⁴ Guan, S. H.; Marshall, A. G.; Scheppele, S. E., Resolution and chemical formula identification of aromatic hydrocarbons and aromatic compounds containing sulfur, nitrogen, or oxygen in petroleum distillates and refinery streams. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 46-71.

¹⁵a) Qian, K. N.; Hsu, C. S., Molecular-Transformation in Hydrotreating Processes Studied by Online Liquid-Chromatography Mass-Spectrometry. *Anal. Chem.* **1992**, 64, 2327-2333. b) Hsu, C. S.; Qian, K. G., Cs₂ Charge-Exchange as a Low-Energy Ionization Technique for Hydrocarbon Characterization. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 767-771.

¹⁶ a) Comisarow, M. B.; Marshall, A. G. Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 25, 282-283. b) Marshall, A. G. Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Acc. Chem. Res.* **1985**, 18, 316-322.

¹⁷ Zhan, D. L.; Fenn, J. B. Electrospray Mass Spectrometry of Fossil Fuels. *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, 194, 197-208.

consequentemente sua detecção por espectrometria de massas. Nesta técnica os compostos polares podem ser analisados nos dois modos de ionização, dependendo da sua natureza ácida ou básica, como ilustrado na **Figura 8**.

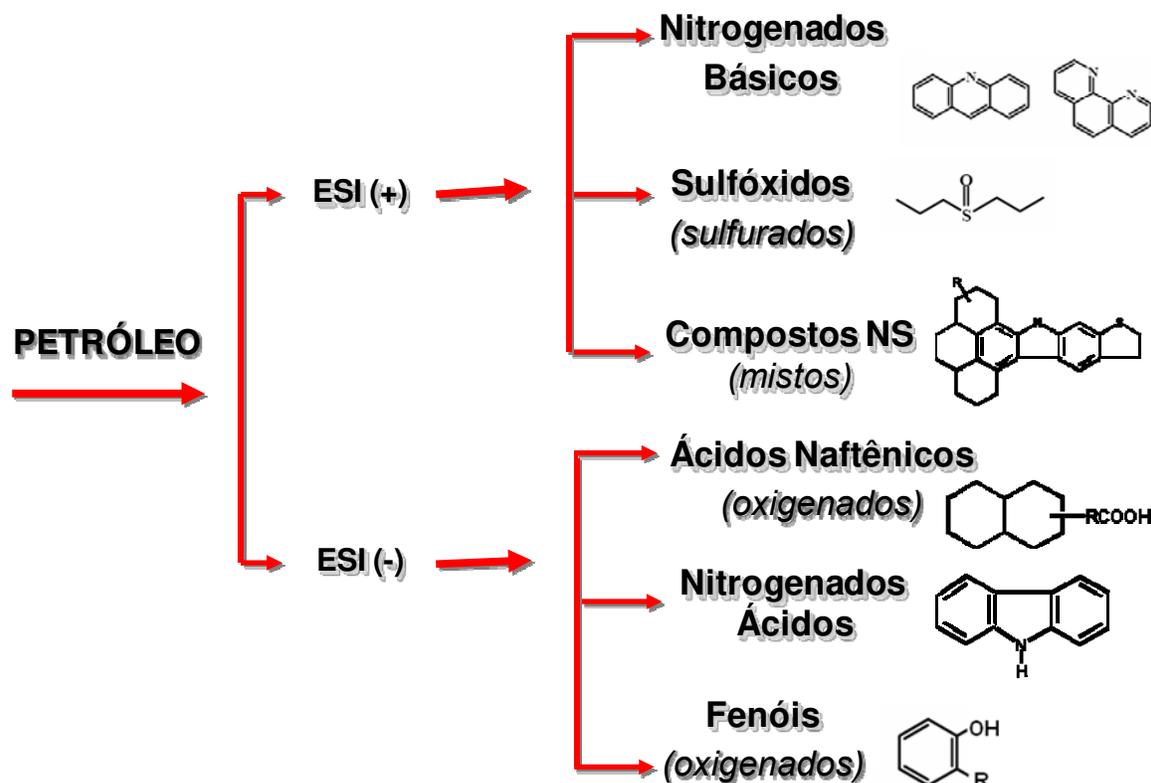


Figura 8. Compostos típicos ionizados seletivamente por electrospray no modo positivo e negativo.

As análises por ESI FT-ICR MS do petróleo e seus derivados têm identificado milhares de espécies que compõem dezenas de diferentes classes de compostos graças à seletividade do processo de ESI.¹⁸ A análise no modo negativo por ESI favorece a ionização de espécies ácidas e, portanto, reflete na ionização dos nitrogenados não-básicos (como os pirrólicos) e ácidos naftênicos. Já a análise no modo positivo favorece a ionização de nitrogenados básicos como

¹⁸ a) Hughey, C. A.; Hendrickson, C. L.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G., Elemental composition analysis of processed and unprocessed diesel fuel by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels* **2001**, 15, 1186-1193. b) Hughey, C. A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G., Resolution of 11000 compositionally distinct components in a single Electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of crude oil. *Anal. Chem.* **2002**, 74, 4145-4149.

os compostos homólogos da piridina. É interessante notar que ESI leva a uma especificação química, uma vez que os compostos da classe N, nitrogenados, identificados no modo positivo são diferentes dos identificados no modo negativo, embora ambos pertencem à classe N. O mesmo raciocínio poderá ser utilizado para realizar discriminações entre as funções químicas O_x, SO_x, NS_x, N_x, NO_x e S_x.¹⁹ Contudo, cabe salientar, que esta especificação limitada de classes é realizada sem a utilização de técnicas de separação.

O grande sucesso desta especificação de classes por ESI está na ultra-alta resolução fornecida pelo FT-ICR MS que rapidamente identifica a classe de heteroátomo correta, mesmo para espécies isobáricas que podem apresentar diferenças de massas uma da outra de até 3.4 mDa (C₃ versus SH₄) (**Figura 9**). Desta forma o acoplamento das técnicas, ESI e FT-ICR MS²⁰ produziu uma excelente técnica analítica para análise dos componentes polares presente em misturas complexas como o petróleo, que está redefinindo a composição do petróleo, uma vez que mais de 15 000 compostos são caracterizados em uma única análise.²¹

¹⁹ Hughey, C.A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; Marshall, Qian, K.; Robbins, W. R. Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Org. Geochem.* **2002**, 33, 743–759.

²⁰ a) Senko, M. W.; Hendrickson, C. L.; Pasa-Tolic, L.; Marto, J. A.; White, F. M.; Guan, S.; Marshall, A. G., Electrospray Ionization FT-ICR Mass Spectrometry at 9.4 Tesla. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1996**, 10, 1824-1828. b) Senko, M. W.; Hendrickson, C. L.; Emmett, M. R.; Shi, S. D.-H.; Marshall, A. G., External Accumulation of Ions for Enhanced Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1997**, 8, 970-976.

²¹ Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis. *Acc. Chem. Res.* **2004**, 37, 53-59.

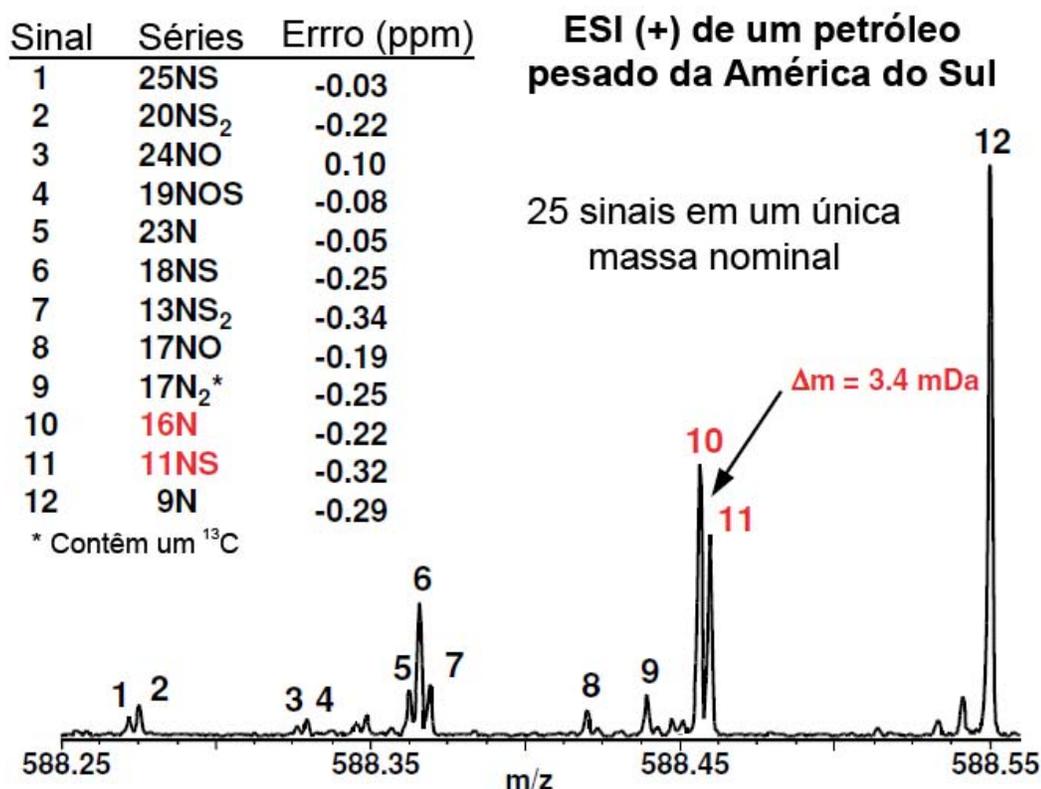


Figura 9. Expansão de um segmento de um espectro de ESI FT-ICR MS de um petróleo pesado da América do Sul. Apenas 12 dos 25 sinais identificados estão listados. Os sinais 10 e 11 denotam uma problemática comum em petroleômica, a distinção de íons cujas m/z estão separados em mDa (C_3 versus SH_4 , 0.0034 Da). Adaptado de Hughey *et al.* ^{18b} Os compostos identificados estão denotados pelo valor do DBE e pela classe, por exemplo, o composto 1 apresenta DBE 25 e pertence a classe NS.

1.4 - Petroleômica

ESI FT-ICR MS abriu as portas para análise da composição polar do petróleo, considerado a mistura orgânica de maior complexidade, constituído tipicamente por milhares ou até dezenas de milhares destes componentes. A obtenção de perfis (*fingerprints*) de diferentes petróleos e derivados com tamanha

abrangência reascendeu algumas idéias antigas, como as de Quann e Jaffe,²² que já no início da década de 1990, apontavam que a variabilidade da composição deve ser considerada para prever com maior exatidão o comportamento e a reatividade do petróleo. Assim, a técnica ESI FT-ICR MS concretizou o surgimento do termo petroleômica²³.

Petroleômica, portanto, é um termo utilizado para descrever o estudo, com maior abrangência possível, dos componentes presentes no petróleo e como estes componentes afetam as propriedades e a reatividade de um óleo específico. O objetivo principal é o de prever as propriedades e o comportamento do petróleo a partir da sua composição com finalidade de fornecer respostas para diversas questões em toda cadeia da indústria petrolífera, desde a exploração até o refino, para assegurar o controle da qualidade dos combustíveis.

1.5 - A importância dos compostos polares na cadeia da indústria petrolífera

A indústria do petróleo pode ser descrita como um grande processo, composto de exploração, produção, transporte e refino.²⁴ Todas estas atividades estão sincronizadas e a informação obtida em cada etapa é essencial para execução da posterior.

A atividade de exploração envolve a descoberta e a delimitação de reservatórios de petróleo através da perfuração de poços exploratórios.²⁵ Já atividade de produção envolve a perfuração de poços e a instalação de equipamentos para a produção, processamento, injeção, estocagem e transporte

²² Quann, R. J.; Jaffe, S. B. Building useful models of complex reaction systems in petroleum refining. *Chem. Eng. Sci.* **1996**, 51, 1615-1635.

²³ a) Rodgers, R. P.; Schaub, T. M.; Marshall, A. G. Petroleomics: MS Returns to Its Roots. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 20A-27A. b) Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Petroleomics: chemistry of the underworld. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **2008**, 105, 18090.

²⁴ Meyers, R. A.; Handbook of Petroleum Refining Processes. New York: Mc Graw Hill Co. **1986**.

²⁵ Junior Milani, A. Processo decisório na exploração e produção de petróleo. *Ver Prod online.* **2005**, 5, 1-20.

de óleo, gás e água. Esses equipamentos são agrupados em estações de produção em terra (*on shore*) ou em plataformas no mar (*off shore*).²⁵

O refino do petróleo consiste na série de beneficiamentos pelos quais passa o óleo bruto, para a obtenção de seus derivados. Esses beneficiamentos englobam etapas físicas e químicas de separação que originam as frações do petróleo. Cada fração do petróleo é ainda uma mistura de hidrocarbonetos formada por um número menor de substâncias e sua separação só é possível porque elas apresentam diferentes pontos de ebulição. Refinar petróleo é, portanto, separar as frações desejadas como gasolina, querosene, óleo diesel, nafta, gás de cozinha, entre tantas outras; além de reprocessar as demais de modo a se obter produtos de alto valor agregado. De uma forma geral em todas estas etapas a análise de compostos polares (NSO) pode ser fundamental para responder algumas questões relacionadas a essas atividades de exploração, produção e refino.

Na fase de exploração as principais perguntas estão relacionadas à origem do petróleo (lacustre e marinha),²⁶ o grau de evolução térmica do petróleo²⁷ contido em um determinado reservatório além de informações acerca de processos de alteração secundários como biodegradação.²⁸ Como a composição do petróleo é resultante de diversos fatores, o ambiente no qual o petróleo foi formado, bem como transformações de natureza térmica e microbiológica provocam alterações na composição do petróleo deixando-a ímpar. Assim o perfil desta composição, se obtida com maior abrangência, será útil para responder as referidas perguntas, ou seja, para diferenciar petróleos de distintas origens, com diferentes estágios de evolução térmica e de biodegradação. Portanto a petroleômica torna-se necessária, visto que com a altíssima resolução e exatidão

²⁶ a) Mello, M. R.; Hessel, M. H.; Biological marker and paleozoological characterization of the early marine incursion in the lacustrine sequences of the Campos Basin, Brazil (abs): *AAPG Annual Convention*, Extended abstracts **1998**. b) Didyk, B. M.; Simoneit, B. R. T.; Brassell, S. C.; Organic geochemical indicators of environmental conditions of sedimentation. *Nature* **1978**, 272, 216-222.

²⁷ Mackenzie, A. S.; Ouirke, J. M. E.; Maxwell, J. R.; Vandembroucke, M.; Durand, B. Molecular parameters of maturation. *Geochim Cosmo. Acta* **1980**, 44, 1709-1721.

²⁸ Bailey, N. J. L.; Jobson, A. M.; Rogers, M. A. Bacterial degradation of crude oil: comparison of field and experimental data. *Chem. Geol.* **1973**, 11, 203-221.

intrínseca da técnica, tem-se a possibilidade de obter a caracterização de milhares de compostos polares que poderá responder as referidas questões. A produção que lida com problemas de perfuração de poços, processamento e estocagem enfrenta também como problemática mais séria a formação de depósitos e emulsões em que a presença dos ácidos naftênicos fazem parte.²⁹ Em relação a estes problemas uma rápida caracterização por ESI FT-ICR MS poderá identificar estes compostos e permitir a utilização de métodos de remediação pontuais, evitando, por exemplo, a formação de incrustações de tubulações e, conseqüentemente, derrame de petróleo.

Já no refino, a atividade na cadeia petrolífera interessada em agregar valor ao petróleo, tem como questão principal, verificar quais compostos são resistentes a processos como o hidrotreatamento, um processo catalítico que remove compostos heteroatômicos, como os nitrogenados. Como ESI analisa seletivamente tais compostos, a petroleômica por ESI FT-ICR MS³⁰ poderá apresentar essa informação com um grande detalhamento.

Essas são apenas algumas perguntas existentes ao longo da cadeia petrolífera que podem ser respondidas analisando a composição do petróleo com maior abrangência possível. Nos capítulos subsequentes serão abordados o uso desta recente metodologia, com finalidade de aplicá-la como resposta para algumas das questões mencionadas anteriormente.

1.6 - Objetivos gerais e específicos

O principal objetivo deste estudo foi o caracterizar de forma abrangente por espectrometria de massas, petróleos e seus derivados empregando a técnica de ionização por *electrospray* acoplada com um analisador de altíssima resolução e exatidão, o FT-ICR MS, com finalidade única de avaliar a composição dos

²⁹ Mapolelo, M. M.; Stanford, L. A.; Rodgers, R. P.; Yen, A. T.; Debord, J. D.; Asomaning, S.; Marshall, A. G.; Chemical Speciation of Calcium and Sodium Naphthenate Deposits by Electrospray Ionization FT-ICR Mass Spectrometry. *Energy Fuels*. **2009**, 23, 349–355.

³⁰ Klein, G. C.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. Identification of hydrotreatment-resistant heteroatomic species in a crude oil distillation cut by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Fuels* **2006**, 80,2071-2080.

constituintes polares destas misturas. Esta composição será utilizada então com o intuito de fornecer bases para o entendimento de questões que persistem ao longo da cadeia petrolífera, que constituem os objetivos específicos deste trabalho:

- Avaliar a composição de petróleos com distintos graus de evolução térmica com a finalidade de investigar os efeitos desta na composição polar do petróleo, bem como utilizar estes efeitos para buscar novos indicadores moleculares para diferenciar petróleos conforme o seu estágio de evolução térmica.
- Avaliar o perfil dos compostos polares em amostras de diesel oriundas de processos de refino como: adsorção, hidrotreatamento e oxitreatamento; monitorando a mudança do perfil dos compostos polares frente a tais processos e verificando que tipos de compostos são resistentes e quais são removidos pelos processos mencionados.
- Caracterizar destilados de resíduos pesados de petróleo provenientes de um novo processo de destilação aplicado a petróleo, o processo de destilação molecular. O intuito é caracterizar frações de petróleo as quais apresentam elevadas proporções de compostos polares, cuja análise não seria possível, sem tratamentos prévios, utilizando as técnicas convencionais como CG-EM.

Capítulo II

“Petroleômica: instrumentação e ferramentas gráficas”

Capítulo II - “Petroleômica: Instrumentação e Ferramentas gráficas”

2.1- Instrumentação

2.1.1- Ionização por *Eletrospray*

Na ionização por *eletrospray* (ESI), moléculas de baixo ou alto peso molecular, alta polaridade e complexidade estrutural são facilmente ionizadas e analisadas por espectrometria de massas. Nesta técnica³¹ as espécies do analito são ionizadas em solução e transferidas para a fase gasosa como entidades isoladas, geralmente na forma de moléculas protonadas ou cátions (modo positivo), ou ainda de moléculas desprotonadas ou ânions (modo negativo). A **Figura 10** retrata um esquema típico de uma fonte de ESI.

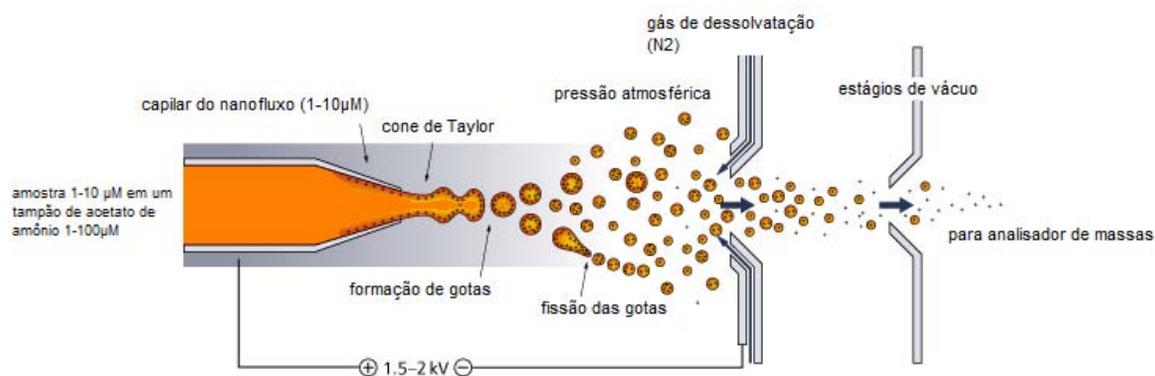


Figura 10. Ilustração esquemática de uma fonte de ionização por "*Electrospray*".³¹

ESI é produzido aplicando um campo elétrico forte, sob pressão atmosférica, ao líquido que passa pelo capilar em um fluxo baixo ($1-10 \mu\text{Lmin}^{-1}$). O campo elétrico é obtido pela diferença de potencial aplicada (1 - 4 kv) entre o capilar e o contra-eletródo, separado por 0,3 – 2 cm, produzindo um campo

³¹ Cole, R. B., Some tenets pertaining to electrospray ionization mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **2000**, 35, 7, 763-772.

elétrico na ordem de 10^6 Vm^{-1} . Este campo induz o acúmulo de cargas na superfície do líquido ao final do capilar, onde serão formadas gotas altamente carregadas. Um gás injetado coaxialmente permite a dispersão das mesmas, formando o *spray* em um espaço limitado. Essas gotas atravessam uma corrente de gás quente (gás de dessolvatação), sendo o mais comum o nitrogênio, ou passam por um capilar aquecido para remover as últimas moléculas de solvente.³²

O solvente evapora e o volume das gotas é reduzido,³³ provocando um aumento na repulsão entre os íons de mesma carga, formando assim, gotas carregadas com apenas um íon (modelo CRM – *Charged Residue Model*) ou os íons são “ejetados” das gotas para fase gasosa (modelo IEM – *Ion Evaporation Model*).

As cargas dos íons gerados por ESI não reflete o estado de cargas dos compostos em solução, e sim o resultado do acúmulo de cargas nas gotas e da modificação de cargas pelo processo eletroquímico que ocorre no capilar. Isto foi claramente demonstrado por experimentos reportados por Fenselau *et. al.*³⁴ Eles demonstraram que os íons negativos da mioglobina poderiam ser observados em pH 3, enquanto que os cálculos apontavam que somente 1 molécula por 3500 poderia possuir uma carga negativa na solução original neste pH. Estes resultados demonstram o processo de acúmulo de cargas nas gotas sob influência do campo elétrico. Entretanto, a extração das cargas negativas é possível se, no mesmo tempo, o número de cargas positivo forem iguais ao número de cargas negativas.

³² Kebarle, P., A brief overview of the present status of the mechanisms involved in electrospray mass spectrometry. *J. Mass Spectrom.* **2000**, 35, 7, 804-817.

³³ Kebarle, P.; Tang, L., From Ions in Solution to Ions in the Gas-Phase - the Mechanism of Electrospray Mass- Spectrometry. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 22, A972-A986.

³⁴ Kelly, M.A.; Vestling, M.M.; Fenselau, C.; Smith, P.B., Assessment of metals in reconstituted metallotioneins by electrospray mass spectrometry *Org. Mass Spectrom.*, **1992**, 27, 1143.

2.1.2 - Espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS).

O desenvolvimento do FT-ICR MS no início da década de 1970¹⁶ tornou possível a obtenção de espectros com ultra-alta resolução (poder de resolução $m/\Delta m_{50\%} > 100\ 000$) em poucos segundos. A determinação das m/z (relação massa-sobre-carga) no analisador de ICR, com tal resolução deve-se ao movimento ciclotrônico de íons.³⁵ Esse movimento é devido ao deslocamento de um íon presente em um campo magnético uniforme, \mathbf{B} ; no qual estará sujeito a uma força dada pela Eq. 1,

$$F = qv \times B \quad \text{Eq. 1}$$

onde q e v são a carga do íon e a velocidade, respectivamente. O campo magnético faz com que os íons tenham uma trajetória circular com raio (r); ou seja, um movimento ciclotrônico. A equação 2 mostra uma relação inversa entre o raio da trajetória circular de um íon e o campo magnético, indicando que campos magnéticos altos criam trajetórias iônicas com raios pequenos.

$$r = mv/qB \quad \text{Eq.2}$$

Nesta equação m e r correspondem à massa e o raio da trajetória do íon respectivamente. Já a equação 3, celebrada como a equação ciclotrônica, a frequência ciclotrônica é denotada por ω_c , e descrita como:

$$\omega_c = qB/m \quad \text{Eq. 3}$$

³⁵ Marshall, A. G.; Hendrickson, C. L.; Jackson, G. S., Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A primer. *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, 17, 1, 1-35.

Uma notável característica da Eq.3 é que todos os íons com mesma relação massa-sobre-carga (m/q) terão a mesma frequência ciclotrônica independente de suas velocidades.

A ultra-alta resolução é devido, portanto, a quantidade de voltas que um determinado íon percorre ao ser excitado na presença de um campo magnético. Por exemplo, um íon de 100 Da percorre a distância de ~30 Km durante um período de observação de 1 s em uma cela de ICR com um magneto de 3 T (30.000 Gauss). Além disso, das Eqs 2 e 3 pode-se concluir que quanto maior o campo magnético, menor será o raio ciclotrônico de um íon e maior será sua frequência ciclotrônica, portanto, maior será o poder de resolução.³⁵

A **Figura 11** retrata, resumidamente, a sequência de passos para aquisição de um espectro no analisador de ICR. Os íons gerados por uma fonte de ionização como a ESI são aprisionados na cela de ICR. Neste momento, devido à ação do campo magnético uniforme, cada íon começa a se movimentar em uma determinada posição. Contudo, o sinal do ICR é detectável apenas se os íons apresentarem um movimento sincronizado (em fase). Com intuito de obter essa sincronia, aplica-se um campo elétrico (r.f) espacialmente uniforme de magnitude igual da frequência ciclotrônica tornando o movimento dos íons espacialmente coerente e detectável. O sinal de ICR (domínio de tempo) é resultante, portanto, da corrente oriunda da indução (detecção) de uma imagem oscilante de uma carga ao se aproximar aos dois eletrodos condutores opostos paralelamente. O espectro em domínio de frequência é obtido pela transformada de Fourier de um sinal de ICR digitalizado no domínio de tempo, em seguida, após uma simples manipulação matemática, este é transformado em domínio de m/z .

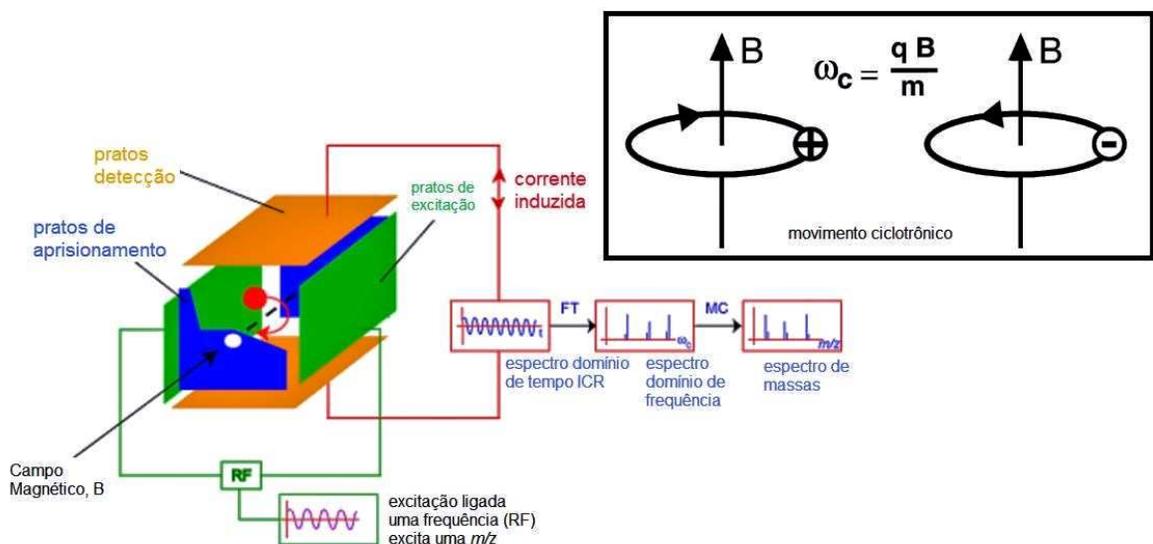


Figura 11. Exemplificação do funcionamento de uma cela de ICR.

2.2 - Análise de dados em petroleômica

A análise de petróleo empregando ESI FT-ICR MS descreve a complexidade composicional desta matriz, haja vista a identificação de milhares de íons. Contudo a atribuição de fórmulas moleculares para os íons identificados nestes complexos espectros de massas depende, também, da identificação de repetições no espectro, e não somente da altíssima exatidão. O motivo deve-se ao aumento do número de possíveis fórmulas elementares com aumento da massa, desse modo, para íons com massa maior que ~ 300 Da há diversas possibilidades de fórmulas moleculares.³⁶

A **Figura 12** retrata dois segmentos de um espectro de ESI FT-ICR MS expandido para abordar os dois tipos clássicos de repetições em espectros de massa de petróleo. Na expansão inferior, famílias de sinais são separadas por múltiplos de 14.01565 Da (massa das unidades CH₂). Estas espécies devem, portanto, ser íons de uma mesma *classe* (mesmo número de heteroátomo N_n, S_s,

³⁶ Rodgers, R. P.; Blumer, E. N.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G. Stable Isotope Incorporation Triples the Upper Mass Limit for Determination of Elemental Composition by Accurate Mass Measurement. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **2000**, 11, 835-840.

O_o) e mesmo *tipo* (mesmo número de anéis mais duplas ligações, mas com diferentes números de grupos –CH₂). Na expansão superior, encontram-se séries de sinais separados por múltiplos de 2.01565 Da (massa de dois hidrogênios). Estas espécies são, portanto íons com mesma *classe* e número de carbono, mas de diferentes *tipos* (diferentes números de anéis mais duplas ligações). Os *tipos* de compostos são retratados pelo valor do DBE (do inglês *Double Bond Equivalent*, número de anéis mais número de duplas ligações). O DBE é calculado conforme a **Eq. 4**:

$$\text{DBE} = c - (h/2) + n/2 + 1 \quad \text{Eq. 4}$$

na qual *c* é o número de carbonos, *h* é o número de hidrogênios e *n* é o número de nitrogênios. Por exemplo, o carbazol, de fórmula molecular C₁₂H₉N, apresenta DBE igual a 9. Desse modo esta molécula é classificada como pertencente da *classe* N com DBE 9 e com 12 átomos de carbono.

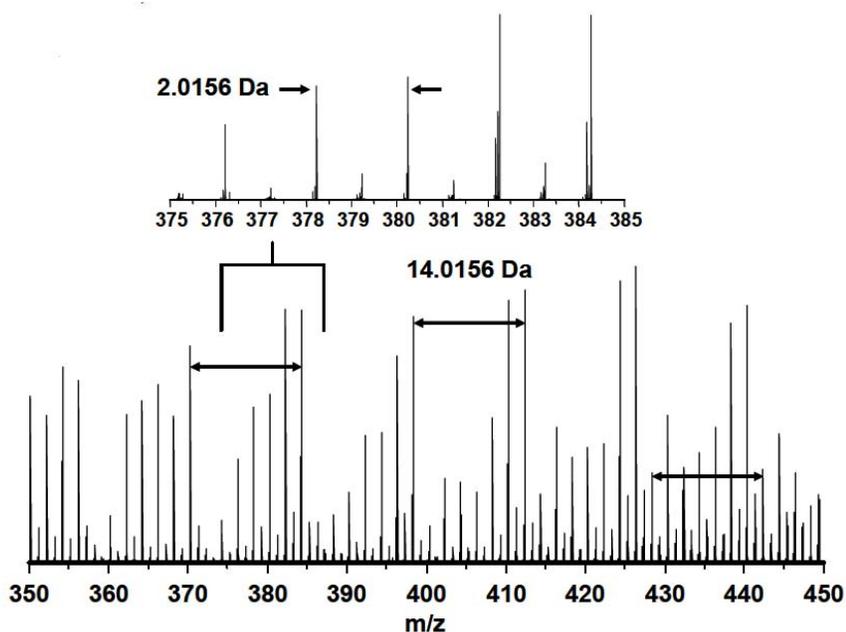


Figura 12. Duas expansão de um espectro de ESI(-) FT-ICR MS de petróleo. Na expansão inferior as séries de sinais estão espaçadas em 14.01565 Da. Na expansão superior ilustra os espaçamentos dos sinais em 2.01565 Da.³⁶

A importância destes dois tipos de espaçamentos³⁶ é que uma vez identificados uma pequena quantidade de compostos, o perfil da distribuição identificado pode ser estendido às demais massas. Isso possibilita uma atribuição confiável para íons cujas massas são elevadas para permitir uma única atribuição baseada apenas na medida de massa de um íon. Desse modo, é possível atribuir fórmulas moleculares para íons de valores de m/z elevados, com confiança, pela extrapolação a partir dos membros de uma série atribuída apenas de íons com valores baixos de m/z .

Para facilitar a compreensão, normalmente, os dados existentes nas extensas tabelas com mais de 1500 compostos atribuídos são dispostos na forma de histogramas que retratam a percentagem relativa das classes de compostos identificados e, também, a intensidade relativa dos *tipos* de compostos dentro de uma classe, classificados agora em relação ao valor de DBE (**Figura 13**).³⁷

³⁷ a) Qian, K.; Rodgers, R. P.; Hendrickson, C. L.; Emmett, M. R.; Marshall, A. G., Reading Chemical Fine Print: Resolution and Identification of 3000 Nitrogen-Containing Aromatic Compounds from a Single Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrum of Heavy Petroleum Crude Oil. *Energy Fuels* **2001**, 15, 492-498. b) Qian, K.; Robbins, W. K.; Hughey, C. A.; Cooper, H. J.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G., Resolution and Identification of 3000 Crude Acids in Heavy Petroleum by Negative-Ion Microelectrospray High Field Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2001**, 15, 1505-1511.

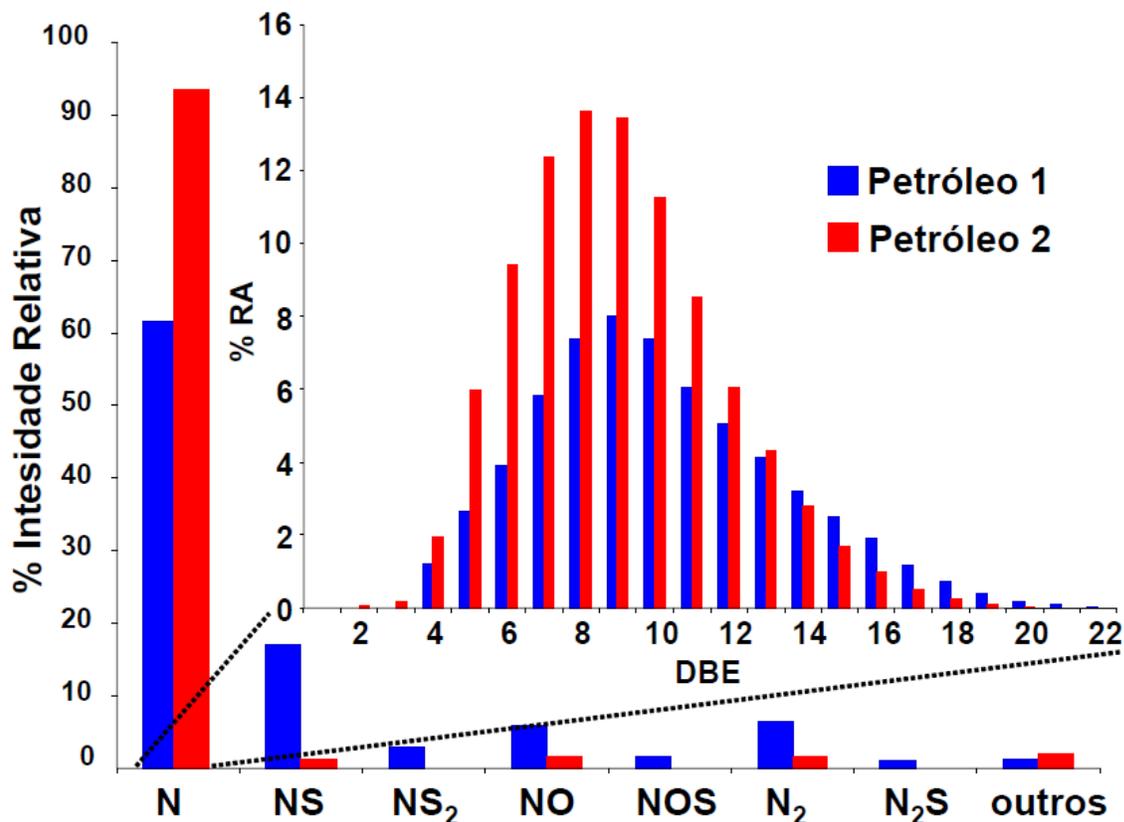


Figura 13. Histograma mostrando as classes identificadas em duas diferentes amostras de petróleo. Nota-se também a distribuição dos compostos em relação ao DBE para a classe N.³⁷

Histogramas, além de serem úteis para representar a intensidade relativa das classes e dos tipos de compostos identificados por uma análise de ESI FT-ICR MS, são úteis também para representar a intensidade da distribuição de carbonos para uma determinada classe e tipo de compostos como ilustrados na **Figura 14**. A atribuição de fórmulas estruturais é apenas sugerida de forma ilustrativa, pois são possíveis várias combinações para uma mesma fórmula molecular.³⁷

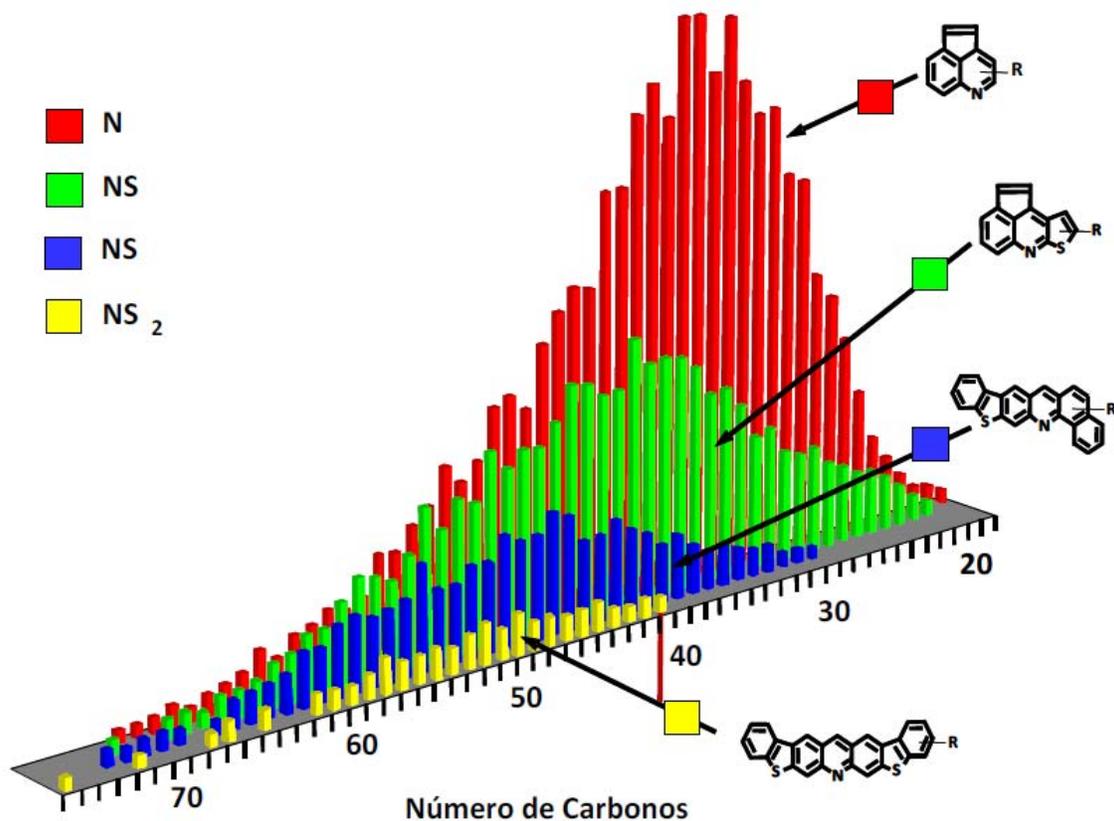


Figura 14. Distribuição do número de carbono para quatro classes de compostos identificados em uma amostra de petróleo por ESI FT-ICR MS.³⁷

2.2.1 - Gráficos clássicos em petroleômica

A ultra-alta resolução e exatidão fornecida pelo FT-ICR MS permite a atribuição da composição elementar dos milhares de compostos encontrados em amostras complexas como o petróleo. Como já discutido, a composição elementar possibilita agrupar os milhares de componentes identificados em *classes* (classificação em relação ao número de N, S e O), *tipo* (número de anéis mais duplas ligações) e o grau de alquilação (ou seja, o número de unidades $-CH_2$ para compostos de uma determinada classe e tipo). A questão remanescente é como agrupar e exibir a composição para melhor ilustrar as diferenças entre amostras de petróleo. Com a finalidade de sumarizar, visualizar e interpretar os dados de petroleômica, alguns gráficos são comumente utilizados, como o gráfico de

Kendrick³⁸, diagrama de van Krevelen³⁹ e diagramas retratando o número de carbono *versus* DBE.

No gráfico de Kendrick, a massa nominal de Kendrick (KNM do inglês *Kendrick Mass Nominal*) é calculada convertendo a massa dos grupos -CH₂ a qual é 14,01565 para 14,00000 (Eq. 5).³⁸

$$\text{Massa de Kendrick} = \text{Massa IUPAC} \times (14,0000/14,01565) \quad \text{Eq. 5}$$

Deste modo, os defeitos de massa das unidades de repetição (CH₂) são anulados e as séries homólogas (compostos contendo mesmo número de heteroátomos e números de anéis mais ligações duplas – DBE – mas com diferentes números de unidades de CH₂) terão o mesmo defeito de massa de Kendrick (KMD do inglês *Kendrick Mass Defect*) (Eq. 6) e, como ilustrado na **Figura 15** ficarão todos agrupados em uma linha.

$$\text{Defeito de Massa de Kendrick} = (\text{Massa nominal de Kendrick} - \text{Massa exata de Kendrick}) \quad \text{Eq. 6}$$

Insaturações (valores diferentes de DBE) aumentarão o defeito de Kendrick em 0,01340 Da (KMD para dois átomos de H), portanto, os elementos de uma mesma classe que apresentam valores diferentes de DBE cairão em linhas paralelas características separadas por 0,01340 KMD sendo que quanto maior o DBE e mais alta será a posição da linha no eixo das ordenadas. O gráfico de Kendrick fornece desse modo a distribuição em massa de determinadas classes

³⁸ a) Kendrick, E., A Mass Scale Based on CH₂ = 14.0000 for High Resolution Mass Spectrometry of Organic Compounds. *Anal. Chem.* **1963**, 35, 2146-2154. b) Hughey, C. A.; Hendrickson, C. L.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; Qian, K. N., Kendrick mass defect spectrum: A compact visual analysis for ultrahigh-resolution broadband mass spectra. *Anal. Chem.* **2001**, 73, 1, 4676-4681.

³⁹ a) van Krevelen, D. W., Graphical-Statistical Method for the Study of Structure and Reaction Processes of Coal. *Fuel* **1950**, 29, 269-284. b) Kim, S.; Kramer, R. W.; Hatcher, P. G., Graphical method for analysis of ultrahigh-resolution broadband mass spectra of natural organic matter, the van Krevelen diagram. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 20, 5336-5344.

de compostos em função do nível de insaturação. A **Figura 15** retrata um gráfico típico de Kendrick utilizado em petroleômica.⁴⁰

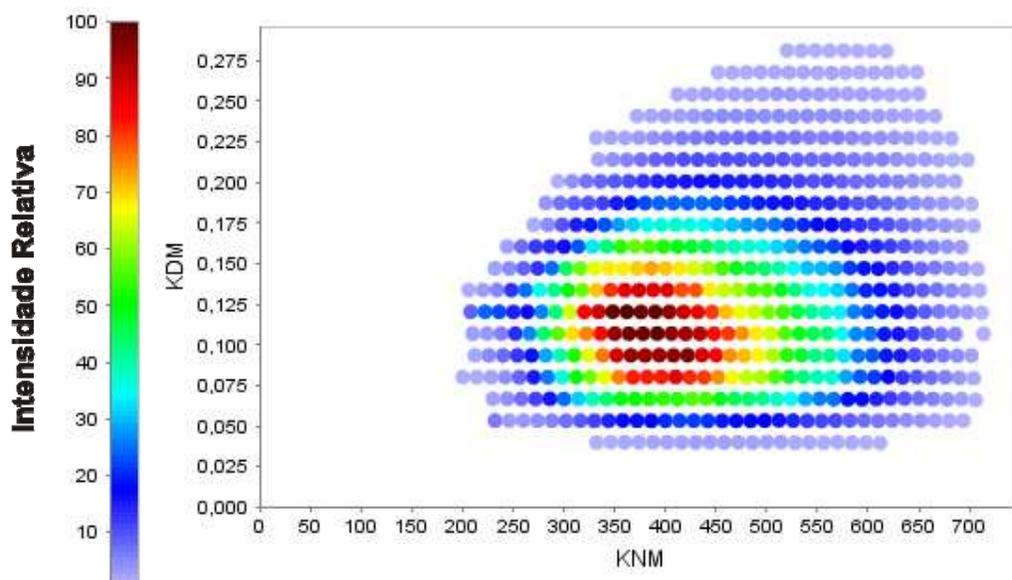


Figura 15. Gráfico de Kendrick para classe N dos constituintes polares obtidos a partir dos dados de ESI(+) FT-ICR MS de uma amostra de petróleo.⁴⁰

Nos diagramas de van Krevelen³⁹ 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 (**Figura 16**). A razão H/C separa compostos de acordo com o grau de insaturação dos mesmos. Já a razão O/C ou N/C separa os mesmos em relação ao conteúdo de O ou N nos compostos. Este gráfico fornece, portanto, uma comparação visual das classes em função do tipo de heteroátomo e insaturação e é um gráfico clássico utilizado pelos geoquímicos no processamento de dados de petróleo.⁴¹

⁴⁰ Corilo, Y. E.; Vaz, B. G.; Simas, R. C.; Lopes Nascimento, H. D.; Klitzke, C. F.; Pereira, R. C. L.; Bastos, W. L.; Santos Neto, E. V.; Rodgers, R. P.; Eberlin, M. N. Petroleomics by EASI(±) FT-ICR MS. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 3990-3996.

⁴¹ Kim, S.; Kramer, R. W.; Hatcher, P. G. Graphical Method for Analysis of Ultrahigh-Resolution Broadband Mass Spectra of Natural Organic Matter, the van Krevelen Diagram. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 5336-5344.

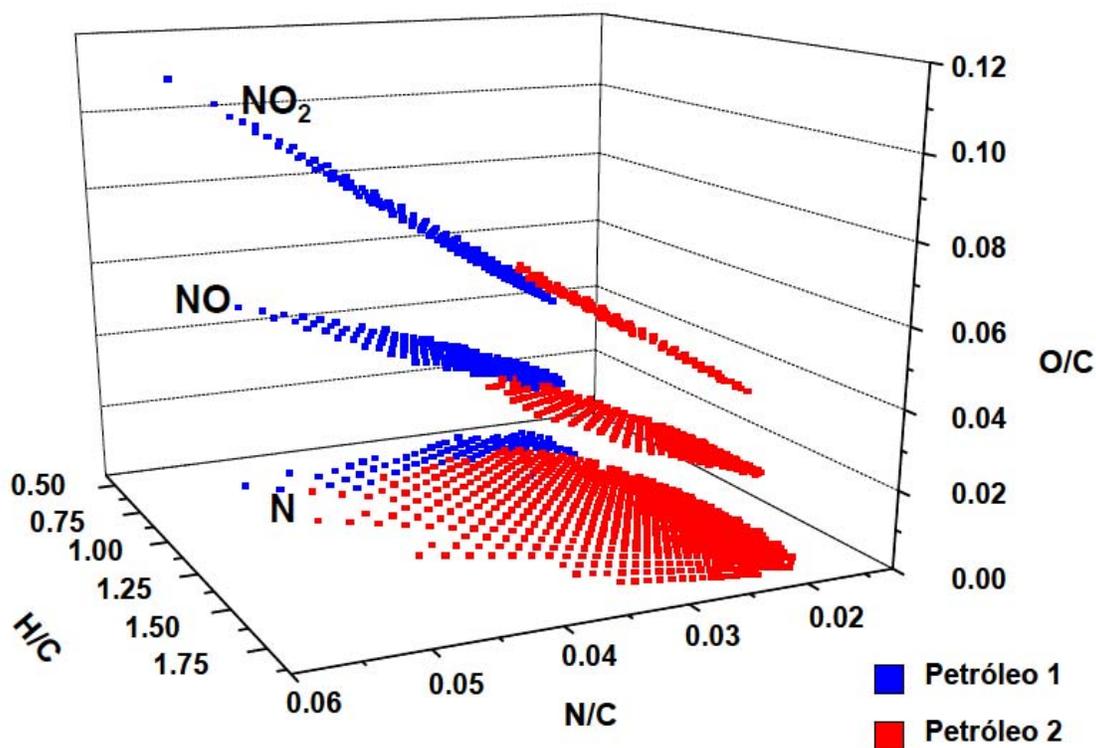


Figura 16. Comparação entre duas amostra de petróleo por ESI(+). Relação H/C, N/C e O/C para as classes N, NO e NO₂.⁴¹

Os diagramas de número de carbono *versus* DBE³⁷ sumarizam os componentes de um determinado DBE em função do grau de alquilação. Assim cada ponto neste gráfico corresponde a uma fórmula molecular atribuída a partir do sinal de um dos milhares de íons de um espectro de ESI FT-ICR MS. 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** retrata um diagrama típico do número de carbono *versus* DBE para uma amostra de diesel.

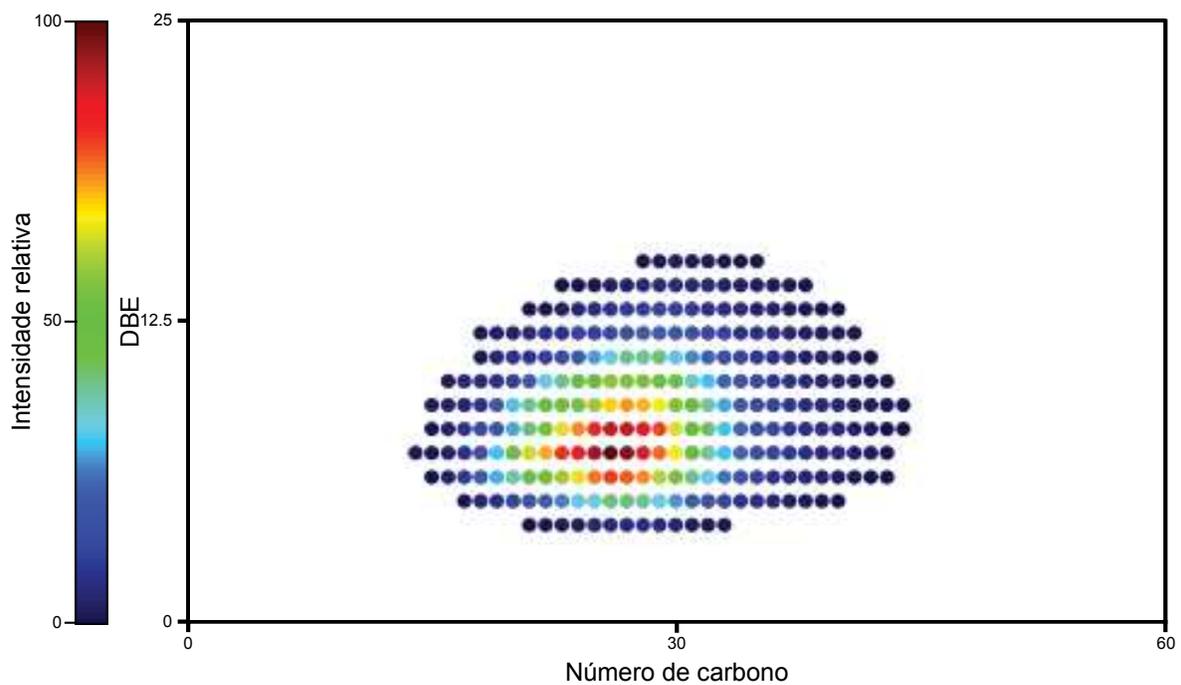


Figura 17. Gráficos de número de carbono vs. DBE de uma amostra de Diesel por ESI(+) FT-ICR MS.

Capítulo III

**“Avaliação da evolução
térmica por FT-ICR MS”**

Capítulo III - Avaliação da evolução térmica por FT-ICR MS

3.1- Introdução

A formação de uma acumulação de petróleo em uma bacia sedimentar requer a associação favorável de uma série de fatores: ^{1,2}

- (a) a existência de rochas ricas em matéria orgânica, denominadas de rochas geradoras;
- (b) as rochas geradoras devem ser submetidas às condições adequadas (tempo e maturidade térmica) para a geração do petróleo;
- (c) a existência de rochas com porosidade e permeabilidade necessárias ao armazenamento e a produção do petróleo, denominada de rochas reservatório;
- (d) a presença de rochas carreadora, falhas e fraturas para migração do petróleo da rocha geradora até a rocha reservatório;
- (e) a existência de uma rocha impermeável que retenha o petróleo, denominada de rocha selante ou capeadora;
- (f) um arranjo geométrico das rochas reservatório e selante (trapas) que favoreça a acumulação de um volume significativo de petróleo, cuja formação tenha sido síncrona ou anterior à principal fase de expulsão de petróleo das rochas geradoras.

Uma acumulação comercial de petróleo é o resultado de uma associação adequada destes fatores no tempo e no espaço. E a ausência de algum desses fatores inviabiliza a formação de uma jazida petrolífera.

Dentre os fatores mencionados o principal é a conversão da matéria orgânica em petróleo. Para gerar petróleo, uma rocha geradora deve possuir matéria orgânica em quantidade e qualidade adequada, uma vez que ao ser submetida ao estágio de evolução térmica adequada ocorre a formação do petróleo em grande quantidade e qualidade.⁴²

⁴² Durand, B.; Alpern, B.; Pittion, J. L.; Pradier, B. In Thermal history of sedimentary basins: Methods and case histories; Naeser, N. D., McCulloh, T. H., Eds.; **1989**, pp 441-471.

3.1.1 - Evolução térmica

A evolução térmica⁴³ representa a extensão de reações governadas pelo aquecimento e pressão que convertem a matéria orgânica sedimentada (querogênio) em petróleo. O querogênio (matéria orgânica particulada insolúvel em solventes orgânicos) pode ser convertido em óleo e gás sob condições crescentes de soterramento e temperatura. Essas condições favorecem o craqueamento térmico do querogênio formando grande quantidade de parafinas e outros compostos orgânicos (aromáticos, resinas e asfaltenos) que em condições drásticas podem alcançar a formação de condensado e gás. Óleos mais evoluídos possuem maiores quantidades de parafinas em relação aos aromáticos e aos compostos polares contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio.

Resumidamente, a evolução térmica é uma medida do grau que rochas geradoras contendo matéria orgânica foram aquecidas ao longo do tempo geológico. Essas medidas provêm uma aproximação da história de aquecimento da bacia sedimentar, conhecimento este, essencial para entender quando uma rocha geradora tornou matura suficiente para gerar e expelir óleo e gás. Além disso, este conhecimento permite estimar a qualidade de acúmulos petróleo e seus tipos de fases nas partes mais profundas de uma seção geológica ou em zonas não perfuradas de uma bacia sedimentar.⁴⁴

3.1.2 - Parâmetros convencionais de evolução térmica

Devido à necessidade de descrever a evolução térmica da matéria orgânica sedimentar, geoquímicos orgânicos desenvolveram diversos parâmetros químicos, óticos e moleculares para definir o de grau evolução térmica da matéria orgânica

⁴³ Burnham, A. K. and Braun, R. L. Development of a detailed model of petroleum formation, destruction and expulsion from lacustrine and marine source rocks. In *Advances in Organic Geochemistry*, eds B. Durand and F. Be`har. *Org. Geochem.* **1990**, 16, 27-39.

⁴⁴ Braun, R. L. and Burnham, A. K. Mathematical model of oil generation, degradation and expulsion. *Energy Fuels* **1990**, 4, 32-146.

de uma rocha geradora.⁴⁵ Os métodos geoquímicos convencionais incluem principalmente a pirólise Rock-Eval⁴⁶ e a medida da reflectância da vitrinita (%Ro),⁴⁷ além de outras técnicas de petrografia orgânica.

A pirólise Rock-Eval⁴⁶ consiste na simulação, em laboratório, do processo natural de evolução térmica da matéria orgânica. O processo envolve temperaturas experimentais maiores do que as normalmente registradas em sub-superfície, possibilitando assim, que as reações termoquímicas ocorram em curto espaço de tempo. Normalmente em um pirolisador, três porções de gases são registradas através de picos (**Figura 18**). O primeiro deles (S₁) é relacionado aos hidrocarbonetos presentes nos sedimentos e que poderiam ser extraídos normalmente por solventes orgânicos; o segundo pico (S₂) é a medida do potencial gerador de hidrocarbonetos (mede-se através deste a mais alta temperatura em que ocorre a produção máxima de hidrocarbonetos obtidos pela pirólise – *Tmax*); o terceiro pico (S₃) corresponde ao dióxido de carbono liberado durante a pirólise do querogênio. A *Tmax* depende do tipo de matéria orgânica e aumenta com o avanço do estágio de evolução térmica. Geralmente, o intervalo de temperatura entre 400 e 440° C corresponde à zona imatura. A zona da geração de hidrocarbonetos líquidos, em quantidades significativas, é caracterizada por temperaturas situadas entre 440 e 470° C. Temperaturas superiores a 470° C representam a zona propícia à geração de gás seco (zona senil).

⁴⁵ Espitalié, J.; Laporte, J. L.; Madec, M.; Marquis, F.; Leplat, P.; Paulet, J.; Boutefeu, A., Méthode rapide de caractérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolière et de leur degré d'évolution. *Rev. Inst. Fr. Pét.* **1977**, 32, 23-42.

⁴⁶ a) Peters, K. E. Guidelines for evaluating petroleum source rock using programmed pyrolysis. *AAPG Bulletin*, **1986**, 70, 318–29. b) Cook, A. C. and Sherwood, N. R. Classification of oil shales, coals and other organic-rich rocks. *Org. Geochem.*, **1991**, 17, 211–22. c) Peters, K. E. Rock-Eval pyrolysis. In: *Encyclopedia of Geochemistry* (C. P. Marshall and R. W. Fairbridge, eds.), Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, **1999**, 551–5.

⁴⁷ a) Bostick, N. H. and Alpern, B. Principles of sampling, preparation and constituent selection for microphotometry in measurement of maturation of sedimentary organic matter. *J. Micro.*, **1977**, 109, 41–7. b) Bostick, N. H. Microscopic measurement of the level of catagenesis of solid organic matter in sedimentary rocks to aid exploration for petroleum and to determine former burial temperatures – a review. In: *Aspects of Diagenesis* (P. A. Schdler and P. R. Schulger, eds.), Society for Sedimentary Geology, Houston, TX, **1979**, 17–43.

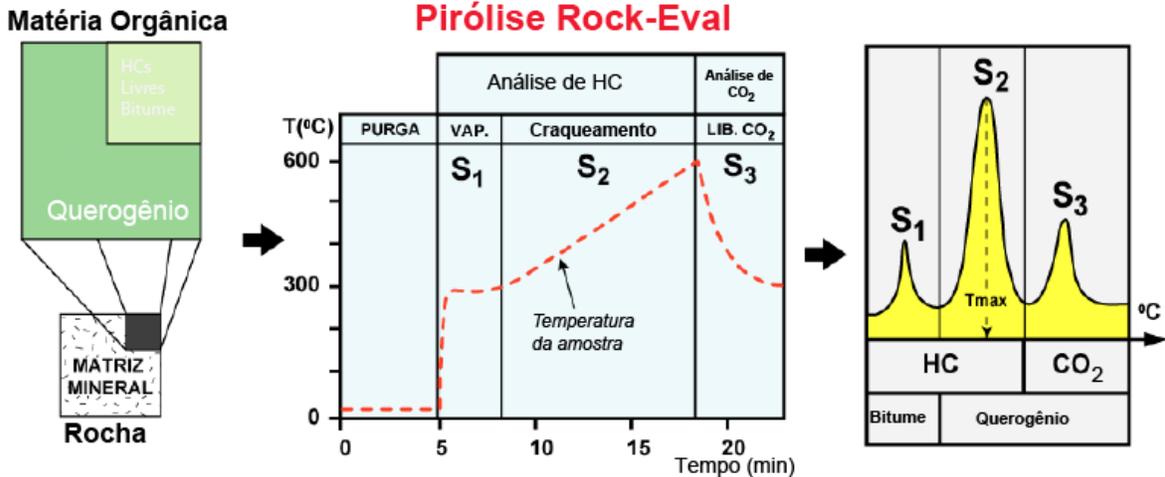


Figura 18. Método da pirólise Rock-Eval - simulação do processo natural de evolução térmica da matéria orgânica.^{46c}

A reflectância de vitrinita ($\% R_o$)⁴⁷ é uma técnica desenvolvida originalmente para o estudo de carvões e consiste na determinação do poder refletor das partículas de vitrinita (parte dos tecidos de plantas superiores) presentes no querogênio. O estresse térmico torna a vitrinita mais aromatizada e reflectiva. O aumento da reflectância da vitrinita continua através da geração de óleo devido a uma série de reações de aromatização irreversíveis e complexas que ocorrem independentemente da composição da rocha geradora. Os cicloalcanos presentes na vitrinita tornam-se aromáticos⁴⁸ por exposição ao aquecimento. Esta conversão é similar a aromatização do ciclohexano ao benzeno (**Figura 19**).⁴⁹ Anéis aromáticos são mais planares que seus precursores e tendem se alinharem uns em relação aos outros. Esse alinhamento implica em uma maior reflectância da vitrinita visto que sua estrutura fica mais organizada durante a evolução térmica. O ponto final da aromatização é a formação de grafite, onde essencialmente todos os carbonos estão alinhados em folhas poliaromáticas.

⁴⁸ Abbot, G.D.; Lewis, C.A.; Maxwell, J.R.; Laboratory models for aromatization and isomerization of hydrocarbons in sedimentary basins. *Nature*, **1985**, 318, 651-653.

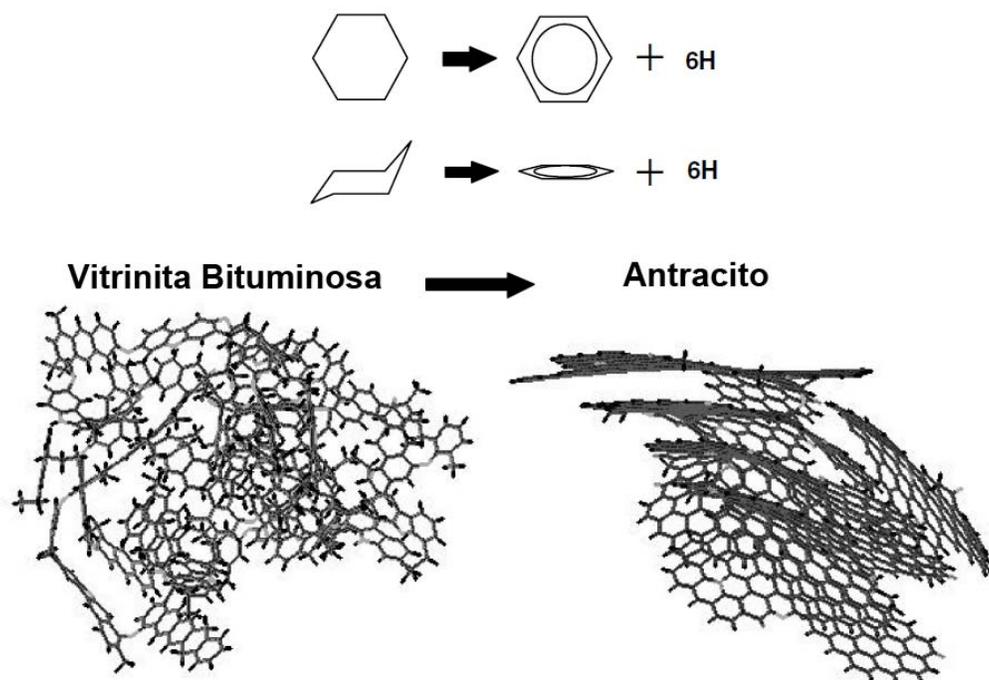
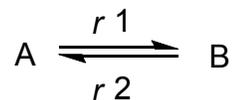


Figura 19. Reação de aromatização do ciclohexano ao benzeno (topo). Transformação das estruturas cíclicas da vitrinita em estruturas poliaromáticas durante a evolução térmica.⁴⁹

No entanto, os parâmetros mencionados anteriormente, não podem ser aplicados a óleos. Para estes, o uso de parâmetros moleculares baseados em razões e distribuições de biomarcadores específicos em óleos ou nos extratos de rochas geradoras são necessários para determinação do estágio de evolução térmica.⁵⁰ Normalmente estes parâmetros moleculares são baseados na medida de concentrações de estereoisômeros que convergem entre si durante uma reação térmica, como ilustrado na equação química a seguir:^{50b}

⁴⁹ Faulon, J. L., Carlson, G. A. and Hatcher, P. G. Statistical model for bituminous coal: a three-dimensional evaluation of structural and physical properties based on computer-generated structures. *Energy Fuels*, **1993**, 7, 1062–72.

⁵⁰ a) Mackenzie, A.S.; Lamb, N.A.; Maxwell, J.R. Steroid hydrocarbons and the thermal history of sediment. *Nature* **1982**, 295, 223-226. b) Farrimond, P.; Taylor, T.; Telnaes, N.; Biomarker maturity parameters: the role of generation and thermal degradation. *Org. Geochem.* **1998**, 29, 1181-1197.



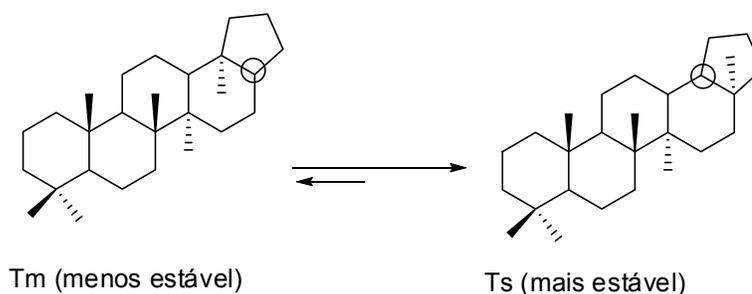
Presumindo que um dos estereoisômeros seja mais estável termicamente, a evolução térmica pode ser expressa pela extensão desta reação de isomerização, retratada pela razão da concentração de B em relação a soma da concentração de A e B. A razão $B/(A + B)$ varia de 0 a 1 (ou 0 a 100%) com aumento da evolução térmica. Esta razão, portanto, envolve medidas do aumento relativo do isômero mais estável termicamente em relação ao de menor estabilidade.⁵¹ Para se obter uma razão confiável alguns requisitos devem ser contabilizados:²

- A reação de A para B deve ser irreversível, ou a constante de velocidade da reação, r_1 , deve ser muito maior do que a constante da reação reversível, r_2 .
- A concentração inicial de B deve ser zero, enquanto que a concentração de A deve ser facilmente medida em todas as amostras.
- A deve ser transformado em B apenas pelo efeito térmico.
- B deve ser termicamente estável e formado apenas a partir de A.
- A conversão de A em B deve ocorrer em toda a faixa de geração do óleo.

Um parâmetro molecular muito utilizado é a razão $T_s/(T_s + T_m)$ ⁵² Este parâmetro é baseado na isomerização do C27 17 α -trisorhopano (T_m ou 17 α -22,29,30-trisorhopano) que é menos estável que o C27 18 α -trisorhopano II (T_s ou 18 α -22,29,30-trisorhopano) (Erro! Fonte de referência não encontrada.). Assim, com o aumento do estresse térmico a concentração de T_m diminui em relação ao T_s , no qual apresenta configuração mais estável. Esta razão é mais confiável como indicador de evolução térmica quando avalia óleos de mesma origem a partir de geradoras com fácies orgânicas similares.

⁵¹ ten Haven, H. L., Applications and limitations of Mango's light hydrocarbon parameters in petroleum correlation studies. *Org. Geochem.* **1996**, 24, 957– 976.

⁵² Hunt, J.M., Petroleum Geochemistry and Geology. **1996**, 2nd Edition. W.H. Freeman and Company, New York



Esquema 1. Estruturas do 17 α -22,29,30-trisnorhopano (Tm) e do 18 α -22,29,30-trisnorhopano (Ts).

3.1.3 - Avaliação da evolução térmica

Para uma determinação confiável da evolução térmica da rocha geradora e do petróleo associado é necessário, por exemplo, a interpretação dos dados baseados na caracterização molecular de biomarcadores e de dados obtidos pelas análises convencionais como a refletância de vitrinite e o T_{max} obtido na pirólise de Rock-Eval.⁵³ A **Figura 20** mostra correlações gerais entre os parâmetros baseados em biomarcadores e pelas análises convencionais normalmente utilizados para inferir o grau de evolução térmica de rochas geradoras e do petróleo.

⁵³ Xiao, Y., Modeling the kinetics and mechanisms of petroleum and natural gas generation: a first principles approach. In: Cygan, R.T., Kubicki, J.D. (Eds.), *Molecular Modeling Theory: Applications in Geosciences*. *Rev. Min. Geochem.* **2001**, 42, 383–436.

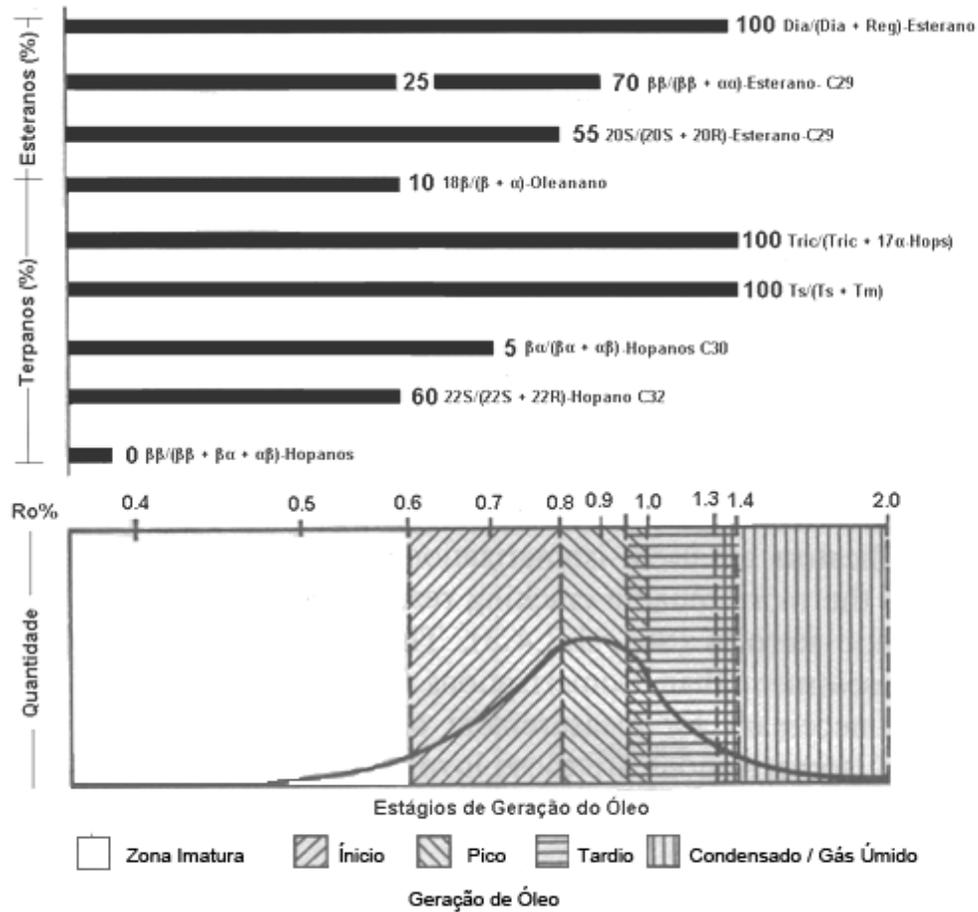


Figura 20. Parâmetros de maturação para os biomarcadores correspondendo a diferentes faixas de maturação. Correlação desses parâmetros *versus* reflectância de vitrinita e uma curva generalizada de geração do óleo.²

Esses parâmetros respondem aos diferentes estágios da evolução térmica e podem ser utilizados para estimar a evolução térmica de óleos ou extratos de rochas geradoras.

3.1.4 - Necessidade de novos parâmetros para evolução térmica

A maioria dos biomarcadores utilizados na determinação do estágio de evolução térmica não satisfaz as condições listadas anteriormente.² Em muitas

reações conhecidas, A ou B podem ser derivados de outros reagentes e serem convertidos em outros produtos. O composto B pode estar presente antes mesmo do início de uma reação térmica em concentrações mensuráveis, o que implica em valores e indicações errôneas a partir destas razões. Além disso, são raros os biomarcadores que podem ser usados em toda “janela de geração de óleo”, visto que alguns biomarcadores são eventualmente degradados, no decorrer do estresse térmico, em hidrocarbonetos mais simples.²

Outros biomarcadores sofrem reações que atingem um equilíbrio, em contraste a reação ideal irreversível discutida anteriormente, e as constantes da reação direta e reversível (r_1 e r_2) tornam-se iguais em um dado nível de evolução térmica. Contudo, após o equilíbrio ser alcançado, nenhuma informação em relação à evolução térmica é obtida porque a razão $B/(A + B)$ permanece constante, mesmo durante um aquecimento contínuo.

Cabe salientar, portanto, a necessidade de novos indicadores moleculares para determinar o grau de evolução térmica de óleos, visto que, muitos dos parâmetros discutidos anteriormente não abrangem toda a janela de geração de óleos. Além disso, a proporção destes biomarcadores pode ser alterada por efeitos de alteração secundária do petróleo como, por exemplo, migração e biodegradação.

3.1.5 - Os compostos polares e a evolução térmica

A maioria dos indicadores moleculares utilizados para monitorar a evolução térmica de óleos são, em sua maioria, hidrocarbonetos apolares.^{1,2} Em relação aos compostos polares pouco é relatado na literatura sobre o efeito da evolução térmica nas estruturas dos mesmos, ou como estes poderão ser utilizados para descrever a evolução térmica do petróleo e servir como parâmetro para classificar óleos com distintos estágios de evolução térmica.

A distribuição de carbazóis foi correlacionada pela primeira vez em 1998 com a evolução térmica por *Horsfield*,⁵⁴ o qual comparou a composição e

⁵⁴ Horsfield, B.; Clegg, H.; Wilkes, H.; *Naturwissenschaften* **1998**, 85, 233

concentração de metilcarbazóis e benzocarbazóis da rocha geradora com a dos petróleos associados. A razão de benzocarbazóis $a/(a+c)$ para óleos da bacia estudada (*Posidonia Shale*) aumentou sistematicamente com o aumento do estresse térmico sofrido pela rocha geradora.

Em 2004 *Hughey e Rodgers*⁵⁵ utilizaram a técnica de ESI FT-ICR MS para avaliar o comportamento de compostos ácidos e neutros contendo os heteroátomos NOS frente a uma tendência de evolução térmica. Eles observaram diferenças nas distribuições das classes destes compostos, no DBE e no número de carbono (C). O aumento da maturação refletiu em uma diminuição relativa dos compostos contendo oxigênio e enxofre, no aumento da condensação e aromatização dos núcleos polares e em uma diminuição do número de carbono destes compostos, o que corrobora com a mesma tendência observada para os hidrocarbonetos saturados. Entretanto, essa tendência foi observada apenas em três amostras de petróleo com distintos graus de evolução térmica.

Apesar da nitidez das informações fornecidos a partir das análises de ESI FT-ICR MS de óleos com distintos graus de evolução térmica, existe uma carência de estudos que correlacionam essas inúmeras classes de compostos e séries em aplicações como indicadores e/ou parâmetros da evolução térmica do petróleo para um universo maior de amostras de óleos.

Neste trabalho, novas abordagens apontando o uso específico para os milhares de compostos detectados e identificados por ESI FT-ICR MS serão retratados com tal propósito.

⁵⁵ Hughey, C. A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; Walters, C. C.; Qian, K.; Mankiewicz, P. Acidic and neutral polar NSO compounds in Smackover oils of different thermal maturity revealed by electrospray high field Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Org. Geochem.* **2004**, 35, 863-880

3.2 - Parte experimental

3.2.1 - Amostras

Para este estudo foram utilizadas 22 amostras de óleo com diferentes níveis de evolução térmica, porém originadas de fácies geradoras similares e sem evidências de biodegradação ou outras alterações secundárias.

3.2.2 - Condições das análises

ESI(±) FT-ICR MS. Cada amostra de petróleo (2 mg) foi dissolvida em 1 mL de tolueno obtendo uma solução de 2 mg / mL de petróleo. Um volume de 0,5 mL desta solução foi transferida para um *vial* de 1mL e diluída com 0,5 mL de metanol contendo 0,1 % de ácido fórmico para análises no modo positivo ou 0,1 % de hidróxido de amônia para análises no modo negativo. Esta solução foi injetada no LTQ FT Ultra (ThermoScientific, Bremen, Germany) com auxílio de uma bomba de seringa (Havard). As condições de ESI foram: voltagem do capilar (3.10 kV), tube lens (148 V) no modo positivo e -100 V no modo negativo e fluxo de 5 µl/min para ambos os modos.

3.2.3 - Processamento de dados

Os espectros obtidos foram convertidos em *txt* utilizando o *software Xcalibur* 2.0 (Thermo Scientific – Bremen – Alemanha). Esses espectros convertidos foram analisados por um *software* especialmente desenvolvido para análise de dados em petroleômica o ***Petro MS***⁵⁶.

⁵⁶ Corilo, Y. E.;Vaz, B. G.; Simas, R. C.; Lopes Nascimento, H. D.;Klitzke, C. F.; Pereira, Rosana C. L.; Bastos, W. L.; Santos Neto, E. V.; Eberlin, M. N., PetroMassSpec: Simplifying Petroleomic Data Analysis via Software Processing Data. *58th ASMS on Mass Spectrometry & Allied Topics*, 2010 Salt Lake City –USA.

3.2.4 - Tratamento quimiométrico – análise de componentes principais (PCA)

Após o processamento dos espectros de ESI FT-ICR MS utilizando o *software Petro MS*, os compostos identificados e suas respectivas intensidades relativas foram utilizados para construção de uma matriz de dados. Uma matriz 22 X 984 (amostras x variáveis) utilizando como variáveis os compostos da classe N – identificados no modo negativo – foi construída. Os dados foram processados usando o programa Pirouette v. 3.11.

3.3 - Resultados e discussão

As amostras analisadas por ESI FT-ICR MS foram classificadas, segundo o parâmetro $TS/(TS + TM)$ em três grupos: M1, M2 e M3; correspondentes respectivamente ao estágio baixo, médio e alto de evolução térmica. A **Tabela 2** retrata esta classificação, na qual todas as amostras analisadas estão dispostas em ordem crescente ao parâmetro $Ts/ (Ts + Tm)$, ou seja, a UC 11 apresenta o menor valor para esta razão enquanto que a UC 13 o maior valor.

Tabela 2. Amostras de petróleos analisadas por ESI FT-ICR MS com suas respectivas classificações conforme o parâmetro $TS/(TS+TM)$.

M1		M2		M3
UC 11	UC 04	UC 02	UC 16	UC 05
UC 21	UC 09	UC 01	UC 15	UC 22
UC 10	UC 14	UC 19		UC 20
UC 08	UC 06	UC 18		UC 12
UC 03	UC 07	UC 17		UC 13

As discussões a seguir serão baseadas em quatro amostras: UC 10, UC 04, UC 18 e UC 20. Estas amostras foram escolhidas baseando-se no parâmetro

TS/(TS+TM), as quais abrangem toda a escala desta razão, desde os valores baixo ao mais altos. Cabe salientar que as tendências retratadas para estas amostras são correlacionáveis a todo o conjunto de amostras analisadas.

3.3.1 Distribuição molecular dos compostos polares

Os espectros de ESI (-) FT-ICR MS da **Figura 21** mostram claramente que a distribuição dos compostos polares é influenciada pela evolução térmica. Nesta figura, além de se observar a diminuição da distribuição dos compostos polares frente à evolução térmica, nota-se também quão é complexo um espectro de ESI FT-ICR MS de petróleo. Em uma expansão de 0.3 Da quatorze compostos foram identificados, dos quais sete estão apresentados.

A diminuição dos componentes polares é refletida principalmente na faixa de m/z 400-700 Da. Na amostra com menor estágio de evolução térmica (UC 04) percebe-se uma elevada abundância relativa para os componentes desta faixa de m/z , enquanto que, na amostra mais evoluída (UC 20) nota-se uma menor abundância relativa para os componentes polares nesta mesma faixa de m/z . Esta diminuição é explicada considerando-se o conjunto de reações químicas⁵⁷ que ocorrem durante a evolução térmica do petróleo como: descarboxilação (eliminação de CO₂), desaminação (perda de amônia e nitrogênio), desidratação (eliminação de água), dessulfurização (perda de enxofre e compostos sulfurados), desmetilação (perda de metano) e quebra de ligação C-C. Todas estas reações contribuem simultaneamente para diminuição dos compostos polares e também

⁵⁷ a) Price L. C. Hydrocarbon thermal stability in nature—limits, evidence, characteristics, and possible controls. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1993**, 57, 3261–3280. b) Rullkötter J. The thermal alteration of kerogen and formation of oil. In *Organic Geochemistry* (eds. M. H. Engel and S. A. Macko). Plenum Press, **1993**, pp. 377–396. c) Seewald, J.W. Evidence for metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal conditions. *Nature* **1994**, 370, 285–287. d) Behar, R., Vandenbroucke, M., Tang, Y., Marquis, F., Espitalie, J. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Org. Geochem.* **1997**, 26, 321–339. e) Helgeson, H. C.; Richard, L.; McKenzie, W. F.; Norton, D. L.; Scmitt, A. A chemical and thermodynamic model of oil generation in hydrocarbon source rocks *Geochim. Cosmochim. Acta* **2009**, 73, 594–695.

para a formação de hidrocarbonetos leves, os quais são os principais produtos deste conjunto de reações.

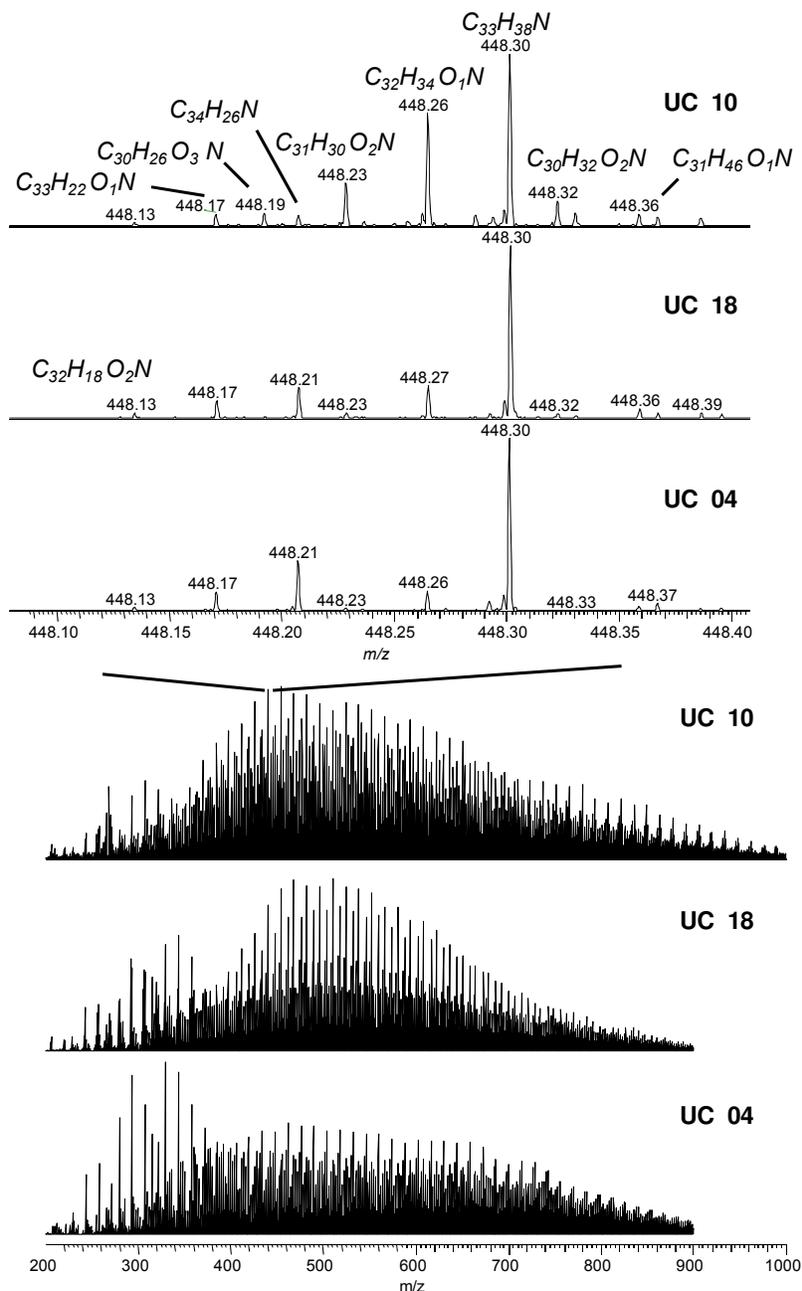


Figura 21. Espectros de ESI(-) FT-ICR para três óleos com estágios distintos de evolução térmica.

Na expansão dos espectros da **Figura 21** nota-se algumas peculiaridades em relação ao perfil dos compostos polares durante o avanço da evolução térmica. Verifica-se que a abundância relativa do composto nitrogenado $C_{34}H_{26}N$

(DBE 22) aumenta gradativamente da amostra menos evoluída para a mais evoluída. Já a abundância relativa dos compostos das classes NO e NO₂ - C₃₂H₃₄O₁N (DBE 16) e C₃₁H₃₀O₂N (DBE 17) diminuem conforme aumenta o estresse térmico. Estas observações são os reflexos dos efeitos da evolução térmica na composição polar destes óleos. O aumento da abundância relativa do composto C₃₄H₂₆N (DBE 22) conforme aumenta a evolução térmica deve-se, provavelmente, a formação deste composto através de reações de aromatização a partir de compostos nitrogenados naftênico-aromáticos de menor valor de DBE. Já a diminuição da intensidade relativa dos compostos C₃₂H₃₄O₁N (DBE 16) e C₃₁H₃₀O₂N (DBE 17) deve-se a reações que favorecem a quebra de ligações fracas como as C-O, por exemplo, reações de desidratação ou descarboxilação.^{57d} Esta tendência é observada para os outros compostos identificados ao longo de todo o espectro e, também, ao comparar outras amostras analisadas com distintos estágios de evolução térmica.

3.3.2 - Distribuição das classes de compostos

As classes de compostos contendo nitrogênio são as mais abundantes nestes óleos. Observando a **Figura 22** e **Figura 23**, nota-se que para ambos os modos de ionização, os compostos com maior intensidade relativa apresentam nitrogênio em suas estruturas. No modo positivo, compostos análogos a piridina (N) e hidroxipiridinas (NO) são detectados. Já no modo negativo os análogos aos carbazóis (N) e as hidroxiquinolininas ou hidroxipiridinas (NO) são observados. As quatro amostras retratadas estão dispostas em uma ordem crescente de evolução térmica em relação aos parâmetros TS/ (TS + TM). Nestes diagramas, conforme aumenta o grau de evolução térmica (sendo a UC 10 a menos evoluída, e a UC 20 a mais evoluída) a intensidade dos compostos da classe N aumenta gradualmente positivamente em ambos os modo de ionização. Já as outras classes de compostos NOS, entretanto, apresentam uma diminuição de suas intensidades relativas. Esse comportamento é mais uma evidência da alteração da composição de polares destes óleos pelos efeitos da evolução térmica. O aumento da

intensidade relativa dos compostos nitrogenados e a diminuição da intensidade relativa dos compostos oxigenados e sulfurados são decorrentes das reações típicas⁵⁷, listadas anteriormente. Como as ligações C-O e C-S são mais lábeis, em estágios mais avançados da evolução térmica, os compostos oxigenados e sulfurados estarão em menor proporção no petróleo em óleos mais evoluídos.

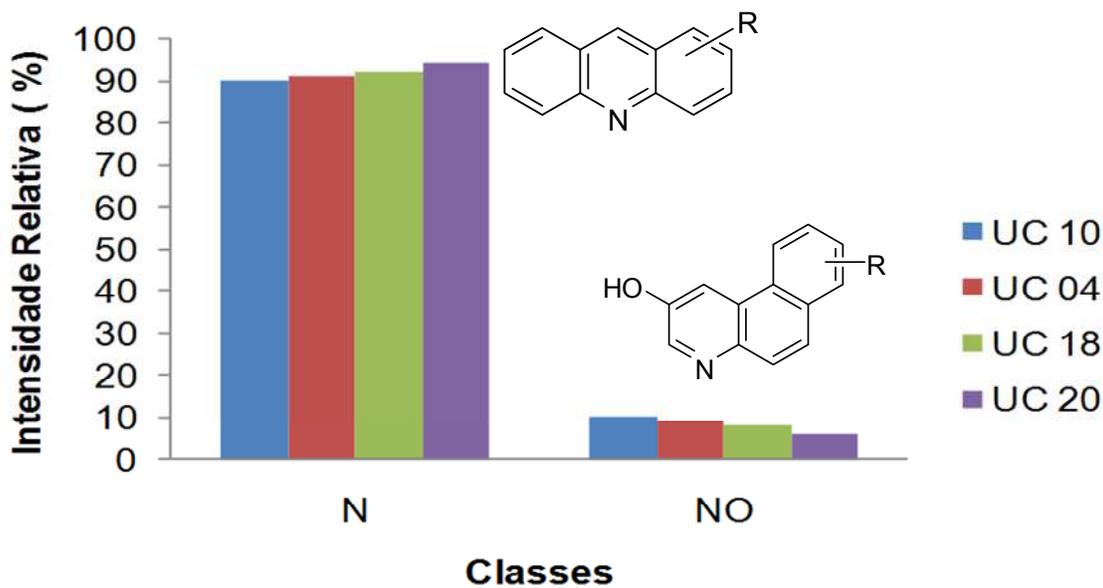


Figura 22. Distribuição da intensidade relativa das classes de compostos identificados por ESI(+) FT-ICR MS para quatro amostras de petróleo de distintos graus de evolução térmica.

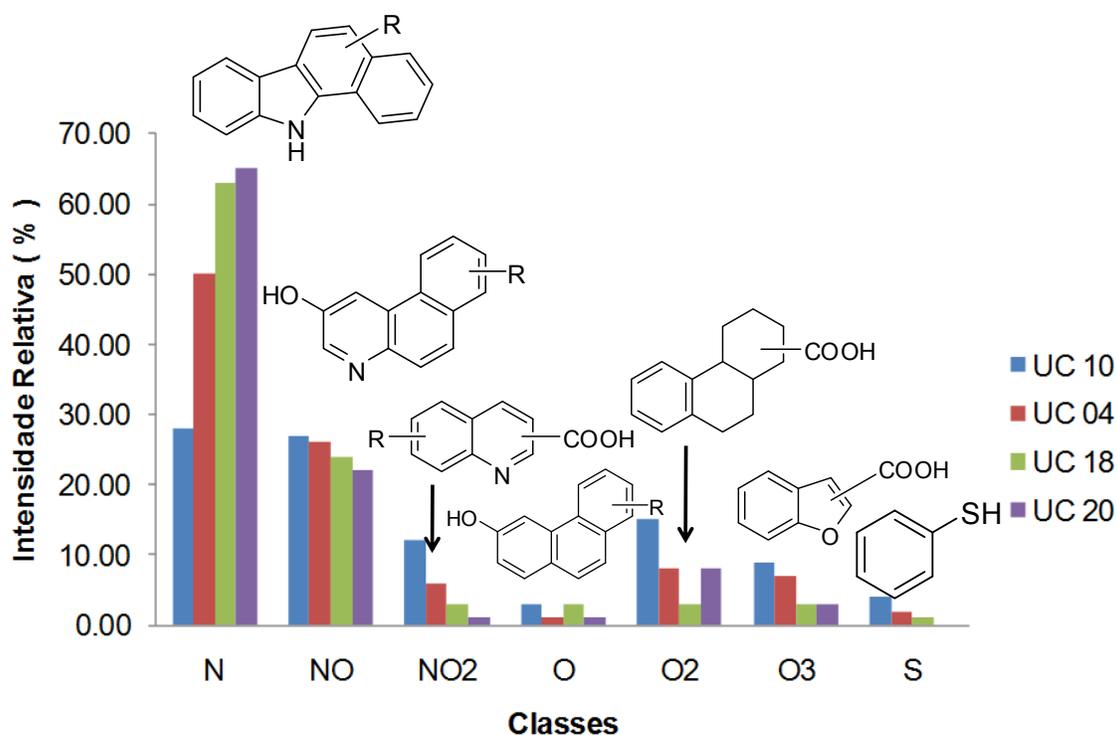


Figura 23. Distribuição da intensidade relativa das classes de compostos identificados por ESI(-) FT-ICR MS para quatro amostras de petróleo de distintos graus de evolução térmica.

3.3.3 - Distribuição das séries de compostos das classes NSO

Com o intuito de avaliar o comportamento da distribuição dos DBEs das classes de compostos identificados em ambos os modos: positivo e negativo, uma série de gráficos retratando a intensidade relativa dos DBEs das classes identificadas são abordados a seguir. Estes gráficos foram construídos com representantes de cada um dos estágios de evolução térmica: M1 (UC10 e 04), M2 (UC18) e M3 (UC20).

A comparação das distribuições das séries (DBEs) das classes de compostos no modo positivo para as amostras UC 10, UC 04, UC 18 e UC 20 mostra claramente diferenças atribuída ao efeito da evolução térmica (**Figura 24** e **Figura 25**). As amostras com baixo estágio de evolução térmica M1 (UC 10 e UC 04) apresentam as séries mais intensas àquelas atribuídas aos compostos contendo

poucos núcleos aromáticos e naftênicos (DBEs 5-11). Já as amostra com estágio M2 (UC 18) e M3 (UC 20) apresentam as séries mais intensas àquelas contendo vários núcleos aromáticos e naftênicos (DBEs 15-25). Para as séries de compostos da classe NO observou-se um tendência similar: amostras com estágio baixo de evolução térmica apresentaram compostos com maior intensidade relativa àqueles com baixos valores de DBE, enquanto que nas amostras mais evoluídas, compostos com elevados valores de DBE apresentaram-se com uma intensidade relativa maior.

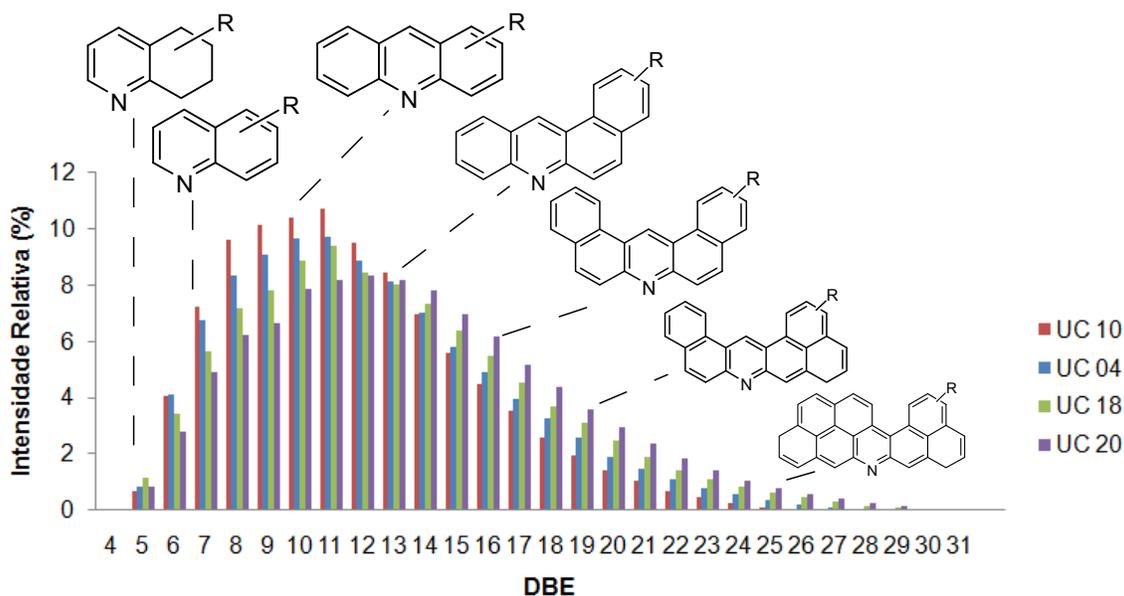


Figura 24. Distribuição de DBE para os compostos da classe N. Possíveis estruturas são representadas para alguns DBEs.

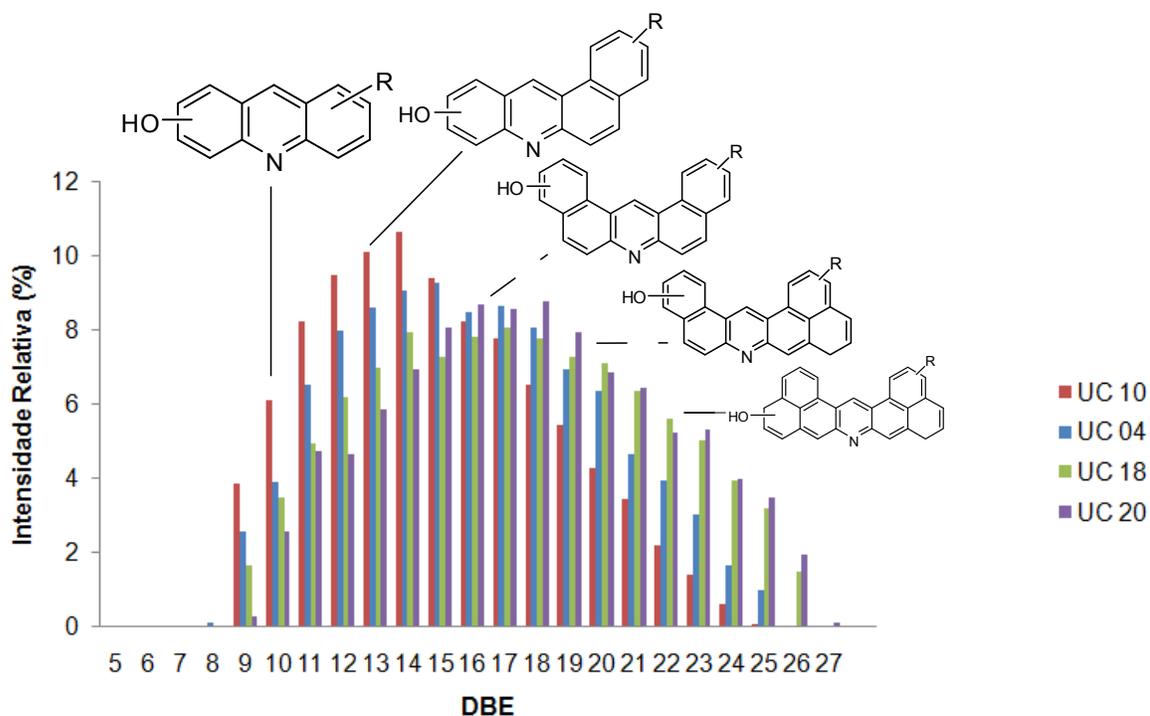


Figura 25. Distribuição de DBE para os compostos da classe NO identificados por ESI(+)-FT-ICR MS. Possíveis estruturas são representadas para alguns DBEs.

A subsidência continuada da bacia sedimentar pode provocar, ao longo do tempo geológico, uma alteração estrutural nos inúmeros compostos presente no petróleo. Os diagramas da **Figura 24** e **Figura 25** abordam claramente algumas destas alterações para classe de compostos análogos a piridina e hidroxipiridinas. Em consequência do aumento da temperatura e da capacidade catalítica dos constituintes inorgânicos presentes nos sedimentos em um reservatório⁵⁸ têm-se a degradação do querogênio e a de compostos orgânicos associados. Durante este processo, núcleos aromáticos são gerados e cadeias alifáticas ligadas a moléculas aromáticas são, progressivamente, substituídas por átomos de hidrogênio, explicando assim, o aumento da intensidade relativa das séries de compostos com valores elevados de DBE.

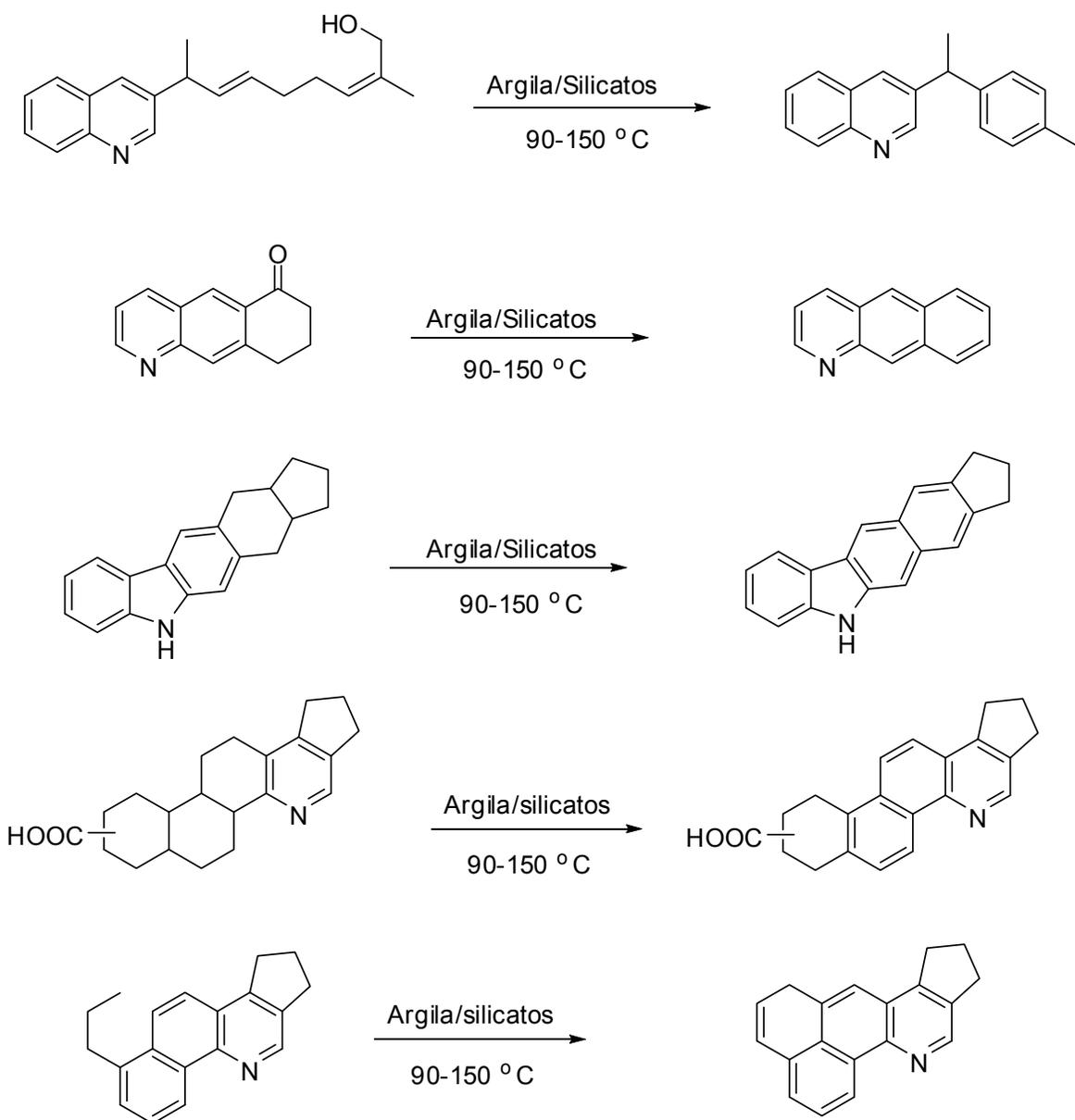
⁵⁸ Espitalié, J.; Madec, J.; Tissot, B. Role of mineral matrix in kerogen pyrolysis; influence on petroleum generation and migration. *AAPG Bull.* **1980**, 64, 1, 59-56.

Nos sedimentos presentes no reservatório, principalmente nos argilosos, há metais de transição.^{59, 60} São esses metais, em especial níquel, ferro, cobalto que diminuem a energia de ativação de reações semelhantes ao do **Esquema 2**⁶¹ Mango^{61d}, através de uma série de trabalhos, detalhou um conjunto de reações catalisadas por estes metais que são um dos possíveis caminhos para formação de hidrocarbonetos leves a partir dos pesados, bem como, para aromatização de alguns dos componentes presentes no petróleo. Entre estas reações, destacam-se as reações de ciclização e desidratação que levam a sistemas conjugados e aromáticos. Cabe salientar que as reações apresentadas são apenas representações dos tipos de reações que podem ocorrer para formar compostos com maiores valores de DBE, desse modo, a estequiometria destas não estão adequadas, e em alguns casos, além dos produtos destacados, produtos gasosos e outros hidrocarbonetos mais leves são formados.

⁵⁹ Petrov, Al. A., *Petroleum Hydrocarbons* (Nauka, Moscou) **1984**.

⁶⁰ Smirnov, M. B.; Poludetkina, E. N.; Vanyukova, N. A. Unsaturated Hydrocarbons of Thermocatalytic Origin in Some Oils and Bitumens from Southern Part of Anadyr Basin *Petrol. Chem.* **2010**, 50, 202-211.

⁶¹ a) Mango, F. D. The origin of light hydrocarbons in petroleum: Ring preference in the closure of carbocyclic rings *Geochim. Cosmochim. Acta* **1994**, 58, 895-901. b) Mango, F. D. The light hydrocarbons in petroleum: a critical review. *Org. Geochem.* **1997**, (7-8), 417-440. d) Mango, F. D. The Origin of the light hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, 64, 1265-1277.



Esquema 2. Exemplos de reações de aromatização durante os eventos da evolução térmica do petróleo.

Estudos anteriores⁶², utilizando experimentos de ressonância magnética nuclear, apontaram que óleos com menor estágio de evolução térmica apresentam de 8 a 12 % de prótons aromáticos e os mais evoluídos de 20 a 26 %. Estes

⁶² Miknis, F. P.; Netzel, D. A., NMR Determination of Carbon Aromatization during Hydrous Pyrolysis of Coals from the Mesaverde Group, Greater Green River Basin. *Energy Fuels*, **1996**, 10, 3-9.

resultados corroboram com as tendências observadas a partir do perfil das séries de compostos identificados por ESI FT-ICR MS. Ou seja, quanto mais evoluído o óleo, maior a proporção de compostos polares com maior aromaticidade e por consequência maior proporção dos compostos com maior valor DBE.

Esta tendência do aumento dos compostos de maior valor de DBE é verificada, também, para as outras classes de compostos polares do petróleo como os nitrogenados não-básicos. O perfil das séries dos compostos das classes N e NO por ESI(-) FT-ICR MS (**Figura 26** e **Figura 27**) mostra uma tendência similar a observada anteriormente para as classes de compostos identificados ESI(+) FT-ICR MS.

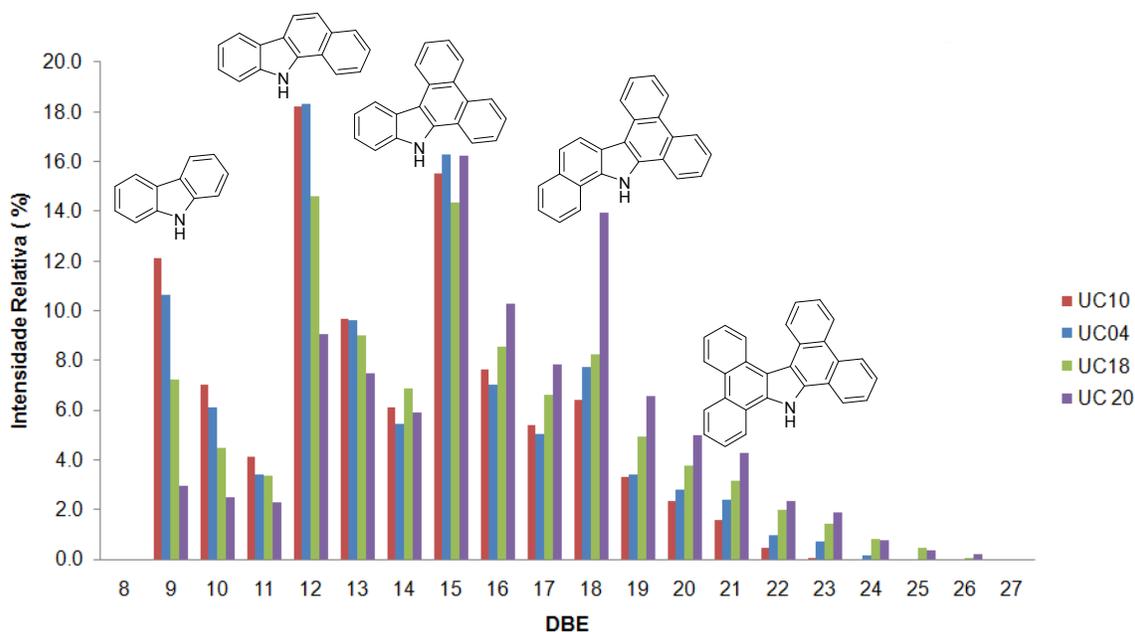


Figura 26. Distribuição de DBE para os compostos da classe N identificados por ESI(-) FT-ICR MS. Possíveis estruturas são representadas para alguns DBEs.

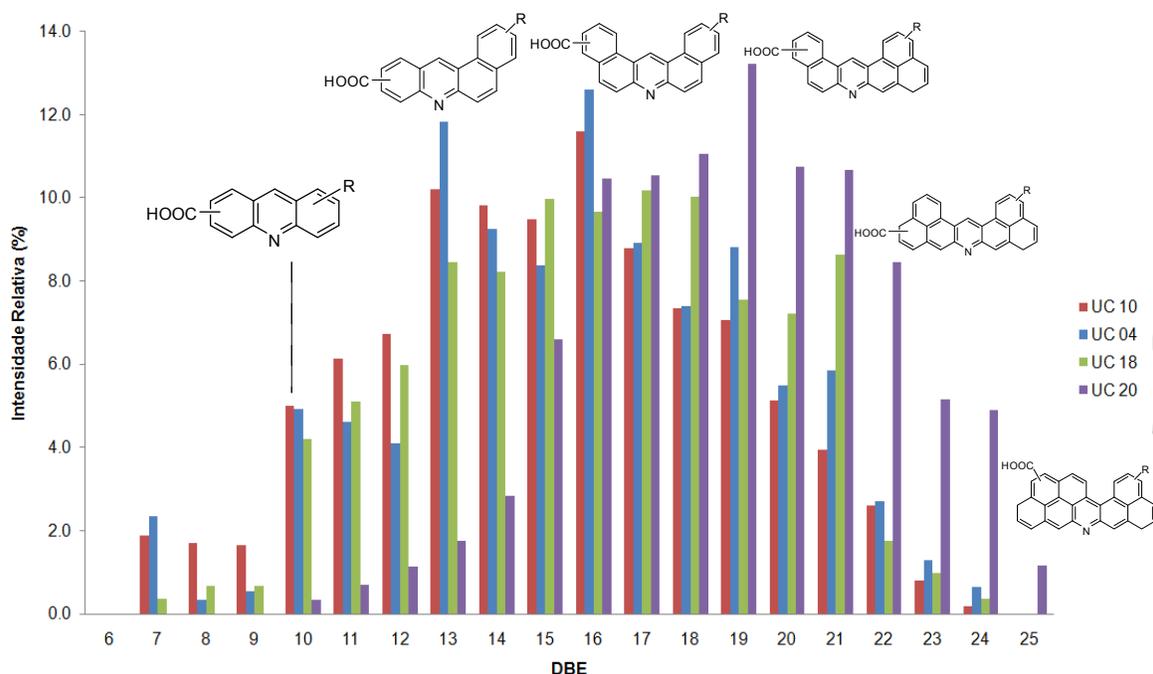


Figura 27. Distribuição de DBE para os compostos da classe NO₂ identificados por ESI(-) FT-ICR MS. Possíveis estruturas são representadas para alguns DBEs.

Em ambas as classes de compostos observam-se uma maior abundância relativa para os compostos totalmente aromatizados (DBEs 9, 12, 15 e 18) em relação aos que contêm anéis naftênicos (DBEs 10, 11, 13, 16). Compostos totalmente aromatizados são mais estáveis que os precursores não-aromatizados; assim a evolução térmica ao longo do tempo geológico leva à sistemas aromatizados, os quais são termodinamicamente mais estáveis.

O diagrama de van Krevelen³⁹ pode ser usado para retratar aromatização das classes de compostos identificados por ESI FT-ICR MS. No diagrama da **Figura 28** percebe-se que a razão O/C diferencia as classes (NO e NO₂), enquanto que a razão H/C indica a aromaticidade do sistema, ou seja, quanto mais aromático, numericamente menor é esta razão. As amostras mais evoluídas apresentam compostos de maior abundância relativa os que possuem os menores valores para a razão H/C, indicando, portanto, compostos com maior deficiência de hidrogênio, ou seja, mais aromáticos.

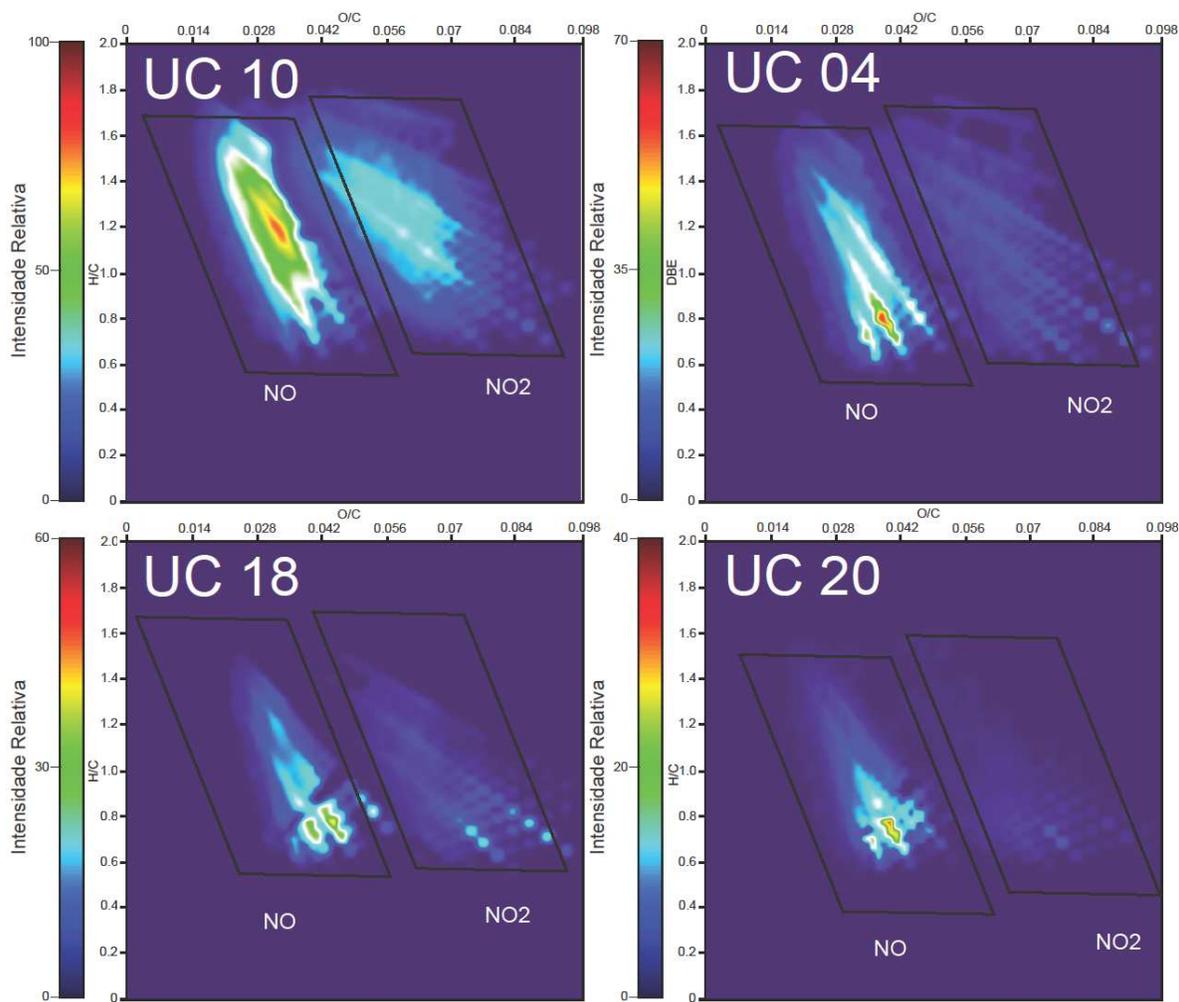


Figura 28. Diagrama de van Krevelen das classes NO e NO2.

O perfil da distribuição das séries de compostos das classes O (fenólicos) e O2 (ácidos carboxílicos) mostrou-se interessante e com uma tendência singular a observada para outras classes (**Figura 29** e **Figura 30**). Os diagramas do número de carbono *versus* DBE retratam o perfil dos componentes destas classes durante os estágios da evolução térmica destes óleos. Nota-se que há uma diminuição na amplitude da faixa do número de carbono e a permanência, principalmente, de compostos com DBE 5-7 na classe O2 e DBE 4-6 na classe O, nas amostras mais evoluídas. Nestas classes de compostos, reações de descarboxilação e desidratação são mais favoráveis do que reações de aromatização durante o curso da evolução térmica. Assim os compostos destas classes são transformados, conseqüentemente, em hidrocarbonetos cicloparafínicos,

parafínicos e cicloaromáticos pela desfuncionalização dos mesmos, e os compostos com DBE 5-7 para classe O2 e DBE4-6 para classe O são os mais resistentes a estas transformações.

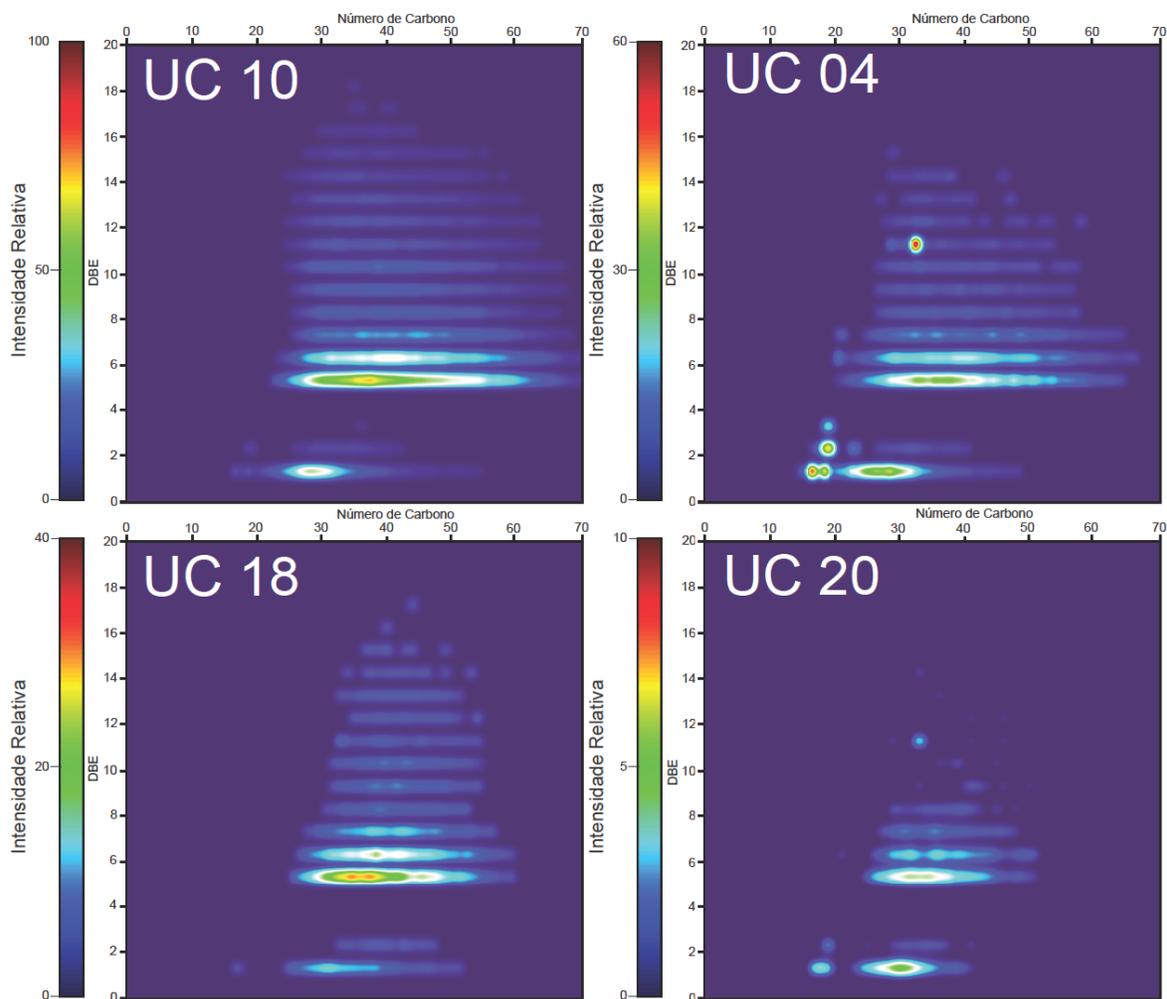


Figura 29. Diagrama do número de carbono *versus* DBE para os compostos da classe O2 identificados por ESI(-) FT-ICR MS.

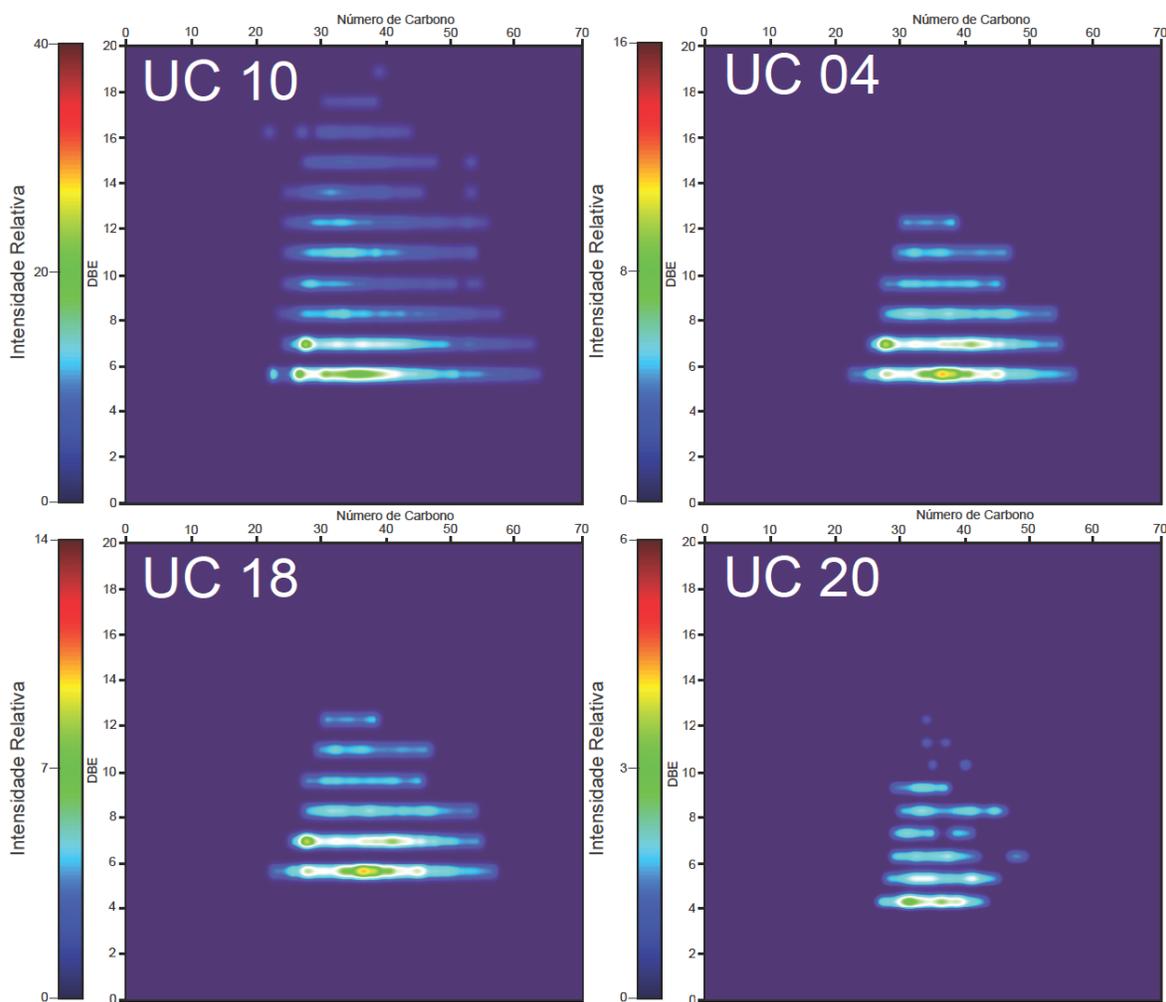


Figura 30. Diagrama do número de carbono *versus* DBE para os compostos da classe O identificados por ESI(-) FT-ICR MS.

3.3.4 - Distribuição do número de carbono dos compostos NOS.

A maturação térmica teve uma considerável influência, como observado nos gráficos (**Figura 29** e **Figura 30**), na distribuição de carbono das séries homólogas das classes O e O2. O mesmo ocorre para os componentes das classes NO e NO2, apresentados no diagrama de van Krevelen na **Figura 28**. Os eventos químicos que ocorrem para diminuição do grau de alquilação são os mesmos que levam ao aumento da proporção dos compostos com maiores valores de DBE. Na verdade, um aumento de DBE é refletido, principalmente, pela perda de grupos

alquílicos ligados a núcleos aromáticos, desse modo, moléculas polares tornam-se, em sua maioria, (principalmente as pertencentes das classes N, NO e NO₂) mais aromáticas e com menor número de carbono.

Os diagramas retratando a abundância relativa dos componentes individuais de três séries (DBE 5, 10 e 19) dos compostos nitrogenados básicos (classe N), estão representados na **Figura 31** para três amostras de cada um dos estágios de evolução térmica. Por uma simples análise visual percebe-se o grande efeito da evolução térmica na distribuição de carbono das séries homólogas dos compostos da classe N identificados por ESI(+) FT-ICR MS. Por exemplo, a abundância relativa dos compostos nitrogenados com DBE 5 (benzotetrahydroquinolina –BzTHQ), 10 (acridinas) e 19 (tetrabenzoquinolidinas) diferem significativamente nos três óleos de distintos estágios de evolução térmica. Os compostos com número de carbono variando de 20 a 40 são os mais abundantes no óleo mais evoluído para a série com DBE 5. Nesta mesma série, os óleos com menor estágio de evolução apresentam os compostos de maior abundância relativa com número de carbono variando de 40 a 60. Tendência similar é observada para os compostos da série com DBE 10, na qual os compostos com maior abundância relativa no óleo mais evoluído são os que apresentam número de carbono variando de 20 a 40, enquanto que para o óleo com estágio intermediário de evolução térmica, a distribuição dos compostos mais intensos varia de 30 a 50 átomos de carbono. Já para os compostos da série com DBE 19 percebe-se que, conforme aumenta o estágio de evolução térmica dos óleos há um aumento da abundância relativa dos mesmos. No óleo mais evoluído há um deslocamento singelo da gaussiana na distribuição de carbono para valores menores.

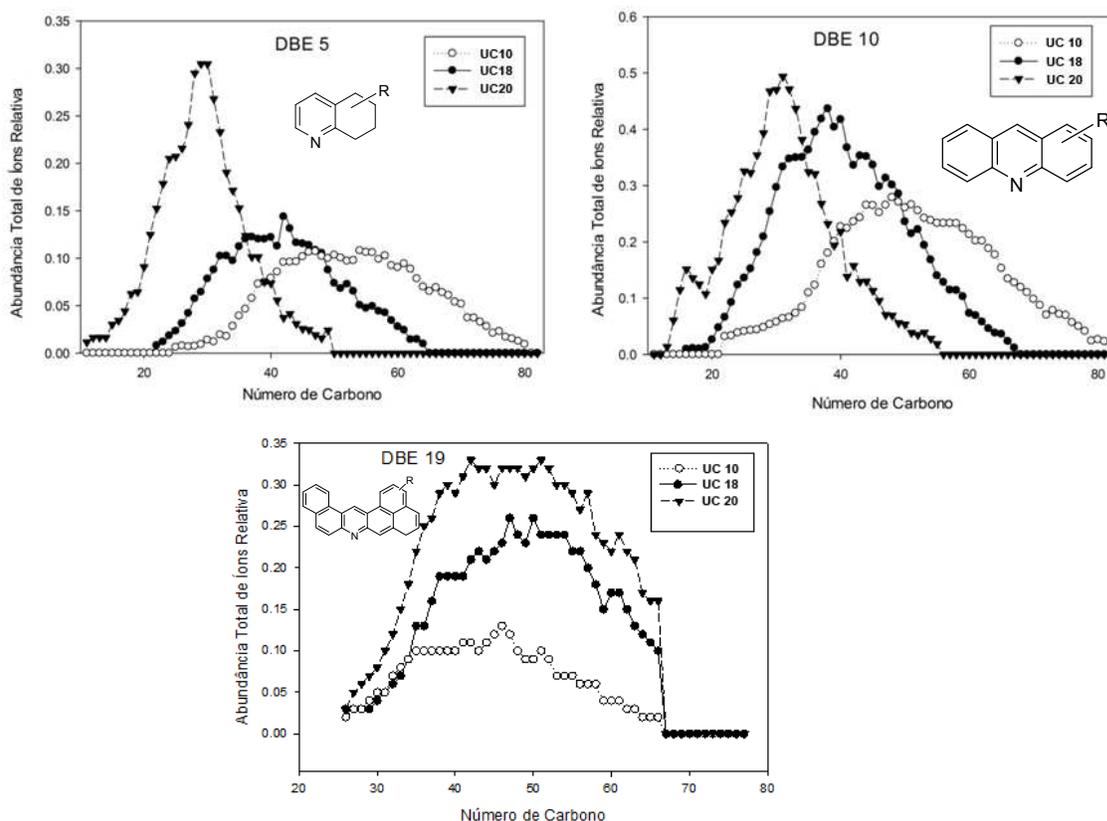


Figura 31. Distribuição normalizada dos componentes individuais de três séries de compostos nitrogenados básicos.

É razoável assumir que os grupos alquílicos clivam dos compostos nitrogenados quando o querogênio, o betume, e o óleo expelido são sujeitos a um aumento do estresse térmico formando os compostos com menor valor de número de carbono. Não se observou nenhuma preferência do número de carbono destes compostos, como o que ocorre para os *n*-alcanos, por exemplo, uma preferência ímpar sobre par. Este fato pode ser explicado, uma vez que, os números de carbonos refletem a soma de todos os grupos alquílicos e núcleos aromáticos. Desta maneira, a distribuição do número de carbono destes compostos ilustrou os efeitos do craqueamento dos compostos polares devido à evolução térmica.

3.3.5 - Análise multivariada

A quimiometria⁶³ é uma parte da química que utiliza métodos matemáticos e estatísticos para definir ou selecionar as condições consideradas mais favoráveis para medidas e experiências, assim, como para permitir a obtenção do máximo de informações a partir da análise de dados químicos.

A análise multivariada de dados tem um destaque especial nos estudos exploratórios em relação às diversas áreas da quimiometria. Engloba uma série de técnicas dedicadas à solução de problemas através de dados para um conjunto de variáveis, como os dados das intensidades relativas dos compostos polares obtidos por ESI FT-ICR MS.

3.3.5.1 - Análise por componentes principais (PCA)

Análise por componentes principais ou PCA (do inglês *Principal Components Analysis*) é uma das mais importantes técnicas utilizadas na análise multivariada de dados.

Esta técnica pode ser resumida como sendo uma transformação linear ortogonal de um espaço dimensional com x variáveis medidas (variáveis manifestas) para um espaço dimensional com novas k variáveis (variáveis latentes), podendo k ser igual ou menor que x . Como resultado desta transformação, as variáveis latentes obtidas são combinações lineares das variáveis manifestas originais, independentes, e estão ordenadas em uma seqüência que vai daquela com maior explicação de variação dos dados (primeira componente principal) para aquela com menor explicação da variação dos dados (última componente principal). Isto cria a possibilidade de decomposição da matriz de dados em “estrutura” e “ruído”, ou em outras palavras, em variáveis latentes significativas e não significativas, para a explicação da variação dos dados.⁶⁴

⁶³ Bruns, R.E., Faigle, J.F.G., *Quimiometria*. Química Nova, **1985**,2(8), 84-99.

⁶⁴ Massart, D.L., Vandeginste, L.M.C., Buydens, S. De Jong, P.J. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A. Amsterdam: *Elsevier*., **1997**, ISBN 0-444-82854-0

A grande potencialidade da análise das componentes principais está justificada pela redução da dimensão da matriz de dados através da eliminação das variáveis pouco significativas, identificação da existência de combinações lineares e de correlações entre as variáveis, seleção de fatores mais importantes para um determinado efeito, identificação de variáveis ocultas ou não explícitas, identificação de grupos de objetos, e classificação de novos objetos.

O processo da análise por componentes principais se inicia com a organização dos dados em uma matriz Z com n objetos e m variáveis, tendo como objetivo separar as informações que descrevem a estrutura dos dados daquelas que não descrevem que são classificadas como ruídos. Sendo assim, a matriz de dados é decomposta em dois conjuntos. O primeiro contém as informações que explicam a estrutura formada por duas matrizes: matriz T ou matriz de escore, que são as coordenadas dos objetos no novo espaço dimensional, e matriz P ou matriz de pesos que são as projeções das variáveis manifestas no novo espaço dimensional. O segundo conjunto é a matriz E , conhecida como matriz de resíduos, que representa a parte da informação que pode ser descartada por ser ruído ou simplesmente considerada desnecessária para a análise.

Este processo é uma seqüência de decomposição dos dados, onde as componentes principais são determinadas uma a uma, indo da primeira com maior explicação da variação dos dados, para a última, com a menor explicação da variação dos dados. Pode ser também, visualizado através dos gráficos realizados em três dimensões

3.3.5.2 - PCA dos compostos polares

É notório o efeito da evolução térmica na composição e na distribuição dos compostos polares (NOS). Os resultados de ESI FT-ICR MS mostram que é possível correlacionar o perfil dos compostos polares para distinguir óleos de estágios distintos de evolução térmica. Como os perfis destes compostos são facilmente obtidos, onde cada análise demanda em média 12 minutos, é possível construir um banco de dados que, se aliado a análises multivariadas,

provavelmente, permitirá a classificação de uma determinada amostra de petróleo em função do seu estágio de evolução térmica.

Objetivando utilizar o perfil dos compostos polares como novos indicadores para estresse térmico, a ferramenta quimiométrica PCA foi utilizada (**Figura 32**), com o intuito de agrupar óleos de mesmo estágio de evolução térmica dentro das 22 amostras analisadas. Na aplicação desta técnica, os dados das intensidades relativas dos compostos polares das amostras de petróleo analisadas foram transpostos numericamente para um novo sistema de coordenadas onde as amostras, variáveis e relações amostras-variáveis foram estudadas de forma mais eficiente, com a finalidade de verificar o comportamento das variáveis (intensidade relativa dos compostos polares) frente à evolução térmica.

Na construção da matriz de dados (Amostra X Variáveis) as intensidades relativas dos compostos da classe N (indóis), presentes nas amostras de diferentes níveis de estresse térmico foram utilizadas como variáveis.

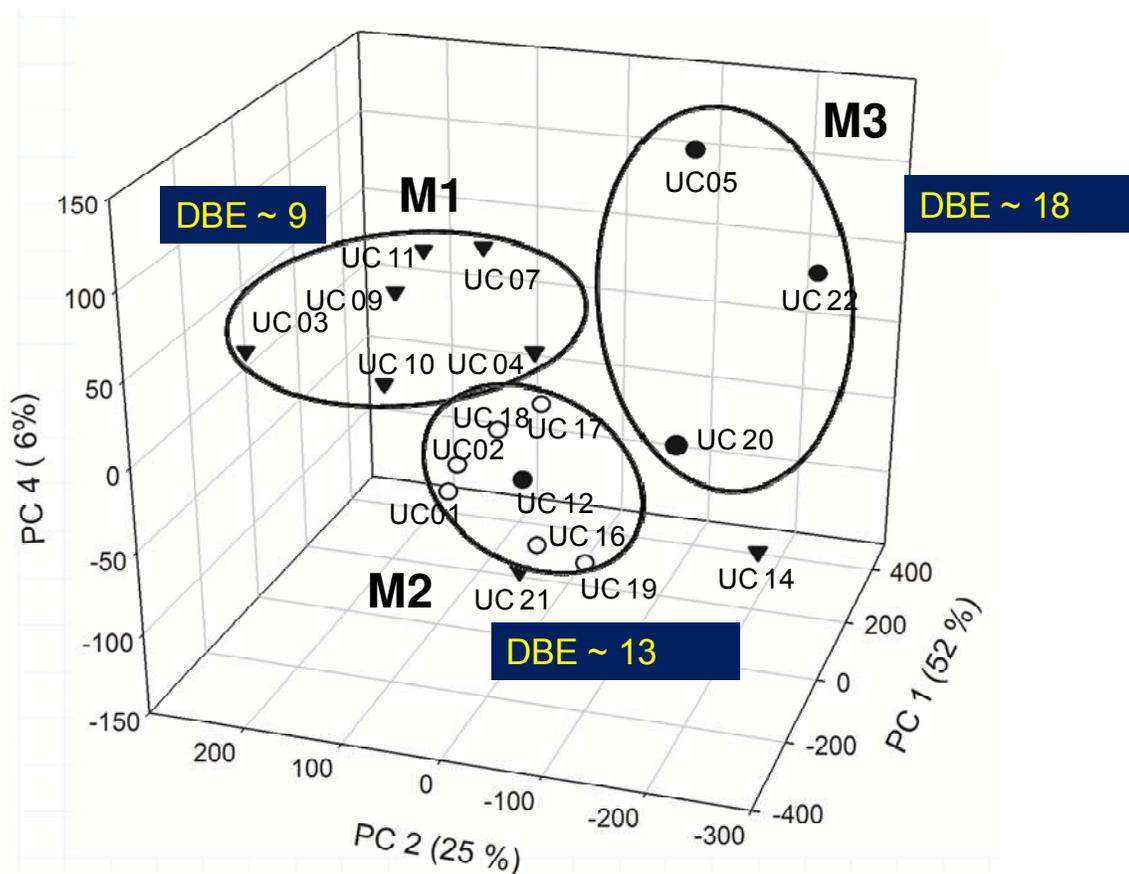


Figura 32. PCA das intensidades relativas dos compostos da classe N (série dos carbazóis) das amostras analisadas.

O petróleo como relatado, é uma mistura de alta complexidade, e determinar semelhanças e diferenças entre óleos distintos não é uma tarefa fácil. Em alguns tipos de óleos as diferenças devem-se somente pela presença ou ausência de compostos bem específicos (biomarcadores) ou pela isomerização de determinados tipos de compostos. Assim, evidenciar indicadores moleculares que possam ser úteis para designar um parâmetro geoquímico é trabalhoso. Entretanto, devido às características da técnica de ESI FT-ICR MS milhares de compostos podem ser identificados em uma única análise, e assim, torna possível avaliar o comportamento dos compostos polares, que até então, não eram muito bem retratados e utilizados pelos geoquímicos, e utilizá-los com indicadores de parâmetros, por exemplo, de evolução térmica. Como são milhares os

componentes identificados, a confiabilidade é maior e em conjunto com análises de biomarcadores, o estágio de evolução térmica de um óleo poderá ser determinado com uma segurança maior.

Na análise por componentes principais, o gráfico de escores (**Figura 32**) permite a visualização da distribuição das amostras e as relações entre elas, tais como a formação de grupamentos indicando as semelhanças. Os *loadings*, variáveis que são responsáveis pelos agrupamentos observados, estão também representados.

O PCA esboçado na **Figura 32**, corrobora com a discussão abordada anteriormente, visto que, utilizando variações da intensidade dos compostos da classe N, juntamente com a presença e ausência de determinados compostos de diferentes séries (compostos da mesma classe contendo valores diferentes de DBE) foi possível agrupar amostras de mesmo estágio de evolução térmica. Com base no gráfico de variância obtido, pode-se observar que a primeira componente principal explica aproximadamente 52 % (PC1) da variação contida nos dados, a segunda componente principal explica 25 % (PC2) e a quarta 6 % (PC4). Com isso pode-se dizer que quase todas as informações relevantes ao modelo (aproximadamente 83 %) são explicadas por estas três componentes.

Analisando o gráfico de *loadings* para estas 3 PCs, compostos com DBE ~ 9 são responsáveis pelo agrupamento das amostras com baixo estágio de evolução térmica (M1). Para as amostras classificadas como M2 (estágio intermediário de evolução térmica) e M3 (estágio alto de evolução térmica), os compostos com DBE ~ 13 e DBE ~ 18 são responsáveis pelo agrupamento, respectivamente. Este fato corrobora com observações anteriores, que conforme aumenta o estresse térmico, têm-se os compostos com maior abundância relativa aqueles com maior valor de DBE.

Vale salientar que melhorias podem ser feitas em relação a estes tipos de análise com finalidade de dar mais robustez a esse método de classificação de petróleos, uma vez que como observado no gráfico de *scores* da PCA, há alguns *outliers*. Um refinamento das variáveis utilizadas, por exemplo, utilizar apenas a

intensidade total dos valores de DBE ou as dos mais que contribuíram para os agrupamentos observados, poderá melhorar o desempenho destas análises.

Contudo a análise exploratória PCA mostrou-se eficiente ao correlacionar a intensidade relativa dos compostos da classe N – indóis – com a evolução térmica dos óleos analisados. Esta análise poderá ser utilizada como uma nova ferramenta para determinação da evolução térmica de óleos, visto que, a informação utilizada para tal é baseada em centenas de compostos e não apenas em uma única razão ou em determinados biomarcadores. Isto, desta forma, contribui para uma maior confiabilidade da informação descrita por esta análise, como a apresentada na **Figura 32**.

3.4 - Conclusão e perspectivas

As análises dos compostos polares por ESI FT-ICR MS das 22 amostras de óleos de diferentes estágios de evolução térmica revelam diferenças apreciáveis entre os mesmos. Estas diferenças, mostradas para quatro das 22 amostras analisadas, podem ser notadas, até mesmo, por uma simples análise visual.

A partir destas análises, as seguintes conclusões sobre os efeitos da evolução térmica nos compostos polares e uso destes para prevê esta importante informação geoquímica podem ser sumarizadas:

1. A intensidade relativa das classes contendo mais que um heteroátomo (NO_x e O_x) decai conforme aumenta a evolução térmica dos óleos analisados. As amostras com maior estágio de evolução térmica contem majoritariamente compostos contendo nitrogênio (a maioria N).
2. Um aumento da intensidade relativa dos compostos com maiores valores de DBE em todas as classes de compostos analisadas foi observado. Isso indica que durante a evolução térmica eventos químicos promovem a aromatização e a condensação dos compostos polares.
3. Para os elementos de uma mesma classe (número de N, O) e tipo (valor de DBE), o grau de alquilação decresce com o aumento da evolução térmica.

4. A intensidade relativa dos compostos polares, em especial, a da classe dos pirrólicos, por meio de análise quimiométrica, agrupou óleos de estágios similares de evolução térmica. O PCA mostrou uma ferramenta eficiente para classificar óleos em relação a evolução térmica.

Desta forma fica evidente o grande potencial do abrangente detalhamento da constituição polar de petróleos. Os milhares de compostos identificados em uma única análise por ESI FT-ICR MS são capazes de evidenciar informações importantes de cunho geoquímico como a evolução térmica. Assim o ESI FT-ICR MS poderá compor a gama de métodos analíticos para determinação de características geoquímicas do petróleo bem como evidenciar mais informações sobre a história geológica de um determinado petróleo.

A criação de modelos baseados nas análises quimiométricas de classificação como SIMCA⁶⁵ (*Soft Independent Modeling by Class Analogy*) poderá ser um caminho a ser seguido para, a partir de um determinado perfil, inferir uma classificação como, por exemplo, M1, M2 ou M3. Estas análises permitem a criação de modelos baseados em amostras referências. Para o quesito evolução térmica, tendo amostras referências para os distintos estágios é possível então atribuir o perfil das mesmas em relação ao estágio de evolução térmica. Assim para uma amostra desconhecida basta analisar o perfil dos compostos polares por ESI FT-ICR MS e em seguida colocá-lo no modelo. Este por sua vez, analisando o perfil das amostras referências contida no seu banco de dados apresentará, portanto, por comparação ao perfil adicionado, uma classificação para o mesmo.

Um possível desmembramento do estudo apresentado neste trabalho de doutorado é correlacionar e criar ferramentas gráficas, como diagramas ternários, para evidenciar o aumento da aromaticidade dos compostos polares com os resultados de métodos convencionais utilizados para avaliar a evolução térmica, como os dados de reflectância de vitrinita.

⁶⁵ Kowalski, B. R.; Bender, C. F. Pattern recognition. A powerful approach to interpreting chemical data. *J. Am. Chem. Soc.*, Washington **1972**, 94, 5632-5639.

Capítulo IV

“Compostos polares e os processos de refino: hidro e oxitramento de diesel.”

Capítulo IV. Compostos polares e os processos de refino: hidro e oxitratamento de diesel

4.1 - Introdução

Apesar do forte apelo existente pela substituição de combustíveis fósseis pelos renováveis, o petróleo ainda ocupa e continuará ocupando uma importante posição na composição da matriz energética brasileira (**Figura 33**), representando 38,7 % da produção de energia primária. Devido à preferência pelo transporte rodoviário em um país com dimensões continentais como o Brasil, o diesel constitui o derivado com maior participação no consumo, com mais de 43 % e com um aumento esperado de 25 % na demanda para os próximos anos.

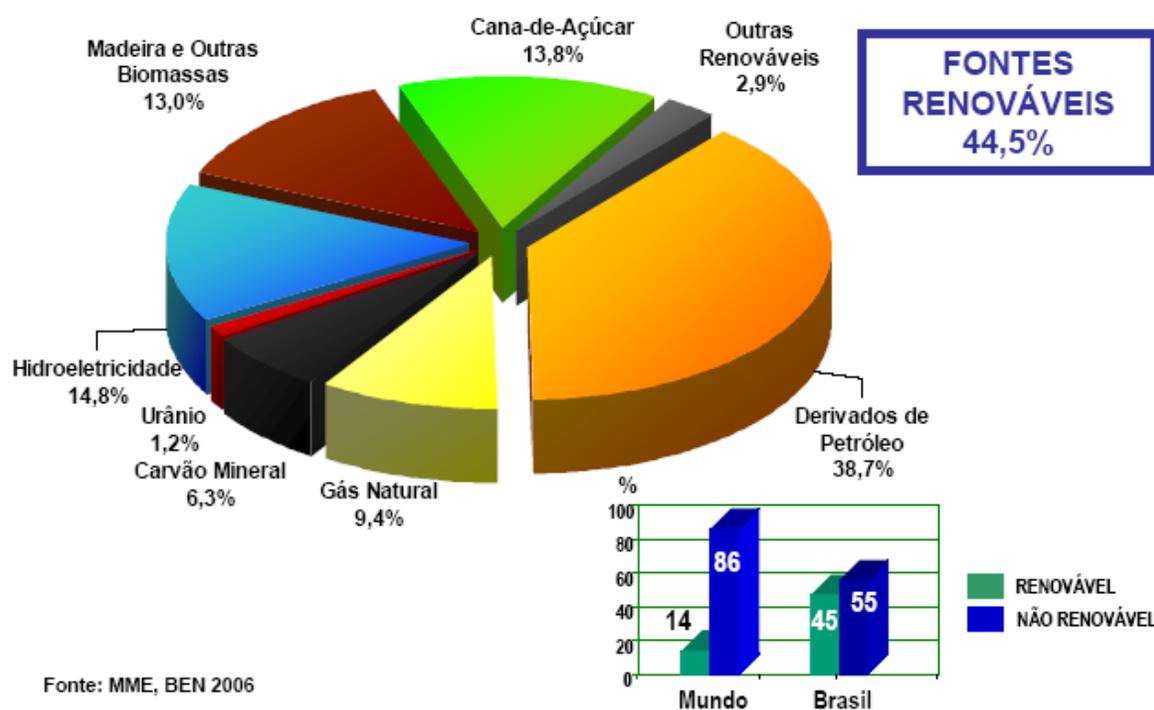


Figura 33. Contribuição de combustíveis renováveis e não renováveis nas matrizes brasileira e mundial (Ministério de Minas e Energia, 2006) ⁶⁶

⁶⁶ Ministério de Minas e Energia. Índices de Dióxido de enxofre estão caindo. Disponível em: <<http://www.conpet.gov.br/poluicao/index.php?segmento=corporativo#inicio>>

A produção de combustíveis para transporte, como o diesel, requer atualmente a solução de novos desafios, como por exemplo, de apresentarem características de combustíveis ecológicos, os quais possuem baixas concentrações de poluentes, como os compostos de enxofre e nitrogênio.⁶⁷ Estes compostos são as mais importantes fontes poluidoras do ar, além de serem potenciais agentes para formação da chuva ácida. Neste contexto, há uma busca crescente por novas tecnologias para atender os índices exigidos por legislações cada vez mais severas. A União Européia impôs, em 2005, a redução dos níveis de enxofre de 350 mg/L a um nível menor que 10 mg/L. Nos Estados Unidos os níveis de enxofre em combustíveis para transporte foi abaixado de 500 mg/L aos atuais 15 mg/L. No Brasil há uma forte tendência para redução dos níveis atuais permitidos que está na faixa de 500-50 mg/L.⁶⁸

Devido à redução das reservas de petróleo, principalmente as de óleo leve, se intensifica o desafio de produzir combustíveis visando atender tais legislações a partir de óleos pesados, os quais apresentam altos teores de compostos polares (N, S e O). O cumprimento deste desafio requer um grande desenvolvimento de processos eficientes para remoção destes componentes dos derivados do petróleo. Neste contexto, por exemplo, a Petrobras enfrenta o desafio de produzir combustíveis automotivos de alta qualidade, a partir do petróleo pesado em quantidade cada vez maior da Bacia de Campos.⁶⁹

Em função deste cenário, uma gama de processos está sendo desenvolvida para desempenhar tal função. O objetivo imediato é o de obter combustíveis com concentrações baixas de nitrogênio e enxofre. Contudo, para conseguir tais objetivos é necessária uma caracterização abrangente destes compostos com o intuito de identificá-los.

⁶⁷ Caero, L. C.; Hernández, E.; Pedraza, F.; Murrieta, F., Oxidative desulfurization of synthetic diesel using supported catalysts. Part I. Study of the operation conditions with vanadium oxide based catalyst. *Catal. Today* **2005**, 107, 564-569.

⁶⁸ McCormick, B.; Effects of Biodiesel on Pollutant Emissions, National Renewable Energy Laboratory Report. Golden, Colorado, **2005**, <http://www.nrel.gov/vehiclesandfuels/npbf/publications>

⁶⁹ Lopes, M. S.; Winter, A.; Batistella, C. B.; Maciel Filho, R.; Maciel, M. R. W. ; Medina, L. L. Curvas de destilação obtidas pelo processo de destilação molecular (PEV- Ponto de Ebulição Verdadeira) 4º PDPetro, **2007**, 4.2.408.1-7, Campinas, SP.

A técnica de ESI FT-ICR MS tem sido aplicada com muito êxito na caracterização de petróleos pesados,⁷⁰ de cortes de destilação de petróleo,⁷¹ de resíduos de vácuo⁷² e na avaliação de processos de remoção de compostos heteroatômicos como N e S de derivados de petróleo.⁷³ É evidente, portanto, a aplicabilidade desta técnica com o objetivo de detectar e identificar os compostos de enxofre e nitrogênio em no diesel. Assim, utilizou-se a técnica de ESI FT-ICR MS para monitorar processos de remoção destes compostos no diesel.

4.1.1 - Hidrotratamento (HDT)

No processo conhecido como hidrotratamento ou tratamento por hidrogenação catalítica ocorre à remoção de compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais pesados,⁷⁴ substâncias indesejáveis presentes nas frações de petróleo, através de reações seletivas destes materiais juntamente com hidrogênio, realizadas dentro de um reator em condições de temperaturas e pressões elevadas. Este processo tornou-se extremamente importante para atender a crescente demanda de combustíveis com baixo teor de impurezas, a qual é devida ao desejo da sociedade em melhorar a qualidade do meio ambiente. Aplicados a outras correntes de petróleo, se presta também, a preparar estas correntes para transformação em outras unidades, notadamente nos processos

⁷⁰ Shi, Q.; Zhao, S.; Xu, Z.; Chung, K. H.; Zhang, Y.; Xu, C. Distribution of acids and neutral nitrogen compounds in a Chinese crude oil and its fractions: characterized by negative-ion electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels* **2010**, 24, 7, 4005-4011.

⁷¹ Fu, J. M.; Kim, S.; Rodgers, R. P.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G.; Qian, K. N. Nonpolar Compositional Analysis of Vacuum Gas Oil Distillation Fractions by Electron Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry *Energy Fuels* **2006**, 20 2, 661–667.

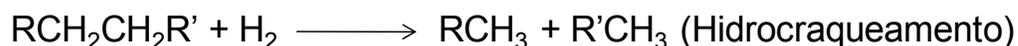
⁷² Smith, D. F.; Rodgers, R. P.; Rahini, P.; Teclemarian, A.; Marshall, A. G., Effect of Thermal Treatment on Acidic Organic Species from Athabasca Bitumen Heavy Vacuum Gas Oil, Analyzed by Negative-Ion Electrospray Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) Mass Spectrometry. *Energy Fuels* **2009**, 23, 314-319.

⁷³ Klein, G. C.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. Identification of hydrotreatment-resistant heteroatomic species in a crude oil distillation cut by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Fuel* **2006**, 85, (14-15), 2071–2080.

⁷⁴ Gosselink, J.W.; Sulfide catalysts in refineries: process and reactor designs *Cattech* **1998**, 4, 127 -144 b) Farrauto, R.J.; Bartholomew, C.H., "Fundamentals of Industrial Catalytic Processes", Blackie Academic & Professional, London, **1997**

onde a presença de impurezas, compostos polares, possa representar um veneno para o catalisador empregado.

São várias as reações que podem ocorrer simultaneamente no processo de hidrotratamento, a saber: hidrogenação de olefinas (HO), hidrodessulfurização (HDS), hidrodesoxigenação (HDO), hidrodesnitrogenação (HDN), hidrogenação de aromáticos (HDA), hidrodesmetalização (HDM) e hidrocraqueamento (HC).⁷⁵ As condições operacionais e as características da carga, bem como o tipo de catalisador, são que determinam as reações mais importantes do sistema. Algumas das reações discutidas anteriormente estão representadas no **Esquema 3**.



Esquema 3. Exemplos de reações que ocorrem em um processo de hidrotratamento.

Devido às características do petróleo brasileiro que contém teores baixos de compostos sulfurados, porém teores elevados de compostos nitrogenados e aromáticos quando comparado a outros petróleos, como o árabe; a conversão do óleo bruto em frações com baixo teor de contaminantes representa um importante desafio tecnológico nas refinarias do país. É sabido que os compostos nitrogenados envenenam os catalisadores utilizados nos processos de refino, tornando a remoção dos mesmos um ponto crucial para o aumento do desempenho de tais processos.⁷⁶

⁷⁵ Topsøe, H.; Clausen, B.S.; Massoth, F.E.; "Hydrotreating Catalysis", Springer, Berlin, **1996**.

⁷⁶ Prins, R.; Catalytic hydrodenitrogenation, *Adv. Catal.* **2002**, 46, 399–464.

Assim é evidente a necessidade de desenvolvimento de processos de hidrotratamento com alta performance para remoção destes compostos.⁷⁷ É vital, portanto, conhecer com maior detalhamento possível a natureza destes compostos para otimização destes métodos de refino; e como já discutido, a técnica analítica ESI FT-ICR MS tem uma grande potenciabilidade para tal.

4.1.2 - Remoção oxidativa de compostos nitrogenados e sulfurados

A demanda por combustíveis ecológicos necessita da remoção de compostos sulfurados e nitrogenados presentes em diferentes frações do petróleo.⁷⁸ Os processos convencionais para remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados convertem os heteroátomos presentes nestas moléculas em sulfeto de hidrogênio e amônia.⁷⁹ Moléculas contendo substituintes alquílicos próximos aos heteroátomos (N ou S) apresentam uma reatividade menor perante a hidrogenação catalítica, como os compostos 4,6 dimetilbenzotiofeno ou 4,6 dimetilbenzoquinolidina.⁸⁰ A remoção de tais compostos se faz pela utilização, por esta metodologia, de condições mais severas. Estas condições extremas exigem um grande consumo de hidrogênio o que acarreta, portanto, em altos custos operacionais. Devido a isso, há um estímulo a pesquisa por métodos alternativos para remoção de compostos nitrogenados e sulfurados de combustíveis como o diesel,⁸¹ principalmente por métodos mais eficientes e menos onerosos.

⁷⁷ Song, C.; Ma, X., New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization, *Appl. Catal. B. Environ.* **2003**, 41, 207–238.

⁷⁸ a) Venner, S. F. Hydrocarbon Process. Int. Ed. 51 **2005**. b) Mayo, S.; Gudde, N. J.; Brevoord, E.; Plantenga, F.; Hoekstra, G.; Paper AM- 02-38, National Petroleum and Refiners Association Annual Meeting, San Antonio, TX, 17–19 March **2002**.

⁷⁹ Schulz, H.; Böhringer, W.; Wlatter, P.; Ousmanov, F. Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics *Catal. Today* **1999**, 49, 87-98.

⁸⁰ Schulz, H.; Böhringer, W.; Wlatter, P.; Ousmanov, F., *Refractory sulfur compounds in gas oils Fuel Process. Technol.* **1999**, 61, 5-41.

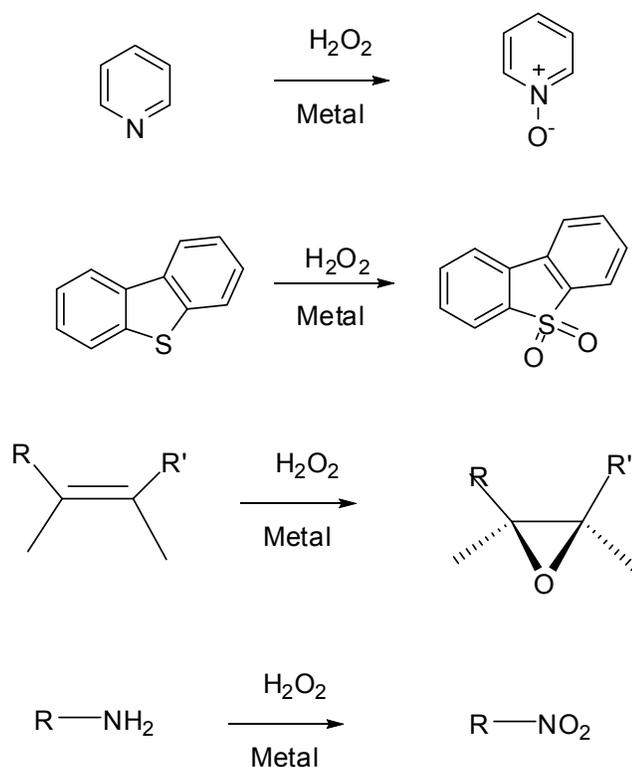
⁸¹ a) Babich, I. V.; Moulíja, J. A.; Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review. *Fuel* **2003**, 82, 607. b) C. Song, X. Ma, New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization *Appl. Catal. B* **2003**, 41, 207-238.

Uma interessante alternativa para o hidrotreatamento são os processos oxidativos.⁸² Nesses processos, compostos tido como refratários no hidrotreatamento são oxidados a compostos do tipo sulfona e nitrona que, por apresentarem maior polaridade, são removidos por extração, adsorção, destilação ou decomposição. Em outras palavras, estes processos promovem a mudança de polaridade dos compostos heteroatômicos facilitando sua separação dos demais compostos, presentes em combustíveis como o diesel, através da extração pelo uso de solventes polares ou por um dos processos citados anteriormente.

Alguns exemplos de reações utilizados para remoção dos compostos polares de combustíveis estão ilustrados no **Esquema 4**. Estas reações são oxidações que empregam o peróxido de hidrogênio como agente oxidante em meio ácido⁸³, em alguns casos, também, utiliza-se de metais, principalmente os do grupo VI (Cr, Mo) e do grupo VIII (Fe, Co, Ni), suportados em alumina, para aumentar a eficiência da oxidação. Esta metodologia tem sido objeto de estudo de diversos autores.⁸² Além desta, alguns autores reportaram o uso do peróxido de hidrogênio como agente oxidante em presença de zeólitas, o que tem eliminado cerca de 94% do teor de enxofre e nitrogênio em combustíveis como o querosene. Contudo, na maioria dos exemplos de tratamento oxidativo os combustíveis são tratados com uma mistura de H₂O₂ e ácido fórmico e vários solventes - acetonitrila, DMF (N,N-dimetilformamida) e metanol são utilizadas para promover a extração dos compostos oxidados.

⁸² Hulea, V.; Fajula, F.; Bousquet, J. Mild Oxidation with H₂O₂ over Ti-Containing Molecular Sieves- A very Efficient Method for Removing Aromatic Sulfur Compounds from Fuels. *J. Catal.* **2001**, 198, 179-186. b) Anisimov, A. V.; Federova, E. V.; Lesnugin, A. Z.; Senyavin, V. M.; Aslanov, L. A.; Rybakov, V. B.; Tarakanova, A. V., Vanadium peroxocomplexes as oxidation catalysts of sulfur organic compounds by hydrogen peroxide in bi-phase systems. *Catal. Today* **2003**, 78, 319. C) Palomeque, J.; Clances, J. M.; Figueras, F., Oxidation of Dibenzothiophene by Hydrogen Peroxide Catalyzed by Solid Bases *J. Catal.* **2002**, 211, 103-108.

⁸³ Freyermuth, Harlan B.; Production of Sulfoxides and sulfonas, US Patent 3,006,963, **1961**



Esquema 4. Exemplos das reações de oxidação que ocorrem no diesel durante o tratamento com peróxido de hidrogênio.

4.1.3 - Distribuição de compostos polares após processos de hidrotreatamento e oxitratamento.

Embora observe uma redução do conteúdo total de enxofre e nitrogênio em combustíveis cataliticamente hidrotreatados e oxitratados,⁸⁴ muito pouco é conhecido com detalhes sobre as mudanças composicionais dos hidrocarbonetos policíclicos aromáticos contendo enxofre e nitrogênio durante tais processos. A limitação deste conhecimento deve-se basicamente à limitação de técnicas analíticas como a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM),⁸⁵ rotineiramente utilizada no monitoramento composicional de

⁸⁴ Chishti, H.; Willians, P. Aromatic and Hetero-Aromatic Compositional Changes During Catalytic Hydrotreatment of Shale Oil. *Fuel*, **1999**, 78, 1805-1815

⁸⁵ Ignatiadis, I.; Schmitter, J. M.; Arpino, P. Separation and Identification through GC and GC/MS of Nitrogen Compounds of Heavy Deasphalted Oil. Evaluation of Their Distribution after Catalytic Hydrotreatment. *J. Chromatograf.* **1986**, 366, 251-260.

combustíveis com o diesel, a qual não apresenta resolução suficiente para discriminar, com todo detalhamento necessário, os compostos formados, por exemplo, em um processo de oxitratamento de uma fração de petróleo ou do diesel.

Siraishi *et al*⁸⁶ monitorou por CG-EM os compostos resistentes a processos oxidativos, contudo devido a baixa resolução desta técnica, pouco foi discutido sobre a quantidade de compostos formados. De Souza *et al*⁸⁷ monitorou a oxidação controlada da quinolina e do dibenzotiofeno por ESI-MS. Os resultados mostraram que à medida que se aumenta o tempo da oxidação, uma gama de compostos é formada levando a uma complexidade de sinais. Por meio destes dois exemplos, percebe-se, portanto, uma grande carência de estudos que abordam com maior detalhamento possível a natureza dos compostos formados durante o oxitratamento e bem como daqueles resistentes a este processo. Tais informações são essenciais para melhorar e inferir novos ajustes nesse importante método de remoção de organosulfurados e nitrogenados de combustíveis.

O monitoramento das mudanças composicionais de derivados de petróleo como o diesel durante o HDT, também foi realizada utilizando técnicas cromatográficas acopladas à espectrometria de massas.⁷⁵ Esses estudos, em sua maioria, foram realizados para compostos isolados, e pouco foi relatado sobre a influência do HDT na composição total destas frações. A grande contribuição destes estudos foi, a partir de dados cinéticos, a determinação da reatividade e ordem de reação de compostos como benzo- e dibenzoquinolinas, benzocarzóis entre outros, além de determinar os possíveis mecanismos de hidrogenação de tais compostos⁷⁶

É notório, portanto, que a análise e identificação dos compostos formados ou resistentes aos processos de HDT e oxitratamento não é uma tarefa fácil, devido à complexidade composicional do diesel. Por outro lado, é essencial

⁸⁶ Shiraishi, Y.; Tachibana, K.; Hirai, T.; Komasa, I., Desulfurization and Denitrogenation Process for Light Oils Based on Chemical Oxidation followed by Liquid-Liquid Extraction. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 4362-4375.

⁸⁷ De Souza, W; Guimarães, I. R.; Guerreiro, M. C.; Oliveira, L. C. A.; Catalytic oxidation of sulfur and nitrogen compounds from diesel. *Appl. Catal. A.* **2009**, 360, 205-209.

identificar estes compostos com o intuito de se obter métodos mais eficientes para removê-los deste combustível. A técnica de ESI FT-ICR MS possui a capacidade de detectar e identificar milhares de compostos polares em misturas orgânicas complexas, desse modo, esta técnica analítica se enquadra perfeitamente no contexto do monitoramento dos processos descritos anteriormente. Assim, utilizou-se ESI FT-ICR MS para acompanhar as mudanças composicionais, principalmente a dos compostos nitrogenados e sulfurados de amostras de diesel submetidas a processos de adsorção, hidrotratamento e processos oxidativos

4.2 - Parte Experimental

4.2.1 - Amostras

Para este estudo foram utilizadas amostras de diesel submetidas aos processos de adsorção, hidrotratamento e oxitramento, bem como as obtidas a partir de tais processos. A descrição completa de todas as amostras analisadas está representada na **Figura 34**.

4.2.2 - Metilação dos compostos de enxofre e preparação das amostras.⁸⁸

Amostras de diesel (200 mg) foram diluídas com 20 mL de diclorometano (CH_2Cl_2). Um total de 50 μL de iodeto de metila e 2 mL de uma solução de tetrafluoroborato de prata em diclorometano (20 mg/mL) foram adicionados na solução de diesel. A mistura foi imersa em um banho ultrassônico por 5 min e depois deixada para reagir por 48 horas a temperatura ambiente. O precipitado, iodeto de prata, foi removido por filtração da mistura reacional e lavado com CH_2Cl_2 . Os sais tiofênicos metilados e diesel que não reagiu foram obtidos pela evaporação do CH_2Cl_2 da solução filtrada. Um total de 1 mL de hexano foi

⁸⁸ Muller, H.; Andersson, J. T.; Scharader, W. Characterization of High-Molecular-Weight Sulfur-Containing Aromatics in Vacuum Residues Using Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 2536-2543.

adicionado nesta mistura, e a maior parte do diesel que não reagiu foi dissolvido e separado dos sais tiofênicos metilados.

Os sais tiofênicos (10 mg) foram diluídos com 1 mL de CH₂Cl₂. Um total de 5 µL desta solução foi diluído com 1 mL de uma solução de tolueno/metanol/CH₂Cl₂ (3:3:4). Esta solução foi injetada no LTQ FT Ultra.

4.2.3 - Condições das análises

ESI(±) FT-ICR MS. Uma amostra de diesel (2 mg) foi dissolvida em 2 mL de tolueno obtendo uma solução de 1 mg/mL de diesel. Um volume de 0,5 mL desta solução foi transferida para um *vial* de 1mL e diluída com 0,5 mL de metanol contendo 0,1 % de ácido fórmico para análises no modo positivo ou 0,1 % de hidróxido de amônia para análises no modo negativo. Esta solução foi injetada no LTQ FT Ultra (ThermoScientific, Bremen, Germany) com auxílio de uma bomba de seringa (Havard). As condições de ESI foram: voltagem do capilar (3.10 kV), tube lens (148 V) para o modo positivo e 100 V para o modo negativo, e fluxo de 5 µl/min.

As análises das soluções dos sais tiofênicos envolveram as mesmas condições descritas para análise das amostras de diesel.

4.2.4 - Processamento de dados

Os espectros obtidos foram convertidos em *txt* utilizando o *software* Xcalibur 2.0 (Thermo Scientific –Bremen – Alemanha). Esses espectros convertidos foram analisados por um *software* especialmente desenvolvido para análise de dados em petroleômica o **Petro MS**.⁵⁶

4.3 - Resultados e discussão

4.3.1 – As condições do HDT das amostras analisadas

Com o propósito de monitorar as mudanças do perfil dos compostos polares no processo de hidrotreatamento, analisou-se 16 amostras de diesel, cada uma oriunda de uma condição específica, como ilustrado na **Figura 34**. O diesel como recebido na refinaria, antes de entrar nos dois processos é a Carga Diesel. Esta amostra foi submetida a um processo de adsorção (remoção de compostos nitrogenados utilizando materiais adsorventes) em diferentes níveis de severidade fornecendo as amostras ADS700, ADS400 e ADS100 com teores distintos de nitrogênio total. A amostra Carga Diesel foi submetida ao HDT em diferentes níveis de temperatura (340, 360 e 380 °C), pressão (60, 80 e 100 atm) e velocidade espacial (LHSV) (1, 1.67 e 2.33). A amostra ADS400 também foi submetida ao mesmo processo em dois níveis de temperatura (340 e 360 °C), com finalidade de avaliar o efeito da adsorção de compostos nitrogenados anterior ao processo de HDT.

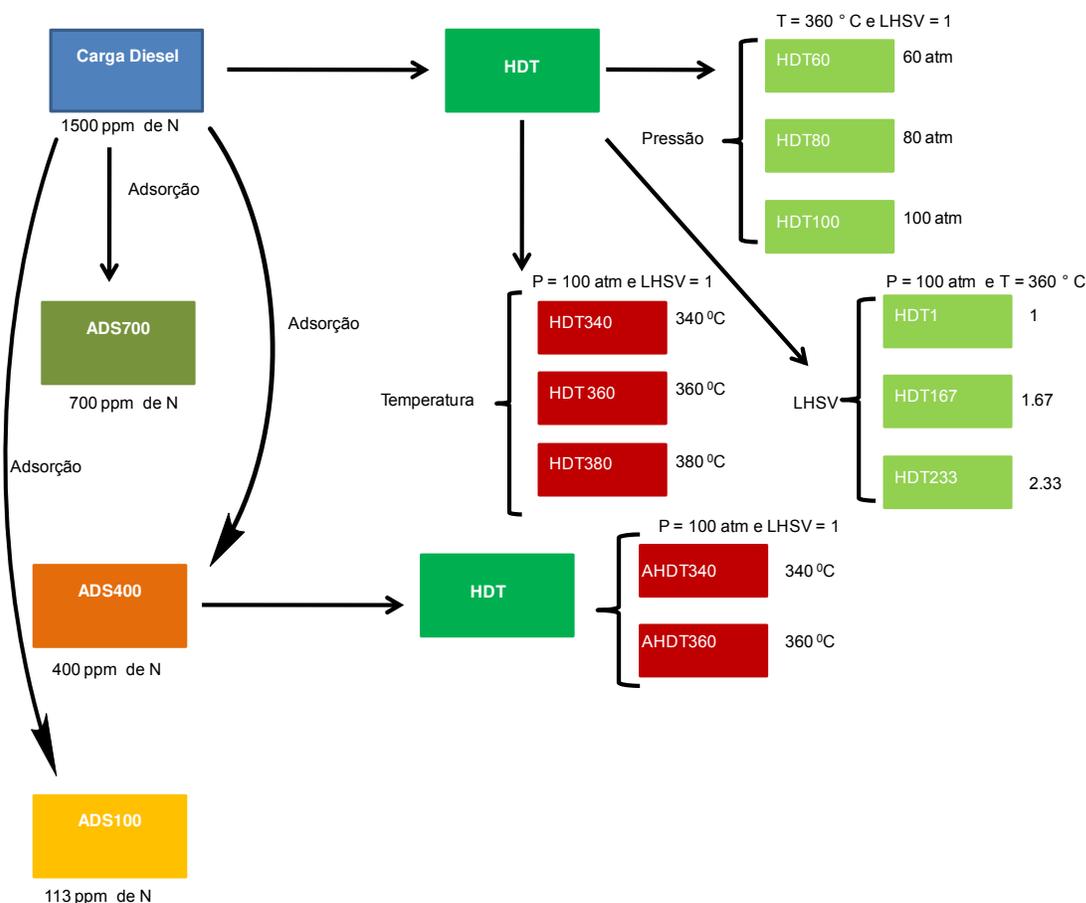


Figura 34. Esquema abordando as amostras de diesel analisadas. Monitorou-se o hidrotratamento em diferentes estágios de severidade em relação a temperatura, pressão e velocidade espacial (LHSV). Além da variação composicional no hidrotratamento, as mudanças composicionais decorrentes da adsorção de compostos polares foram monitoradas. As mudanças composicionais do hidrotratamento de uma amostra, ADS400, também foram analisadas por ESI FT-ICR MS.

4.3.2 - Monitoramento do perfil dos compostos polares frente à adsorção prévia ao HDT

A velocidade da reação de hidrogenitrogenação (HDN) é a menor dentro das famílias de reações que ocorrem no processo de HDT,⁸⁹ visto que, a velocidade de clivagem da ligação C-N é limitada pelas velocidades da hidrogenação dos anéis contendo nitrogênio. Isto torna a hidrogenação dos compostos heterocíclicos nitrogenados do diesel complicada, além de apresentar um alto consumo de hidrogênio. Outra complicação do HDN é que os compostos nitrogenados básicos podem ficar adsorvidos nos sítios catalíticos dos catalisadores usados nestes processos de refino, o que resulta no envenenamento dos sítios catalíticos.⁹⁰

Para facilitar a remoção dos compostos heterocíclicos aromáticos contendo nitrogênio por processos de HDT é usual realizar um pré-tratamento das cargas de diesel por adsorção, com finalidade de remover, principalmente, os nitrogenados básicos que podem envenenar os catalisadores e também para aumentar a eficiência da hidrogenação perante aos compostos não-básicos (indóis e carbazóis).⁹¹

Uma gama de adsorventes podem ser utilizados para remover os compostos heteroatômicos do diesel, incluindo zeólitas,⁹² carbono ativado,⁹³ alumina ativada⁹⁴ e sílica gel.⁹⁵ Um pré-tratamento do diesel com um destes

⁸⁹ Saban, M. D.; Skala, D. U.; Jovanovic, J. A.; Mayn, V. W.; Rahinmian, I. G. H. Hydrodenitrogenation of aleksinac shale oil distillates in a pilot trickle-bed reactor. *Fuel Process Technol* **1992**, 30, 15-31.

⁹⁰ Liu, K.; Ng, F.T.T. Effect of the nitrogen heterocyclic compounds on hydrodesulfurization using in situ hydrogen and a dispersed Mo catalyst, *Catal. Today* **2010**, 149, 28–34.

⁹¹ Furimsky, E., Hydrodenitrogenation of petroleum, *Cat. Rev. Sci. Eng.* **2005**, 47, 297–489.

⁹² Hernandez-Maldonado, A. J.; Yang, R.T. Denitrogenation of transportation fuels by zeolites at ambient temperature and pressure, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1004–1006.

⁹³ Almarri, M.; Ma, X. L.; Song, C.S. Selective adsorption for removal of nitrogen compounds from liquid hydrocarbon streams over carbon- and alumina-based adsorbents, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, 48, 951–960.

⁹⁴ Srivastav, A.; Srivastava, V.C.; Adsorptive desulfurization by activated alumina, *J. Hazard. Mater.* **2009**, 170, 1133–1140.

adsorventes seguido por um processo de HDT tem levado a obtenção de combustíveis com baixo teor de compostos sulfurados e nitrogenados.⁹⁶ O grande desafio, contudo, é obter adsorventes que consigam, seletivamente, remover os compostos nitrogenados e sulfurados, uma vez que muitos compostos aromáticos apresentam formas estruturais similares aos compostos nitrogenados e sulfurados. Nesta perspectiva é vital a pesquisa por novos tipos de adsorventes.

As argilas bentonitas, que são essencialmente silicatos hidratados de alumínio⁹⁷, são uma opção promissora para desempenharem a função de tais adsorventes. Estas argilas quando ativadas, principalmente por ácidos, têm um grande potencial na remoção de compostos contendo nitrogênio de combustíveis como o diesel.⁹⁸ Este adsorventes naturais estão sendo testados com o propósito de remover, principalmente, os compostos nitrogenados em cargas de diesel do processo de HDT. Com a finalidade de monitorar a variação composicional dos compostos frente a um processo de adsorção, anterior ao HDT, o qual fez do uso de adsorventes comerciais do tipo argilas betonitas, analisou-se por ESI(+) FT-ICR MS a amostra Carga Diesel, carga do processo, e as amostras ADS700, ADS400 e ADS100, obtidas a partir diferentes condições de adsorção.

Os espectros de ESI(+) FT-ICR MS das amostras analisadas estão representados na **Figura 35**. Estes espectros mostram a variação da composição dos compostos básicos presentes no diesel frente às diferentes condições do processo de adsorção. Pode-se observar que quanto maior a severidade da condição, maior foi a remoção dos compostos básicos. As amostras ADS400 e ADS100 são as que, visualmente, apresentam a menor quantidade de sinais detectados decorrentes da adsorção dos compostos básicos pelos sítios ácidos do adsorvente utilizado. Ao comparar o perfil do espectro da amostra Carga Diesel

⁹⁵ Choi, K. H.; Korai, Y.; Mochida, I.; Ryu, J. W.; Min, W. Impact of removal extent of nitrogen species in gas oil on its HDS performance: an efficient approach to its ultra deep desulfurization, *Appl. Catal. B* **2004**, 50, 9–16.

⁹⁶ Levy, R. E.; Rappas, A. S.; Nero, V. P.; Decanio, S. J.; *Resumos do NPRA ANNUAL MEETING*, New Orleans, EUA, **2001**.

⁹⁷ Grim, R. E., *Clay Mineralogy*, McGraw Hill, 1ª Ed., N.York, **1953**.

⁹⁸ Mikail, S.; Zaki, T.; Khalil, L. Desulfurization by an economically adsorption technique. *Appl. Catal A* **2002**, 227, 265-278.

com o perfil da amostra ADS700 é notório a diminuição da intensidade dos sinais na faixa de m/z 250-350 e aumento da intensidade relativa dos sinais com valores de m/z mais elevada no espectro da ADS700. A retenção dos compostos com m/z 250-350 nos sítios ácidos do adsorvente favorece a ionização dos compostos de maior massa molecular, os quais apresentam menor eficiência de ionização por ESI.⁹⁹

Na expansão dos espectros das amostras analisadas (**Figura 35**), nota-se que na amostra ADS100 não há sinais referentes aos compostos nitrogenados, observados em outras amostras, devido à remoção dos mesmos pelo processo em questão. Assim, o teor de nitrogênio desta amostra (113 ppm) é referente à presença de nitrogenados não-básicos (indóis e carbazóis), os quais não foram removidos com toda a seletividade como foram os básicos. A intensidade relativa do composto $C_{33}H_{44}N$ (DBE 13) diminui, sucessivamente, da amostra Carga Diesel a amostra ADS400 até o seu desaparecimento na amostra ADS100, exemplificando assim, o decaimento destes compostos conforme aumenta a severidade da adsorção.

Os gráficos DBE *versus* número de carbono dos compostos básicos da classe de compostos nitrogenados interceptados no modo positivo, da amostra Carga Diesel e das amostras de diesel oriundas do processo de adsorção estão representados na **Figura 36**. Observa-se por estes gráficos, que conforme aumenta a severidade da adsorção há uma diminuição gradual dos compostos nitrogenados, uma vez que as intensidades relativas dos mesmos diminuem progressivamente. Na amostra Carga Diesel a remoção dos compostos mais intensos, DBE 6-9 com número de carbono variando de 20 a 30, favorece a visualização de compostos com valores de DBE e de número de carbono maiores, como observado na amostra ADS700. Isto deve-se a diminuição do efeito de supressão iônica destes compostos que impossibilitava a ionização dos compostos com valores elevados de DBE e número de carbono na amostra Carga Diesel.⁹⁹ Já na amostra oriunda da condição mais severa de adsorção não se

⁹⁹ Hendriksen T.; Juhler R.K.; Svensmark B, Cech N.B. The relative influences of acidity and polarity on responsiveness of small organic molecules to analysis with negative ion electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS). *J Am Soc Mass Spectrom* **2005**,16,446–55.

observa compostos nitrogenados básicos, sendo interceptados apenas compostos da classe OS, como observado na **Figura 37**.

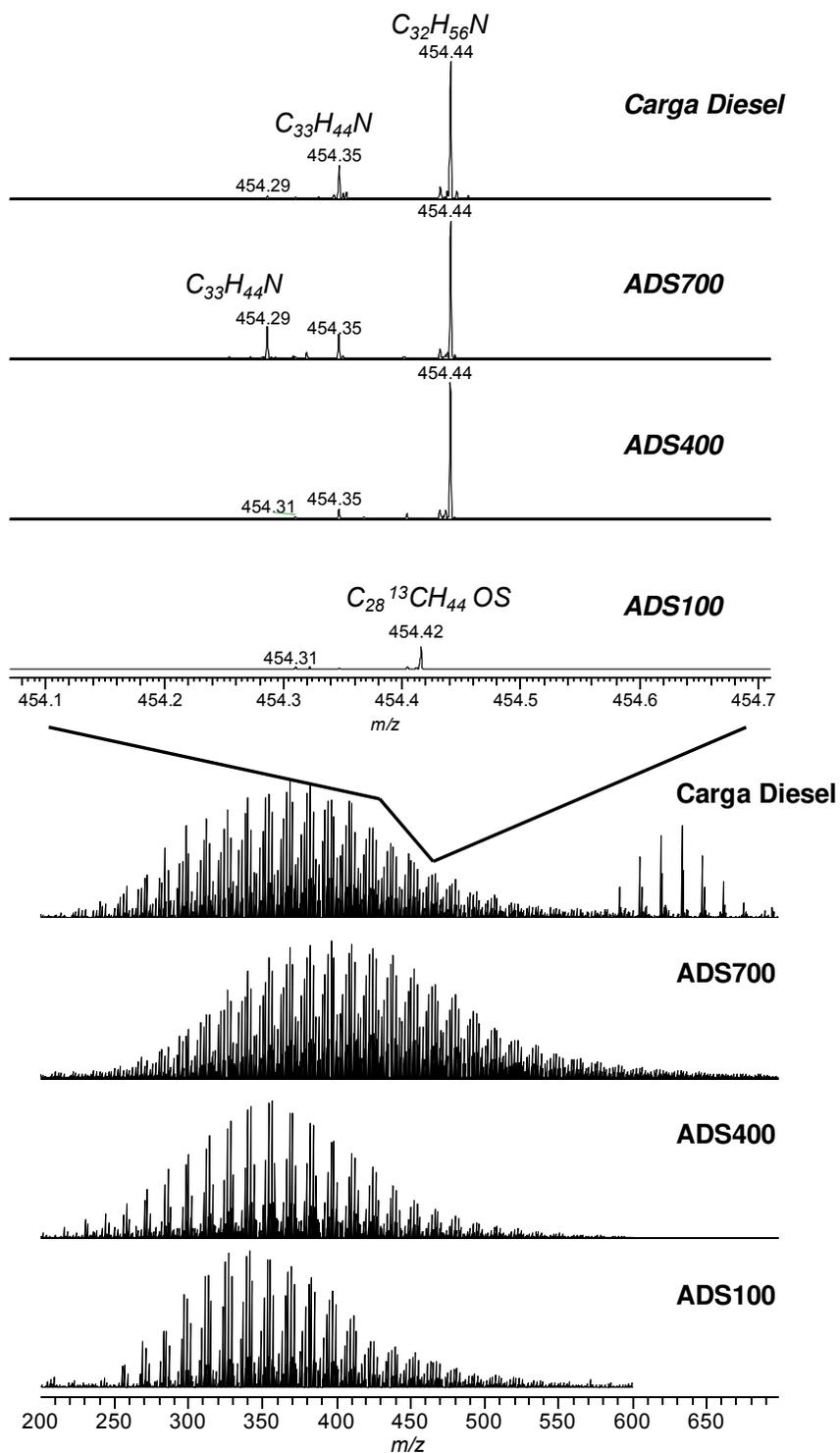


Figura 35. Espectros de ESI(+) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostra obtidas após tratamento com alumina em diferentes tempos de adsorção.

A remoção dos compostos nitrogenados durante o processo de adsorção possibilitou a observação por ESI de classes de compostos de menor basicidade. A amostra Carga Diesel apresenta compostos da classe N e N2 enquanto que na amostra ADS700 observam-se apenas compostos da classe N, devido remoção dos compostos da classe N2. Já na amostra ADS400 compostos pertencentes à classe NO, hidroxipiridinas, foram identificados. Esses compostos são menos básicos que as piridinas, indicando que a remoção dos compostos da classe N diminuiu os efeitos de supressão iônica, o que favorece, portanto, a ionização de compostos de menor basicidade por ESI. Nota-se também, que a intensidade relativa dos compostos da classe N diminui abruptamente da amostra ADS700 para amostra ADS400. Uma possível explicação é a remoção dos componentes da classe N2 que competem com os sítios ativos do adsorvente, desse modo sem competição, majoritariamente os compostos adsorvidos são da classe N.

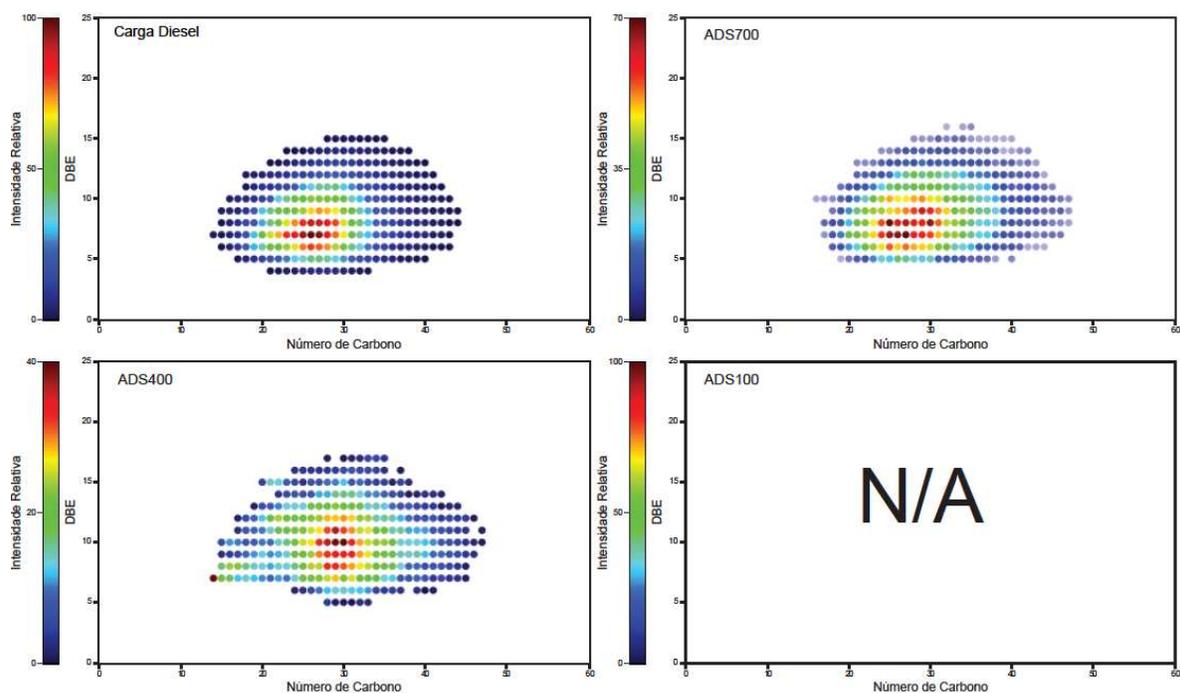


Figura 36. Gráficos DBE *versus* número de carbono da classe N por ESI(+) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostras de diesel resultantes do processo de adsorção.

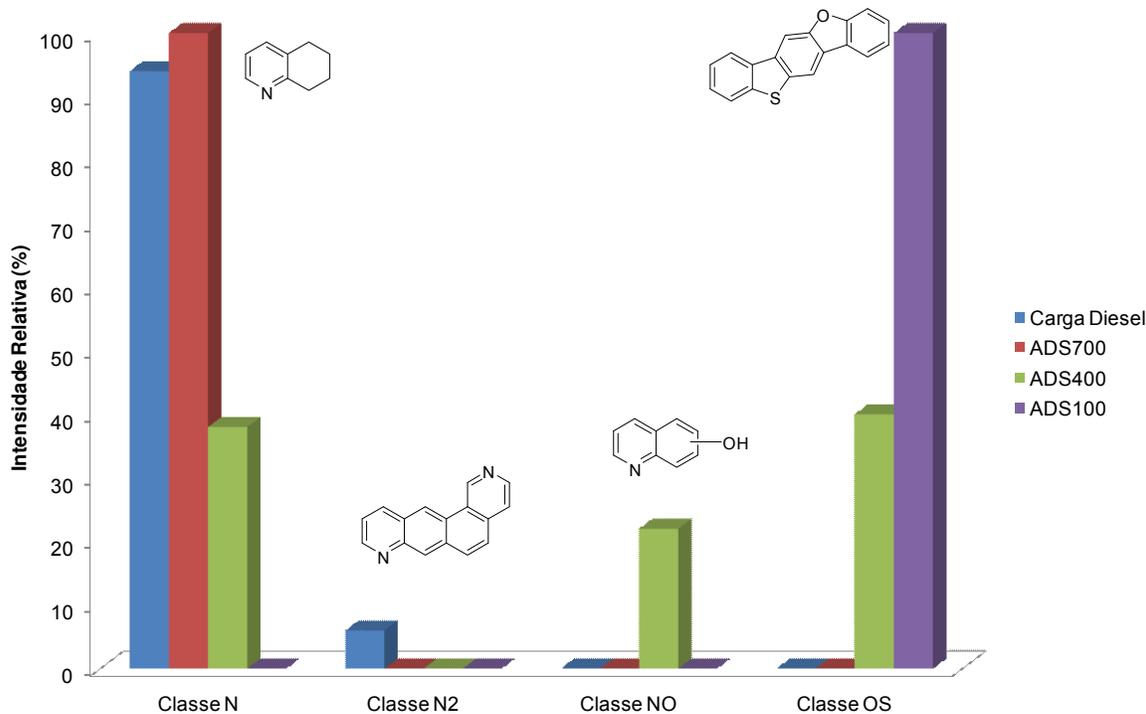


Figura 37. Classes de compostos identificadas por ESI(+) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostras de diesel resultantes do processo de adsorção.

A adsorção, principalmente, dos compostos nitrogenados é devido à seletividade do adsorvente utilizado, a qual é dependente de interações de natureza ácido-base.¹⁰⁰ Como o adsorvente utilizado foi tratado com ácido, isso aumentou sua avidéz por compostos básicos, explicando assim a remoção dos nitrogenados básicos.

O teor de nitrogênio total da amostra ADS100, como já discutido, deve-se basicamente aos compostos nitrogenados não-básicos (indóis e carbazóis). Apesar de o adsorvente utilizado apresentar maior seletividade aos compostos nitrogenados básicos observa-se uma alteração dos compostos nitrogenados não-básicos (carbazóis), **Figura 38**. Estudos apontam que o fator de seletividade da adsorção da quinolina em adsorventes ácidos é 16.5 enquanto do indol é 12.8.¹⁰⁰ Isto corrobora, portanto, com a alteração do perfil dos compostos nitrogenados

¹⁰⁰ Kim, J. H.; Ma, X.; Zhou, A.; Song, C., Ultra-deep desulfurization and denitrogenation of diesel fuel by selective adsorption over three different adsorbents: A study on adsorptive selectivity and mechanism. *Catal Today* **2006**, 111, 76-83.

não-básicos. Comparando os diagramas de carbono *versus* DBE da amostra Carga Diesel com a amostra ADS100 (**Figura 38**) percebe-se que, com a remoção dos compostos de maior abundância relativa (DBE 12- dibenzocarbazol), é possível visualizar compostos com maiores DBE e número de carbono. Esses compostos, em específico, estão presentes em todas as outras amostras analisadas, contudo devido aos efeitos de supressão iônicos já discutidos, não foram observados nestas amostras. Outro fato que confere uma visualização dos compostos de maior *m/z* no decorrer da adsorção é a remoção dos compostos da classe O2 (**Figura 39**), os quais apresentam maior acidez dos que os nitrogenados não-básicos.

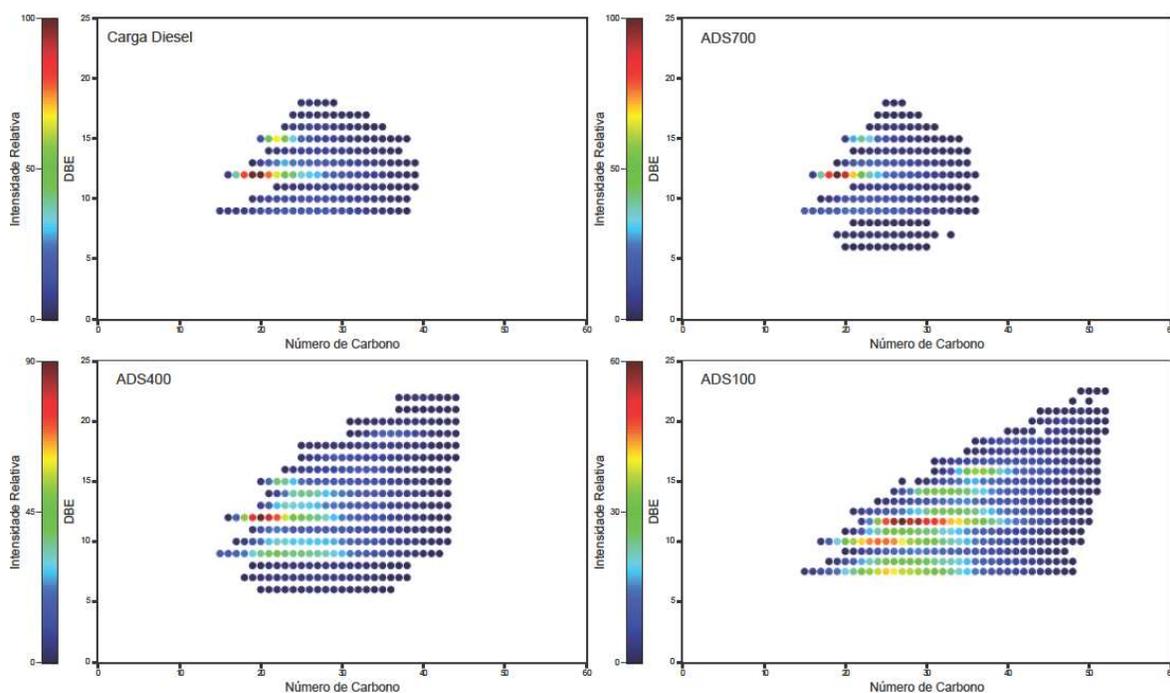


Figura 38. Gráficos DBE *versus* número de carbono da classe N por ESI(-) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostras de diesel resultantes do processo de adsorção.

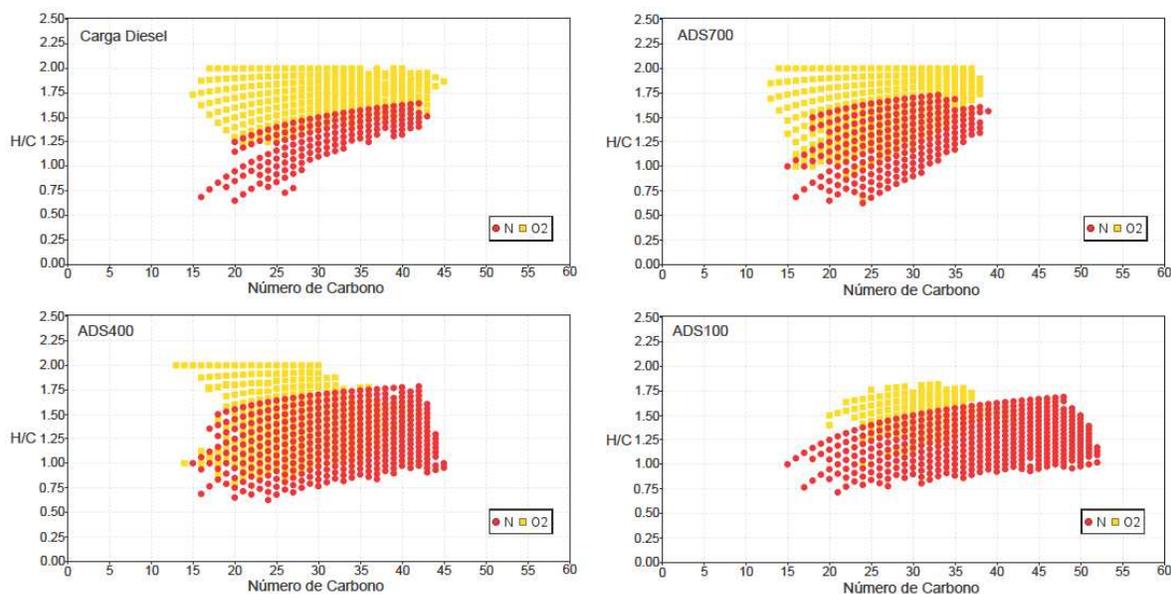


Figura 39. Diagramas de van Krevelen das classes O2 e N, identificadas por ESI(-) FT-ICR MS, da amostra (Carga Diesel) e das amostras de diesel resultantes do processo de adsorção.

4.3.3 - Monitoramento do perfil dos compostos polares no HDT

A composição dos compostos polares, principalmente dos nitrogenados, foi monitorada durante variações de temperatura, pressão e LHSV no processo de HDT.

Os espectros de ESI (\pm) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostras de diesel obtidas pelo HDT sob três diferentes temperaturas, estão apresentados na **Figura 40** e **Figura 41**. Estes espectros mostram a variação da composição dos compostos básicos e não-básicos presentes no diesel devido o efeito da temperatura durante o hidrotreatamento. No modo positivo, comparando o perfil do espectro da amostra Carga Diesel com o diesel hidrotreatado a 340 °C, nota-se que a gaussiana da distribuição dos compostos básicos está deslocada para maiores valores de m/z . Esse mesmo perfil é observado nas amostras obtidas pelo HDT nas temperaturas de 360 e 380°C, entretanto, com uma diminuição da quantidade de sinais detectados. Pela expansão destes espectros

(Figura 40), nota-se a diminuição da intensidade relativa do composto $C_{26}H_{42}N$, visto que quanto maior a temperatura, mais eficiente é a hidrogenação. Já no modo negativo, observa-se que a distribuição gaussiana dos compostos nitrogenados não-básicos é deslocada para valores menores de m/z nas amostras de diesel obtidas pelo HDT em temperaturas mais elevadas. Na expansão destes espectros, nesta mesma figura, observa-se que na amostra (Carga Diesel) o sinal de maior proporção relativa é o de um composto pertencente à classe O2. Nas amostras hidrotratadas esse sinal desaparece, visto que os compostos da classe O2 são facilmente removidos pelo hidrotratamento. Observando as outras classes, percebe-se que, conforme aumenta a temperatura do HDT, a intensidade relativa dos sinais de compostos como $C_{22}H_{26}O_1N$ e $C_{21}H_{22}O_2N$, tornam-se cada vez menores com aumento da temperatura do processo de HDT.

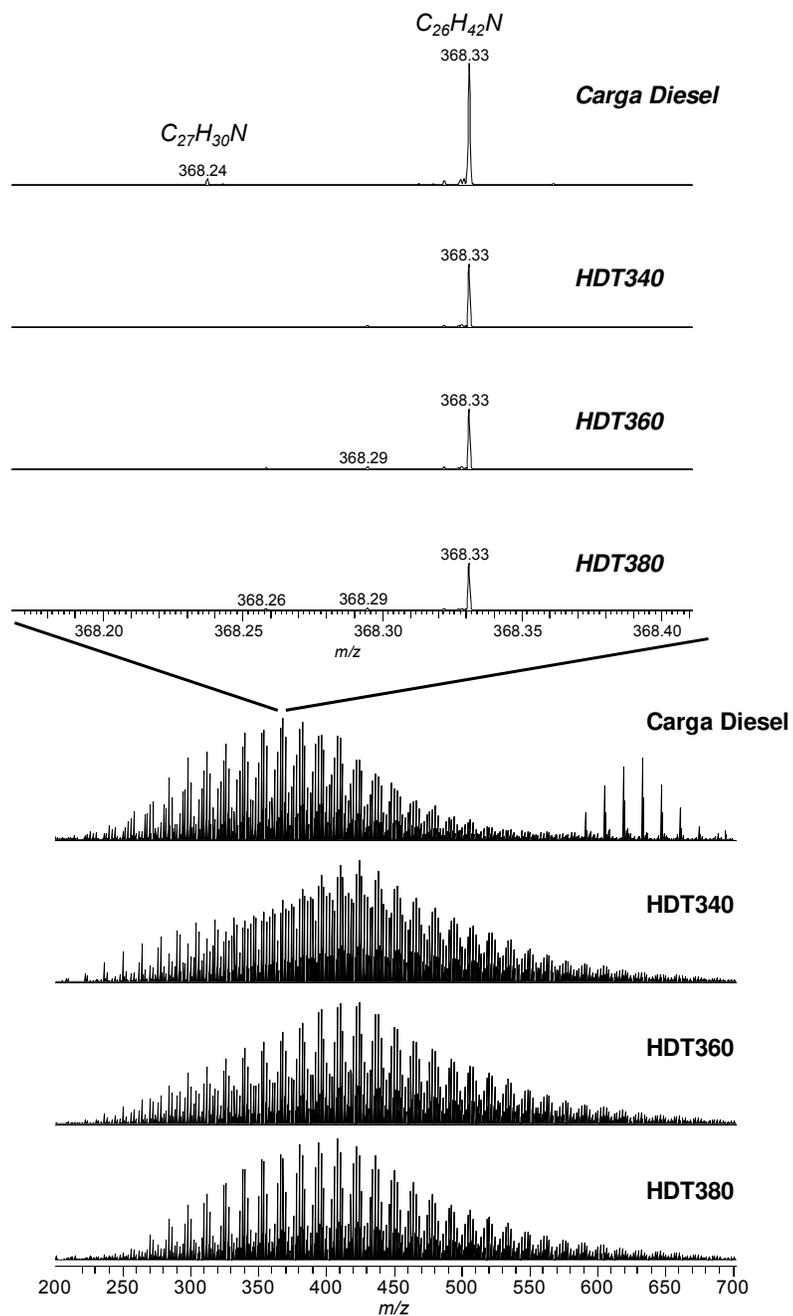


Figura 40. Espectros de ESI(+) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostra obtidas após HDT em diferentes temperaturas.

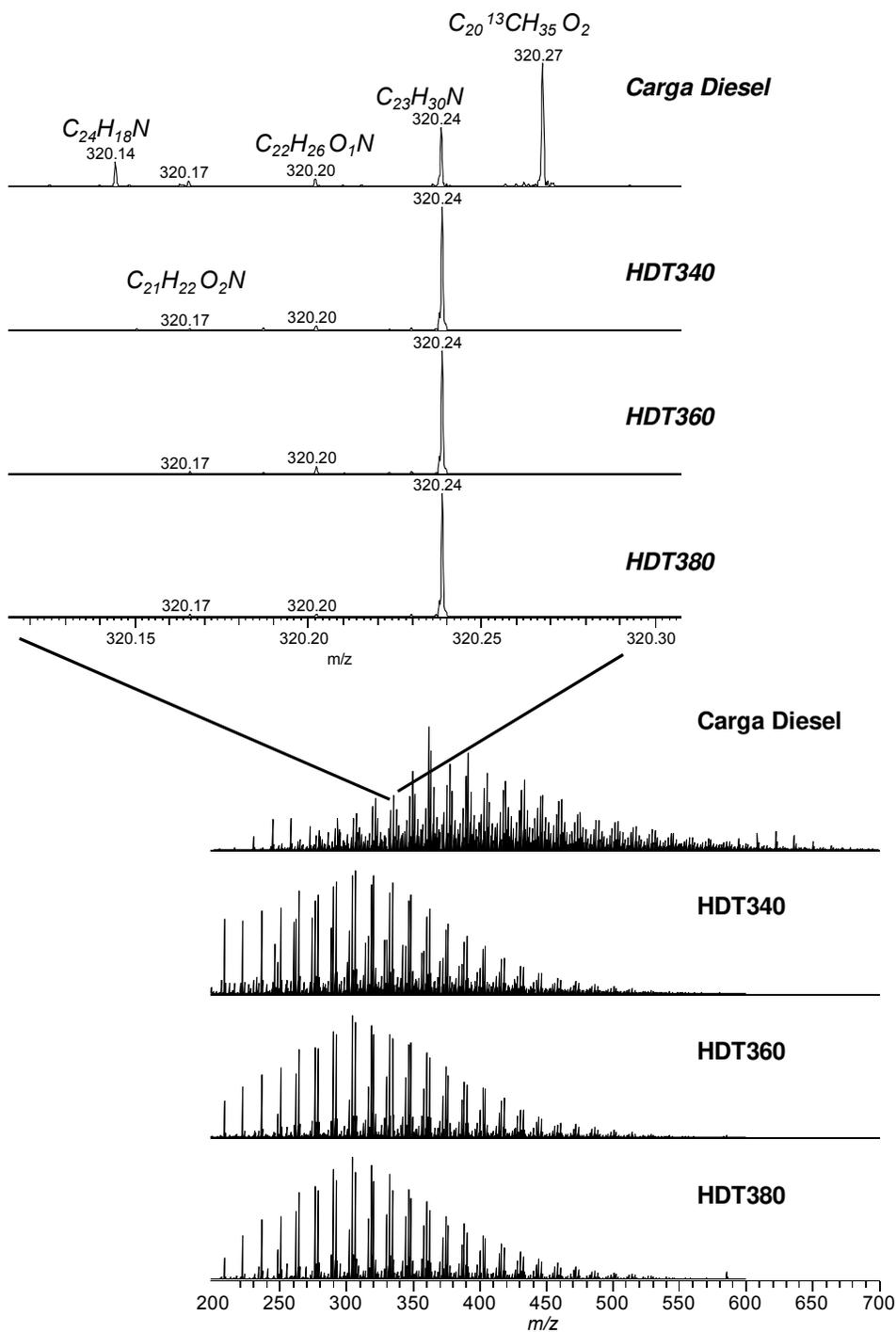


Figura 41. Espectros de ESI(-) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostra obtidas após HDT em diferentes temperaturas.

O perfil dos espectros de amostras de diesel obtidas após a variação de condições operacionais do HDT como pressão e temperatura apresentou similar

ao perfil dos apresentados anteriormente, observando, portanto, tendências similares.

A **Figura 42** retrata o efeito da temperatura durante o processo de HDT na distribuição dos DBE e número de carbono dos compostos da classe N identificados no modo positivo por ESI FT-ICR MS. Observa-se que conforme aumenta a severidade da condição (aumento de temperatura) há uma diminuição dos compostos com valores de DBE 11-18 e o aumento da intensidade dos compostos com DBE 3-7. Esta diminuição deve-se à hidrogenação de compostos com DBE maiores, totalmente aromatizados, formando os compostos de menor valor DBE (3-7). Na amostra HDT 340, nota-se o aumento da intensidade relativa dos compostos com DBE 3-7, contudo nas amostras de diesel obtidos pelo HDT em temperaturas de 360 e 380 °C a intensidade relativa destes compostos decai progressivamente. Essas observações indicam que a temperatura tem um grande efeito na remoção dos compostos nitrogenados básicos e que as séries de compostos com DBE 7-9 são as mais resistentes a este processo. Em relação ao grau de alquilação destes compostos nota-se que compostos com elevado número de carbono 40-50 e com valores elevados de DBE são observados na amostra HDT340 e nas subsequentes. O aparecimento de compostos com tais características deve-se, principalmente, pela diminuição da intensidade relativa dos compostos mais abundantes da carga, favorecendo assim, a ionização de compostos de maior massa molecular.

No gráfico da intensidade relativa dos DBEs dos compostos nitrogenados básicos (**Figura 43**) das amostras submetidas ao processo de HDT em diferentes temperaturas têm-se uma melhor visualização da formação de compostos com menor valor de DBE devido à hidrogenação de núcleos aromáticos de compostos poliaromáticos durante o curso do hidrotreatamento. As estruturas propostas para as séries de compostos da classe N, apresentadas nesta figura, são apenas uma possibilidade para os inúmeros isômeros de cada série.

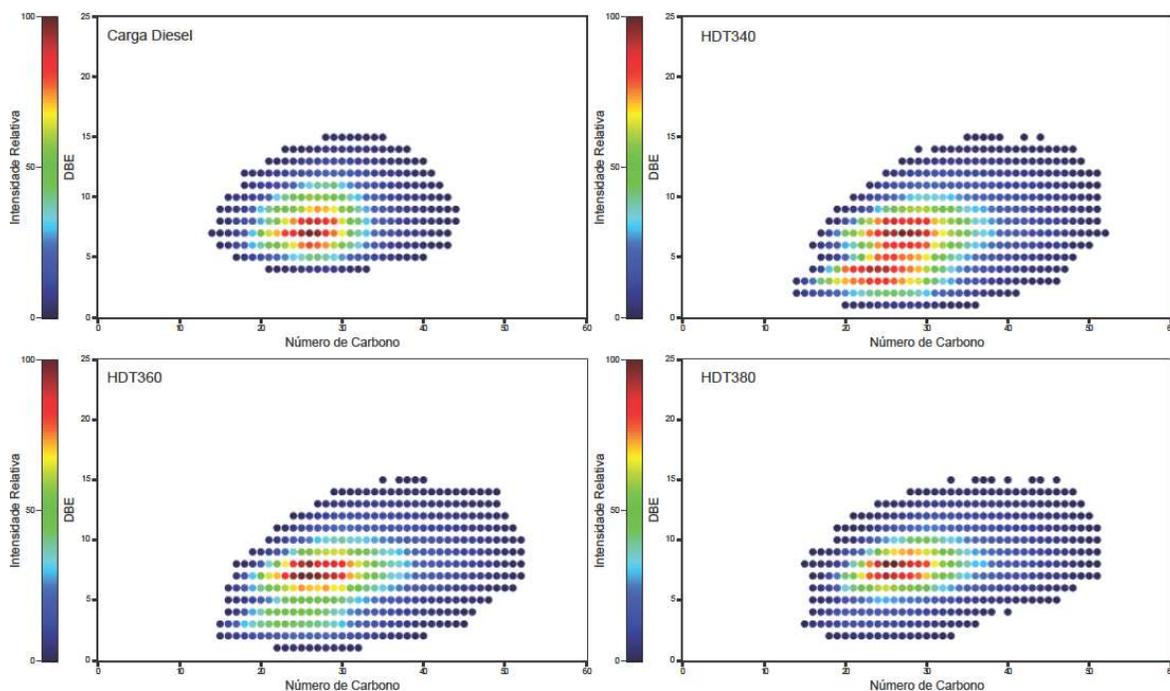


Figura 42. Gráficos do número de carbono versus DBE dos compostos da classe N identificados por ESI(+) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostra obtidas após o HDT em diferentes temperaturas.

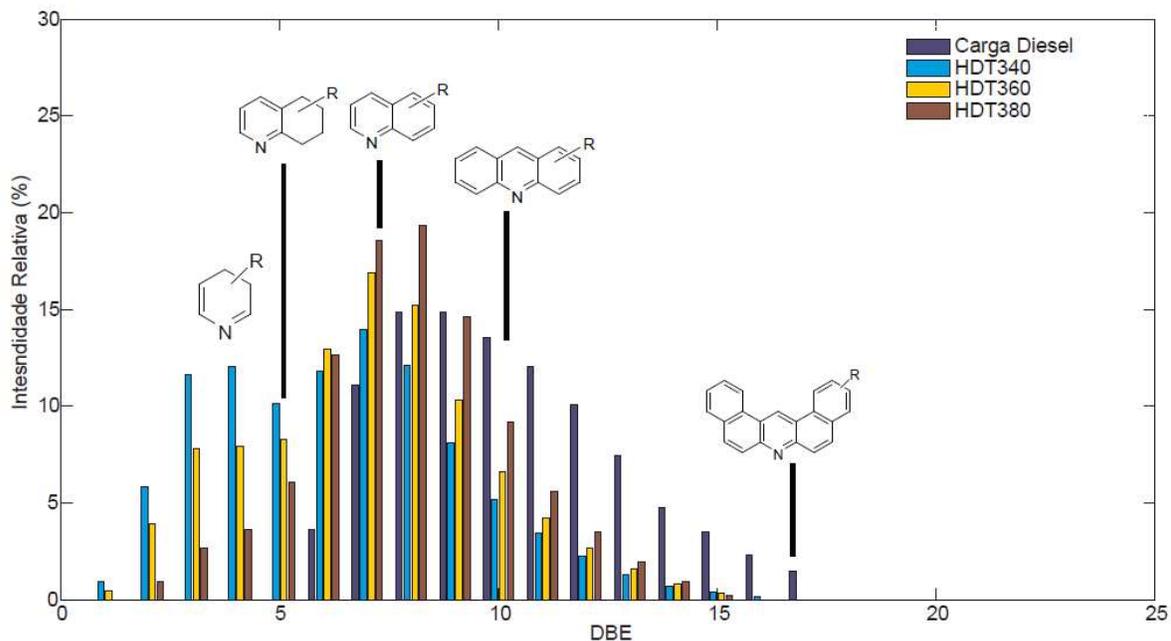


Figura 43. Intensidade Relativa das séries de DBE dos compostos da classe N identificados por ESI(+) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostra obtidas após o HDT em diferentes níveis temperatura.

A variação composicional dos compostos nitrogenados frente à variação da pressão no processo de hidrotreatamento apresentou-se similar as tendências observadas ao efeito da temperatura. Nota-se pelo gráfico da **Figura 44** a formação de compostos nitrogenados básicos de menor valor de DBE, contudo, em menor proporção à observada durante a variação da temperatura. Esta observação corrobora com a idéia de que a temperatura tem um efeito mais pronunciado que a pressão na hidrogenação catalítica destes compostos.

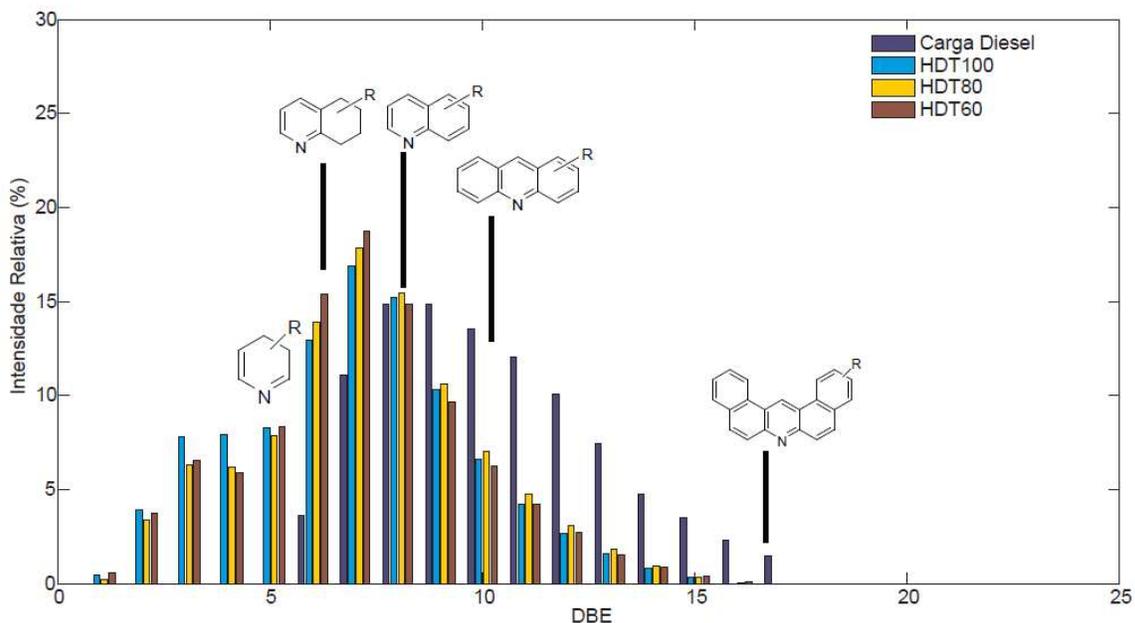


Figura 44. Intensidade Relativa das séries de DBE dos compostos da classe N identificados por ESI(+) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostra obtidas após o HDT em diferentes níveis de pressão.

A velocidade espacial (LHSV) da carga de diesel no leito poroso do catalisador apresenta um pronunciado efeito na alteração composicional dos compostos nitrogenados básicos, como ilustrado na **Figura 45**. Apesar de apresentar a mesma tendência observada anteriormente tanto para os efeitos de temperatura e pressão, nota-se que na amostra HDT233, produzida pelo HDT com velocidade espacial mais elevada (LHSV = 2.3), a proporção relativa de todos os DBEs é praticamente igual à proporção dos compostos da amostra HDT1, obtida com LHSV = 1,0. Isso indica que, em velocidades espaciais elevadas, o contato do

fluido com os poros do catalisador é menor, diminuindo, portanto, a eficiência da reação de hidrogenação.

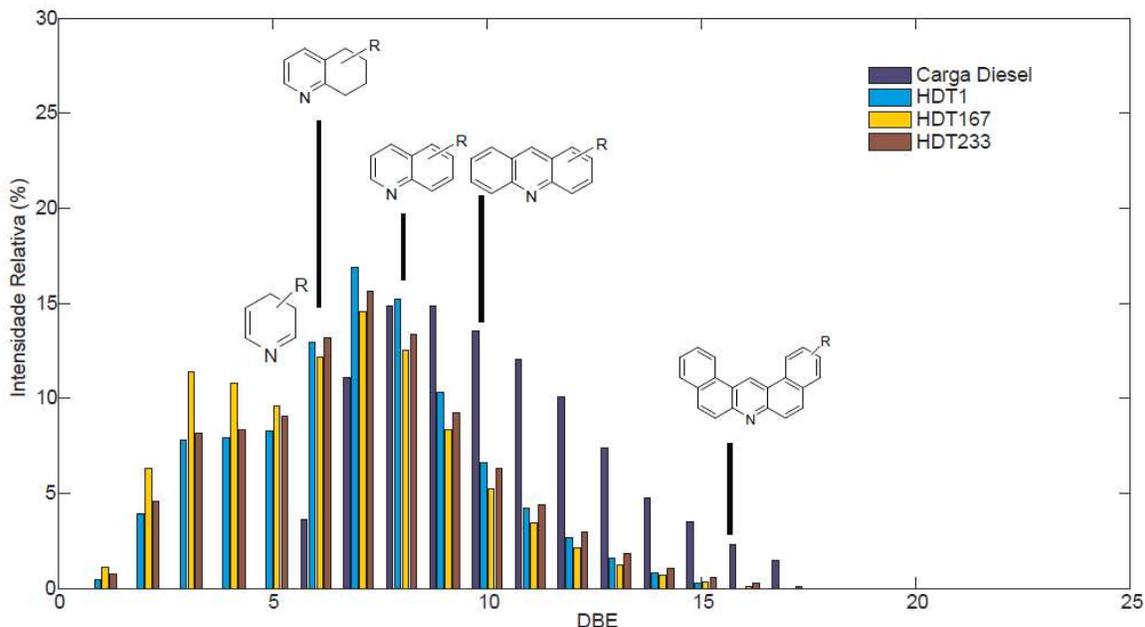
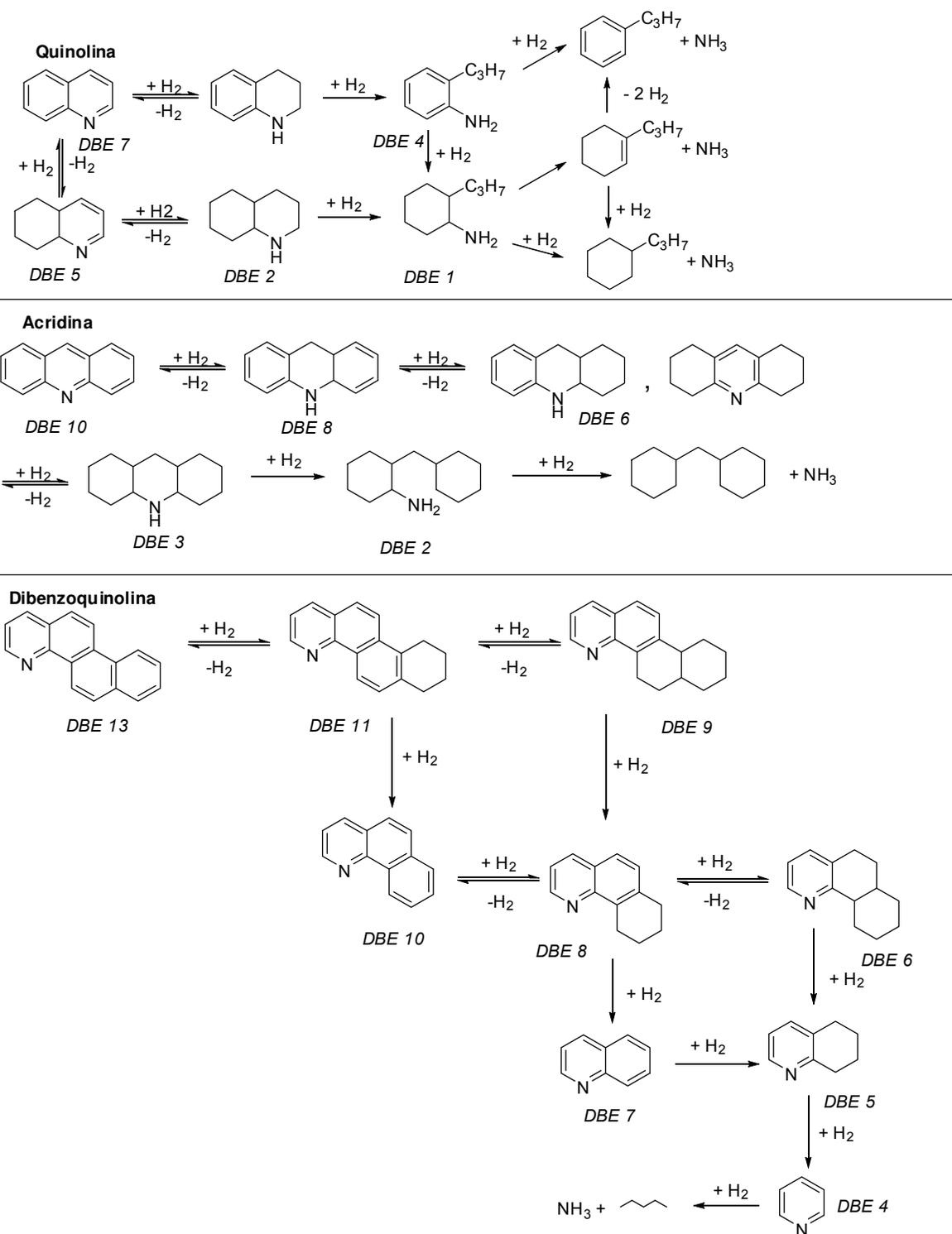


Figura 45. Intensidade Relativa das séries de DBE dos compostos da classe N identificados por ESI(+) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostra obtidas após o HDT em diferentes níveis de velocidade espacial.

Durante o HDT, para ocorrer a hidrogenação (HDN) a reação de hidrogenação dos anéis aromáticos ocorre em uma primeira etapa, enquanto que, reações de hidrogenólise da ligação C-N acontecem em uma segunda etapa, conforme esquematizado no **Esquema 5** para a reação de HDN da quinolina, acridina e dibenzoquinolina.¹⁰¹ A hidrogenação do anel heterocíclico é necessária para reduzir a energia de ligação entre o nitrogênio e o carbono e, assim, permitir a quebra da ligação entre esses átomos. As reações de hidrogenação dos anéis aromáticos são reversíveis, desta forma, é necessário que as condições de operação envolvam pressões parciais de H₂ elevadas a fim de garantir o deslocamento do equilíbrio no sentido favorável à formação dos compostos hidrogenados.

¹⁰¹ Nagai, M., Masunaga, T., Hydrodenitrogenation of a mixture of basic and non-basic polynuclear aromatic nitrogen compounds. *J. Catal.* **1988**, 67,1, 771-774.



Esquema 5. Possíveis rotas de hidrogenação de alguns dos compostos nitrogenados básicos presentes em diesel.

As reações esquematizadas no **Esquema 5** explicam a mudança de perfil dos compostos nitrogenados apresentados nos diagramas das **Figura 43**, **Figura 44** e **Figura 45** e explicam desse modo, a formação de compostos com menores valores de DBE.

O diagrama da **Figura 46** retrata as classes de compostos não-básicos para as amostras de diesel e as hidrotratadas em diferentes temperaturas. Compostos contendo apenas um átomo de nitrogênio (classe N – indóis) são resistentes ao processo de HDT. Nota-se que, conforme aumenta a severidade do HDT (aumento da temperatura), majoritariamente são os compostos desta classe que permanecem no diesel. Os compostos oxigenados, principalmente os ácidos, são preferencialmente removidos pelo HDT, visto que na amostra HDT340 já não se observa estes compostos. Já os compostos NO_x ($x = 1$ e 2) são gradativamente removidos conforme aumenta a severidade do HDT, devido principalmente, pela hidrogenólise das ligações C-O. Este perfil de classes identificadas nas amostras de diesel obtidas pelo processo de HDT em diferentes temperaturas é observado, também, para as amostras de diesel provenientes do HDT variando a pressão e velocidade espacial (LHSV).

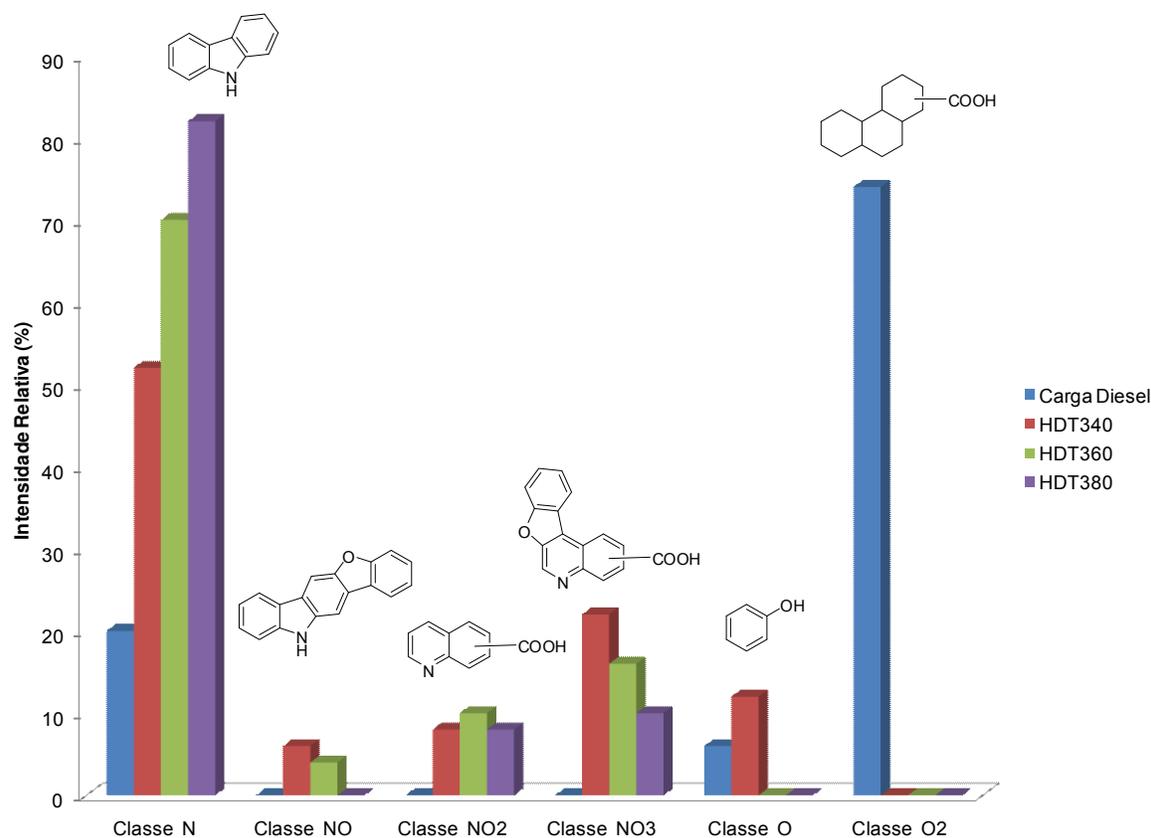


Figura 46. Abundância relativa de várias classes de compostos obtidos por ESI(-) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostra obtidas após o HDT em diferentes níveis de temperatura.

Os membros da classe N identificados por ESI(-) FT-ICR MS estão dispostos em função do DBE e número de carbono na **Figura 47**, para a carga e para as amostras de diesel obtidas a partir do HDT em diferentes níveis de temperatura. Nota-se por esta figura, que durante o curso do HDT houve um aumento da intensidade relativa dos compostos com valores de DBE 9-12 com número de carbono 20-30. Este aumento é devido à remoção preferencial de outras classes bem como pela formação de compostos com baixos valores de DBE. A formação destes compostos deve-se, basicamente, pela hidrogenação dos anéis aromáticos presentes em compostos com valores elevados de DBE.

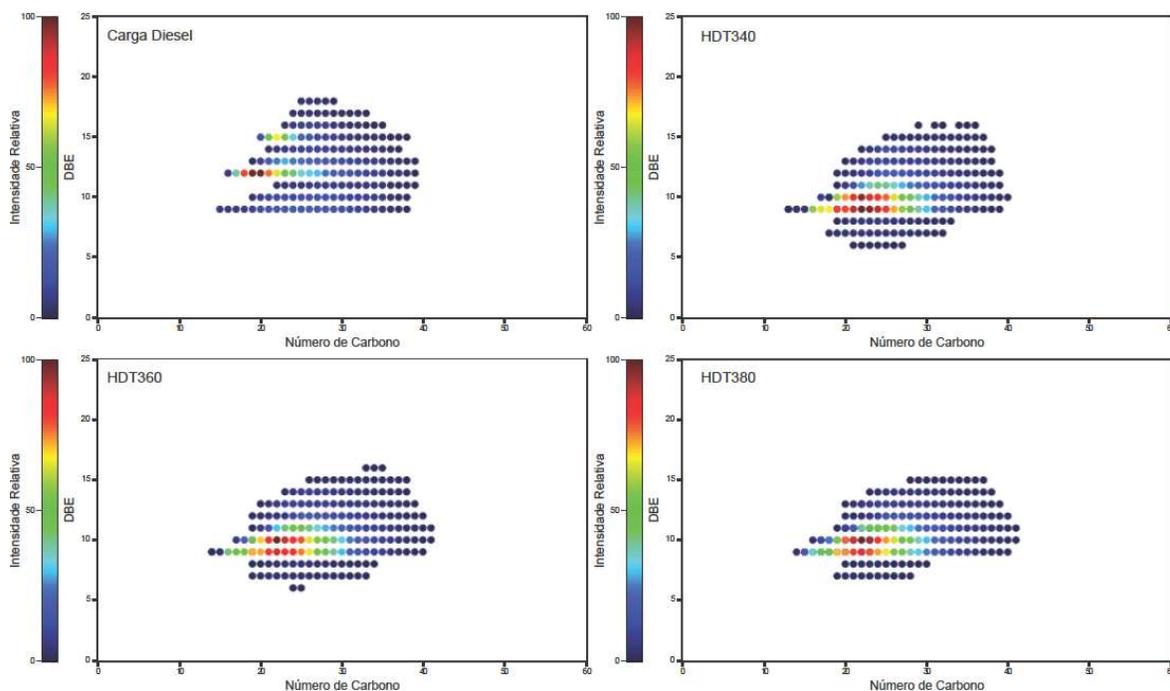


Figura 47. Gráficos do número de carbono *versus* DBE dos compostos da classe N identificados por ESI(-) FT-ICR MS da amostra (Carga Diesel) e das amostra obtidas após o HDT em diferentes níveis de temperatura.

Os diagramas das intensidades relativas das séries dos compostos nitrogenados identificados na amostra Carga Diesel e os identificados nas amostras de diesel resultantes do processo de HDT em diferentes níveis de temperatura, pressão e LHSV estão representados na **Figura 48**. Nestes diagramas os efeitos do HDT na composição das séries destes compostos são facilmente percebidos. Nota-se que em todas as condições analisadas há uma diminuição dos compostos de maior valor de DBE e aumento da intensidade relativa dos compostos com valor de DBE 9-10, além da formação de compostos com DBE 6 a 8.

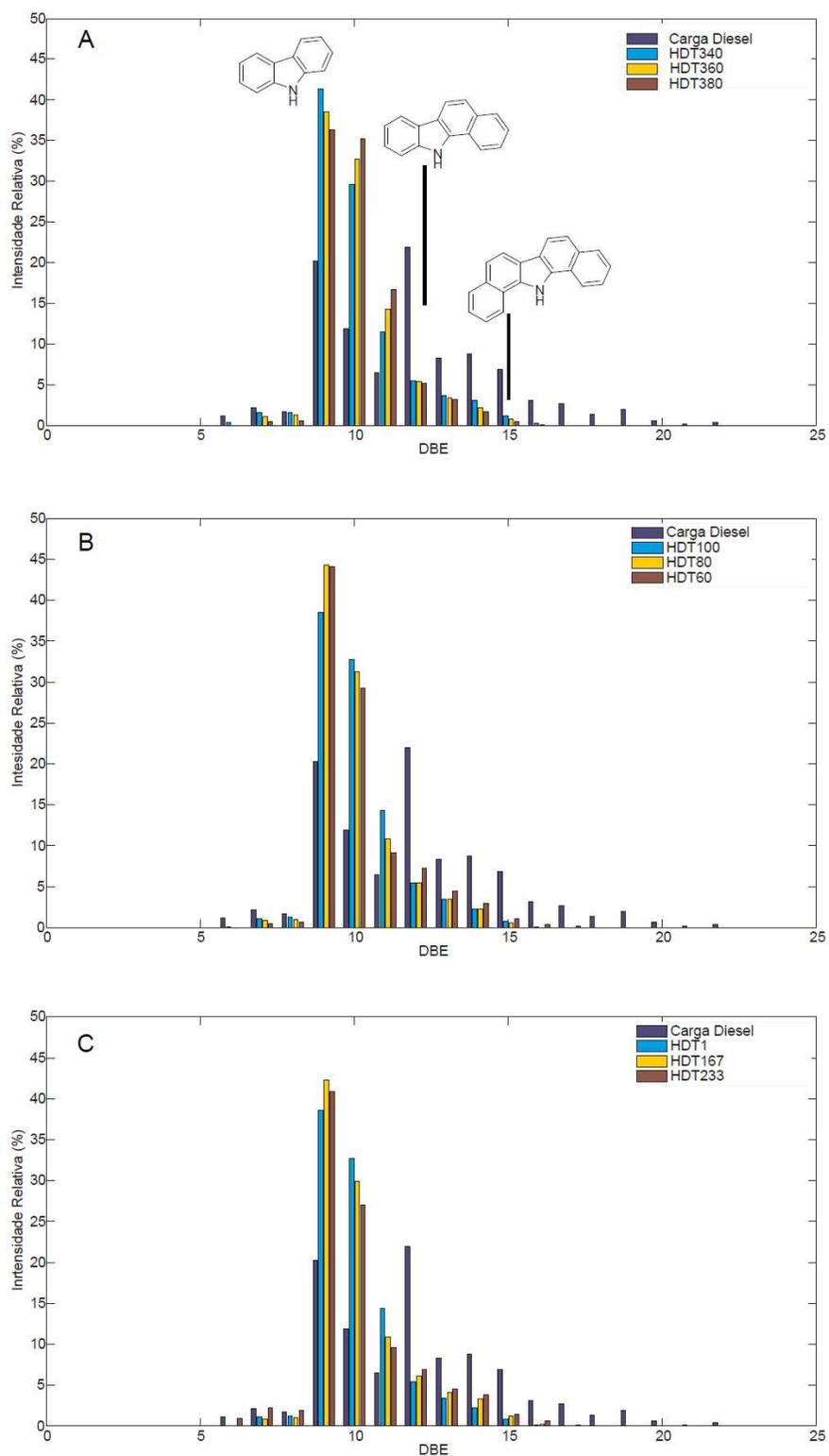
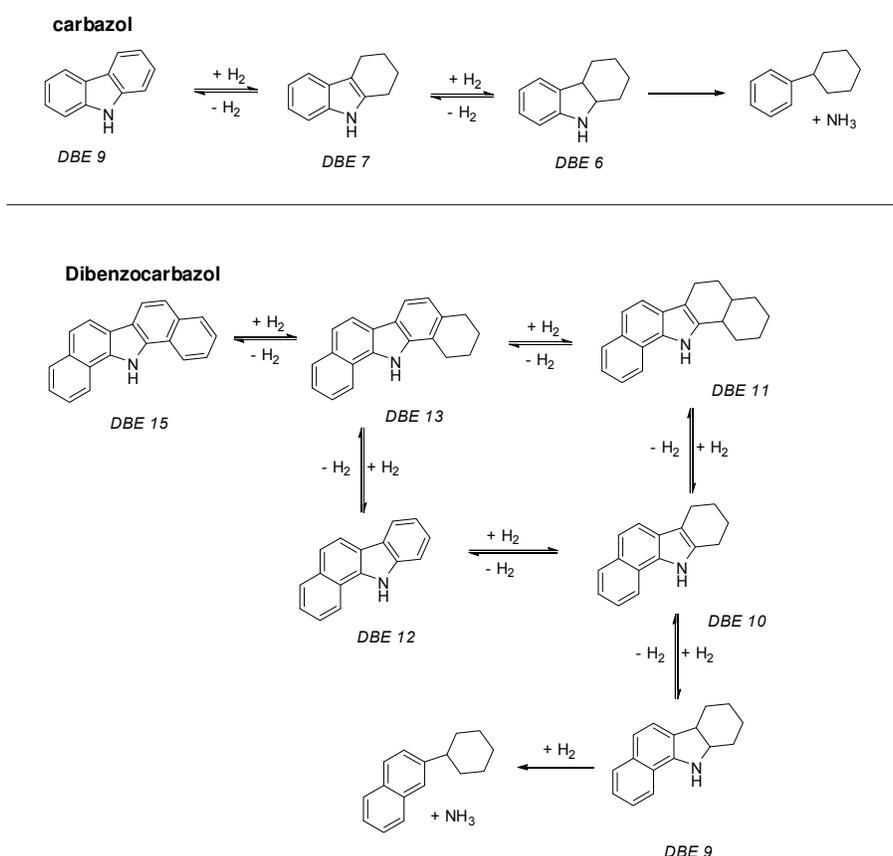


Figura 48. Diagramas da intensidade relativa dos DBEs dos N-compostos da carga e das amostras produzidas pelo processo de HDT variando (A) temperatura, (B) pressão e (C) velocidade espacial.

O aumento da intensidade relativa dos compostos com DBE 9-11 é devido à remoção de compostos com maior valor de DBE e a produção, a partir da hidrogenação destes, de compostos menor valor de DBE. Esta observação é similar a descrita por Klein *et al*¹⁰² durante a caracterização de espécies resistentes ao hidrotreamento de frações de destilados de petróleos. O **Esquema 6** retrata o mecanismo de hidrogenação do carbazol e dibenzocarbazol, na qual a formação de compostos de menor DBE pela hidrogenação é explicada, e conseqüentemente, também a mudança de perfil destes compostos durante o processo de HDT.



Esquema 6. Possíveis rotas de hidrogenação de alguns dos compostos nitrogenados básicos presentes em diesel.¹⁰³

¹⁰² Klein, G. C.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. Identification of hydrotreatment-resistant heteroatomic species in a crude oil distillation cut by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. *Fuels* **2006**, 85, 2071-2080.

¹⁰³ Malakani, K.; Magnoux, P.; Perot, G. Hydrodenitrogenation of 7,8-benzoquinoline over nickel molybdenum alumina. *Appl. Catal.* **1987**, 30, 371-375.

É interessante notar que a hidrogenação dos anéis indólicos altera a natureza ácido-básica dos compostos nitrogenados não-básicos. Por exemplo, o composto com DBE 9, oriundo da hidrogenação do dibenzocarból, é um composto básico, e este é interceptado por ESI(+). O mesmo cabe ao composto com DBE 6 formado pela hidrogenação do carbazol. Assim, esta observação, é uma possível explicação ao fato da não formação expressiva de compostos com baixo valor de DBE para classe N identificada no modo negativo, uma vez que se formados, estes compostos serão identificados no modo positivo por *electrospray*. Portanto, os compostos com valores de DBE menores, observados por ESI(+) FT-ICR MS podem ser oriundos da hidrogenação dos compostos nitrogenados não-básicos.

Cabe salientar que, apesar, da formação de espécies básicas a partir dos nitrogenados não-básicos, estes compostos (nitrogenados não-básicos) são os mais inertes frente às condições do HDT. Esperava-se uma formação mais intensa de compostos, principalmente os de DBE 6 (indol) e 7, caso eles fossem mais reativos. Massoth *et al*¹⁰⁴ verificou que efeitos eletrônicos explicam a maior reatividade dos compostos nitrogenados básicos perante aos não-básicos durante o HDT. As moléculas básicas adsorvem fortemente nos sítios ácidos do catalisador, o que favorece um abaixamento do HOMO destas moléculas facilitando, assim, a hidrogenação do sistema aromático e conseqüentemente a hidrogenólise da ligação C-N. Já nos análogos do indol, a interação de adsorção se dá basicamente pela interação do N-H com um sítio básico do catalisador. Neste caso o abaixamento do HOMO da molécula é menor do que no caso anterior, quando a interação dava-se diretamente pelo par de elétrons livres do nitrogênio. Esta interação não expressa um efetivo abaixamento do HOMO, o que, desta forma, explica a inércia maior destas moléculas frente à hidrogenação dos sistemas aromáticos e na etapa de hidrogenólise da ligação C-N.

A maioria dos estudos usando compostos modelos revela que os compostos nitrogenados não básicos são os mais difíceis de serem removidos por

¹⁰⁴ Kim, S. C.; Simons, Jack; Massoth, F. E. HDN Activities of Methyl-Substituted Quinolines. *J. Catal.* 2002, 212, 201-206.b) Kim, S. C.; Massoth, F. E. Hydrodenitrogenation Activities of Methyl-Substituted Indoles. *J. Catal.* 2000, 189, 70-78.

HDT comparado com os básicos.¹⁰⁵ Estes estudos, apesar de apresentarem aspectos fundamentais do HDN, nada informam sobre a situação do HDN do diesel, onde compostos nitrogenados básicos e não-básicos sofrem hidrogenação simultaneamente. Adicionalmente, a situação é mais complexa porque apesar dos compostos nitrogenados básicos estarem presentes originalmente no diesel, eles são formados através da hidrogenação durante o processo de hidrotratamento, como já discutido anteriormente.

Os gráficos apresentados na **Figura 49** corroboram com o fato dos compostos nitrogenados não-básicos serem menos reativos frente ao hidrotratamento. Estes gráficos retratam o decaimento da abundância absoluta total de todos os compostos nitrogenados básicos e não-básicos interceptados por ESI(±) FT-ICR MS. Observe que, em todos os efeitos avaliados (temperatura, pressão e velocidade espacial – LHSV), a intensidade absoluta total dos compostos nitrogenados não-básicos decai em uma proporção bem menor quando comparado com o decaimento dos básicos nesses mesmos efeitos. Isso indica que os nitrogenados não-básicos foram singelamente afetados pelo hidrotratamento, corroborando assim, com estudos anteriores, os quais monitoraram por métodos cinéticos a remoção de ambas as classes de compostos nitrogenados: básicos e não-básicos.¹⁰⁶

Os compostos básicos apresentam um acentuado decaimento de suas intensidades absolutas em todos os efeitos, o que indica o grande efeito do processo de HDT na remoção destes compostos. Contudo, ressalta que durante o aumento da velocidade da carga de diesel sobre a superfície do catalisador, uma menor degradação dos nitrogenados básicos foi observada. Já os nitrogenados não-básicos, apresentaram mínimas variações em suas intensidades absolutas conforme o aumento da velocidade espacial, corroborando novamente ao fato de que estes compostos são os mais refratários ao HDT.

¹⁰⁵ Frost, C. M.; Jensen, H. B. Hydrodenitrication of crude shale oil. *ACS Div. Pet. Chem.* **1973**, *18*, 119-128 .b) Furimsky, E.; Ranganathan, R.; Parsons, B. I. Catalytic hydrodenitrogenation of basic and non-basic nitrogen compounds in Athabasca bitumen distillates. *Fuel* **1978**, *57*,427-430.

¹⁰⁶ Bej, S. K.; Dalai, A. K.; Adjaye, J. Comparasion of Hydrodenitrogenation of Basic and Nonbasic Nitrogen Compounds Present in Oil Sands Derived Heavy Oil *Energy Fuels*, **2001**, *15*, 377-383.

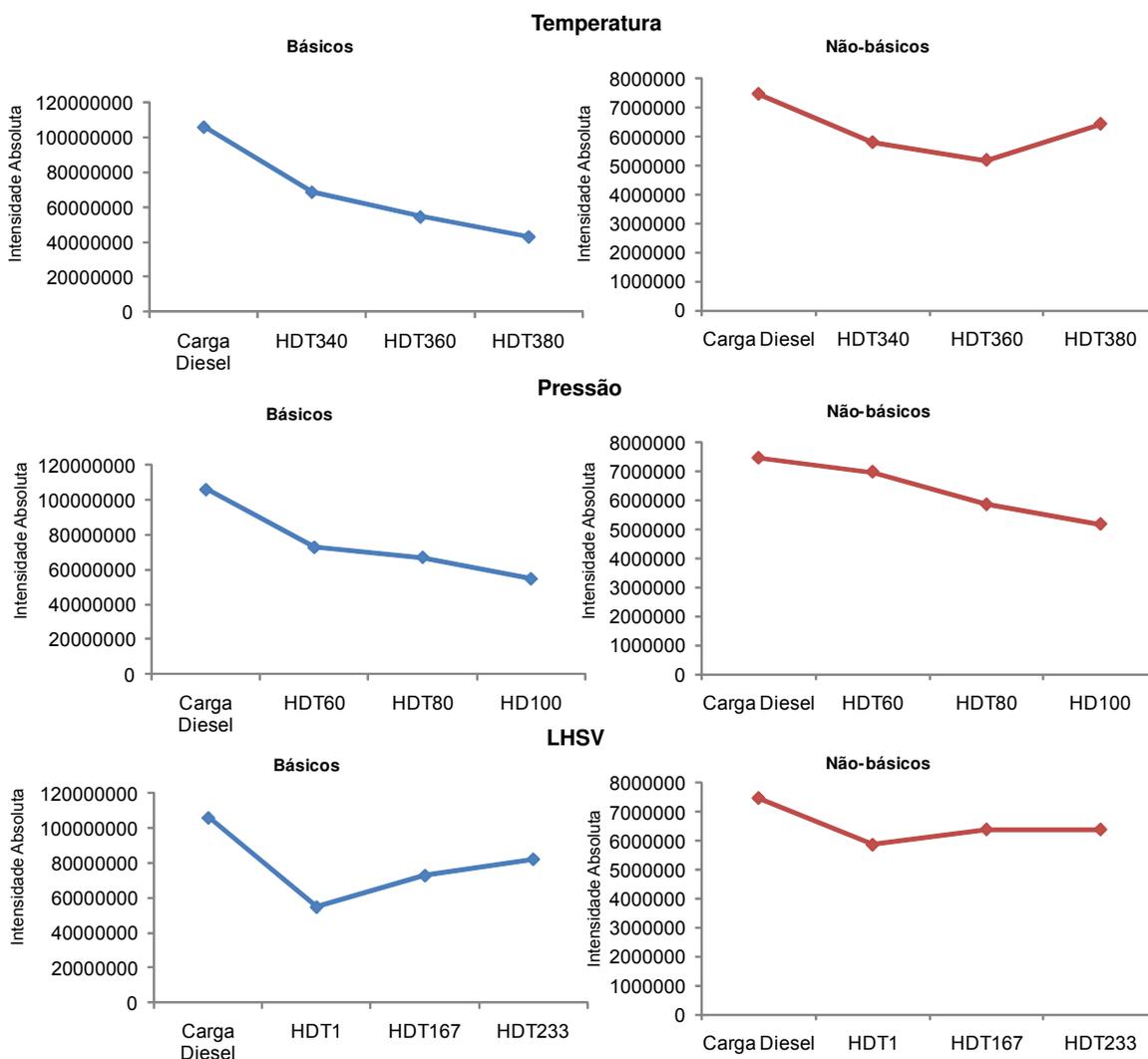


Figura 49. Gráficos da intensidade absoluta total dos compostos nitrogenados básicos e não-básicos identificados por ESI(±) FT-ICR MS durante o HDT em diferentes níveis de temperatura, pressão e LHSV.

Desse modo, cabe ressaltar a importância de tais análises para avaliar as alterações composicionais dos compostos polares, em especial os nitrogenados, durante o HDT de diesel em condições industriais. O monitoramento da composição do diesel durante a variação dos diferentes níveis dos parâmetros do HDT abriu as portas para o entendimento de como cada parâmetro afeta na remoção destes compostos, bem como quais são os compostos que permanecem no diesel após o efeito de cada parâmetro. Devido a complexidade composicional

do diesel, e como apresentado anteriormente, o ESI(\pm) FT-ICR MS surge como uma poderosa ferramenta para otimização de tais processos, visto que por estes estudos, conseguiu-se monitorar quais os tipos de compostos são facilmente removidos, os efeitos dos parâmetros do processo de HDT na remoção dos mesmos, e quais os tipos de compostos permanecem no diesel após este tratamento. Ou seja, conseguiram-se em uma única análise informações para diversas questões dos processos de hidrotreatamento, informações estas, que até então, não eram possíveis devido a limitação das técnicas analíticas empregadas para tal função, como CG-EM.

Estes estudos alinhados a modelagem molecular de catalisadores pode favorecer a obtenção de catalisadores mais eficientes, visto que conhecendo os compostos que devem ser hidrogenados e adsorvidos nos sítios catalíticos, fica mais fácil modelar tais catalisadores.

4.3.4 - Monitoramento do perfil dos compostos polares frente ao HDT de uma amostra de diesel pré-tratada por adsorção

A influência do efeito do tratamento prévio por adsorção do diesel em um processo de HDT foi avaliada comparando o perfil dos compostos nitrogenados de amostras de diesel provenientes do HDT em duas condições de temperatura (340 e 360 °C) da amostra Carga Diesel com o perfil das amostras oriundas do HDT, nestas mesmas condições, da amostra ADS400. Os diagramas retratando o número de carbono *versus* DBE de todas as amostras analisadas dos compostos identificados por ESI(+) FT-ICR MS estão apresentados na **Figura 50**.

É notório que a adsorção prévia da carga do processo de HDT auxilia a remoção dos compostos nitrogenados básicos do diesel. Os compostos de maior intensidade relativa no diesel resultante do HDT a 340 °C proveniente de uma carga não tratada por adsorção são os que apresentam DBE 3-10, enquanto que na amostra AHDT340, produto do HDT a mesma temperatura a partir de uma carga submetida ao processo de adsorção, os compostos com maior intensidade relativa são os que apresentam DBE 3-4. O processo de adsorção, como já discutido, diminui a proporção dos compostos majoritários da carga (DBE 5-12),

provendo desta forma um aumento da eficiência de hidrogenação dos outros compostos desta classe. Comparando a amostra HDT360 com a amostra AHDT360, verifica-se que na primeira os compostos mais intensos apresentam DBE 3-10, enquanto que na última, os compostos com maior intensidade relativa são os que apresentam DBE 8-12. Em relação ao número de carbono, nota-se na amostra AHDT360 compostos nitrogenados básicos com até 46 átomos de carbono, indicando que a adsorção prévia dos compostos nitrogenados básicos da amostra Carga Diesel e um subsequente processo HDT favorecem a remoção majoritária destes compostos do diesel. Essa remoção permite, também, por ESI, evidenciar compostos de alto valor de DBE e número de carbono conforme aumenta a severidade do hidrotreatamento.

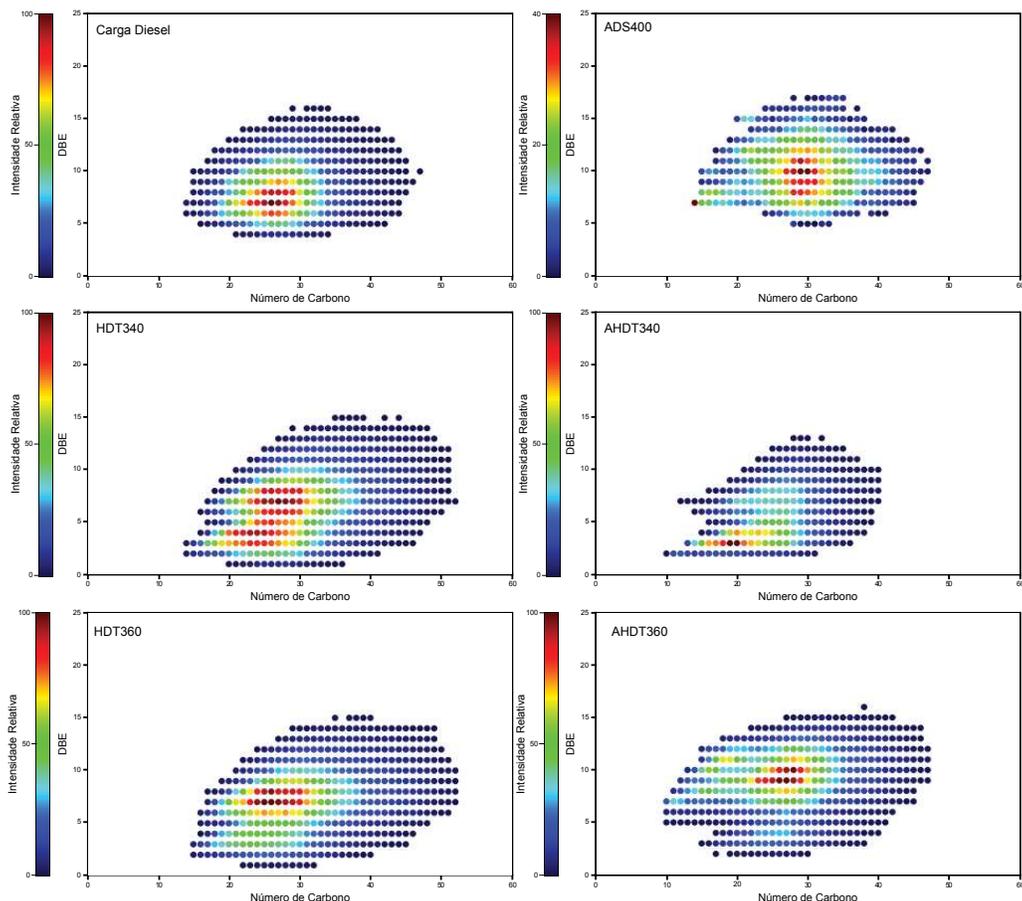


Figura 50. Gráficos do número de carbono *versus* DBE dos compostos da classe N identificados por ESI(+) FT-ICR MS da Carga Diesel), da ADS400, e das amostras obtidas pelo HDT de ambas nas temperaturas de 340 e 360°C.

Já os diagramas de número de carbono *versus* DBE para os nitrogenados não-básicos identificados por ESI(-) FT-ICR MS de todas as amostras analisadas nesta condição estão apresentados na **Figura 51**. É perceptível que a adsorção prévia dos compostos nitrogenados básicos da carga de diesel do processo de HDT favorece uma acentuada remoção dos nitrogenados não-básicos. Isto se deve ao fato de que removidos os nitrogenados básicos estes não competem com os não-básicos durante o processo de HDT.

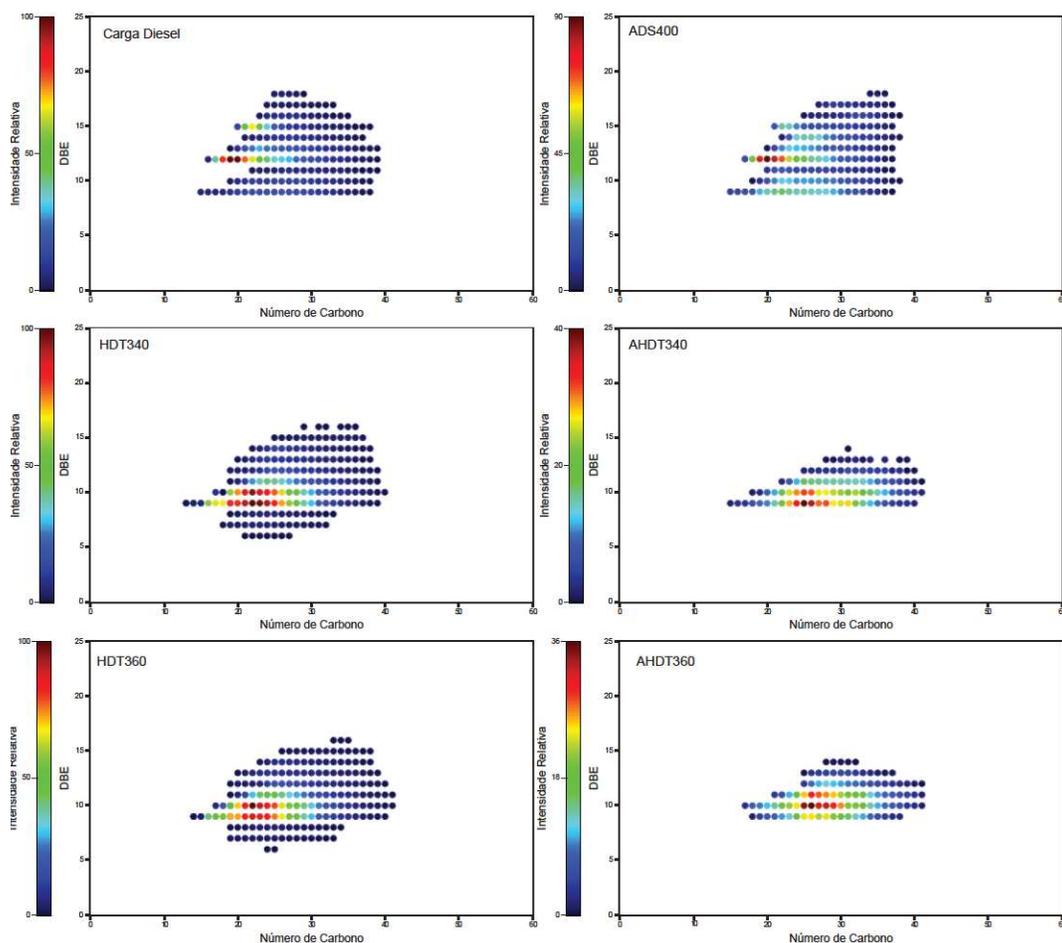


Figura 51. Gráficos do número de carbono *versus* DBE dos compostos da classe N identificados por ESI(+) FT-ICR MS da Carga Diesel), da ADS400, e das amostras obtidas pelo HDT de ambas nas temperaturas de 340 e 360°C.

Os gráficos apresentados na **Figura 52** retratam, principalmente, o efeito de uma adsorção prévia da carga do processo de HDT. Nota-se que o decaimento da intensidade absoluta total dos compostos nitrogenados não-básicos é mais

acentuado na condição que se faz um pré-tratamento por adsorção da carga deste processo (CADS). Em contrapartida, a intensidade dos compostos nitrogenados básicos durante este processo (CADS) aumenta conforme a elevação da temperatura. Este aumento de intensidade é devido basicamente à conversão dos nitrogenados não-básicos a básicos durante as reações de hidrogenação do processo de HDT.

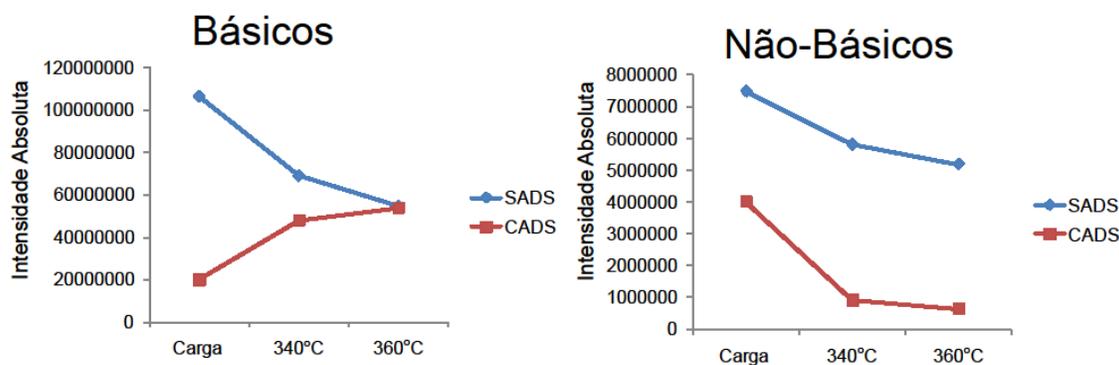


Figura 52. Gráficos da intensidade absoluta total dos compostos nitrogenados básicos e não-básicos identificados por ESI(±) FT-ICR MS durante o HDT da amostra Carga Diesel (SADS) e da amostra ADS400 (CADS) em diferentes níveis de temperatura.

Fica evidente, portanto, a contribuição de ESI FT-ICR MS para monitorar o comportamento dos milhares compostos presentes em derivados de petróleo como o diesel, principalmente, frente a diversas condições de processos. Pelos resultados demonstrados, percebe-se claramente que a adsorção auxilia a remoção dos nitrogenados básicos e por consequência facilita a remoção dos não-básicos pelo processo de HDT. É interessante notar que a grande vantagem de utilizar tal técnica analítica é, sem dúvidas, saber quais são os efeitos de ambos os processos: adsorção e HDT, na composição dos compostos nitrogenados, uma vez que, rotineiramente, mede-se apenas o conteúdo de nitrogênio total, e por esta análise nada se sabe sobre o que acontece com os básicos e não-básicos, bem como que tipos de compostos estão remanescentes no diesel após o HDT. Essas análises possibilitaram, assim, conhecer melhor as transformações da

composição de nitrogenados durante estes processos e também informaram a natureza dos compostos remanescentes nestes combustíveis. Por exemplo, sabendo que, os nitrogenados não-básicos foram amplamente convertidos aos básicos durante o processo de HDT a 360 °C da amostra ADS400, um novo processo de adsorção do diesel AHDT360 levaria a níveis bem baixos de nitrogênio nesta amostra pela remoção destes componentes básicos, podendo assim, chegar a um combustível com teor de nitrogênio total menor que 5 ppm.

4.3.5 - Monitoramento do perfil dos compostos sulfurados frente ao HDT

A ionização de compostos sulfurados no petróleo por ESI é ineficiente devido à supressão iônica por outras classes de compostos existentes nesta matriz complexa, como os nitrogenados.¹⁰⁷ Os compostos sulfurados não são suficiente ácidos ou básicos, o que explica a baixa eficiência de ionização dos mesmos por ESI. Um método para analisar estes compostos por ESI é a derivatização química, a qual envolve um ataque nucleofílico dos pares de elétrons livres do enxofre em um eletrófilo forte, haleto orgânico, para formar sais tiofênicos, que são facilmente desorvidos por ESI.¹⁰⁸ Esta reação, denominada metilação, é seletiva aos compostos de enxofre, apesar de observar, em menor proporção, a metilação de nitrogenados básicos. Desse modo, aplicou-se este método para avaliar a mudança composicional dos compostos sulfurados frente ao pré-tratamento da amostra Carga Diesel por adsorção e do HDT da amostra ADS400 nas temperaturas de 340 e 360°.

¹⁰⁷ Purcell, J. M.; Juyal, P.; Kim, D. G.; Rodgers, R. P.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G. Sulfur speciation in petroleum: Atmospheric pressure photoionization or chemical derivatization and electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. *Energy Fuels* **2007**, 21, 2869–2874.

¹⁰⁸ Shi, Q.; Pan, J.; Liu, P.; Chung, K. H.; Zhao, S.; Zhang, Y.; Xu, C. Characterization of Sulfur Compounds in Oilsands Bitumen by Methylation Followed by Positive-Ion Electrospray Ionization and Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy Fuels*, **2010**, 24, 3014-3010.

As reações de metilação foram realizadas utilizando como agente alquilante o iodeto de metila. O tetrafluoroborato de prata foi utilizado com a finalidade de precipitar os íons iodetos e favorecer a reação. Por se tratar de uma reação de substituição nucleofílica, a do tipo S_n2 , a prata auxilia a remoção do grupo abandonador, no caso o iodeto.

A **Figura 53** retrata uma comparação o perfil dos espectros e das classes da amostra ADS400 antes e após a derivatização com iodeto de metila. Note que após a reação de metilação é observado apenas compostos de enxofre, os sais sulfônicos, além de uma considerável mudança no perfil do espectro devido a metilação.

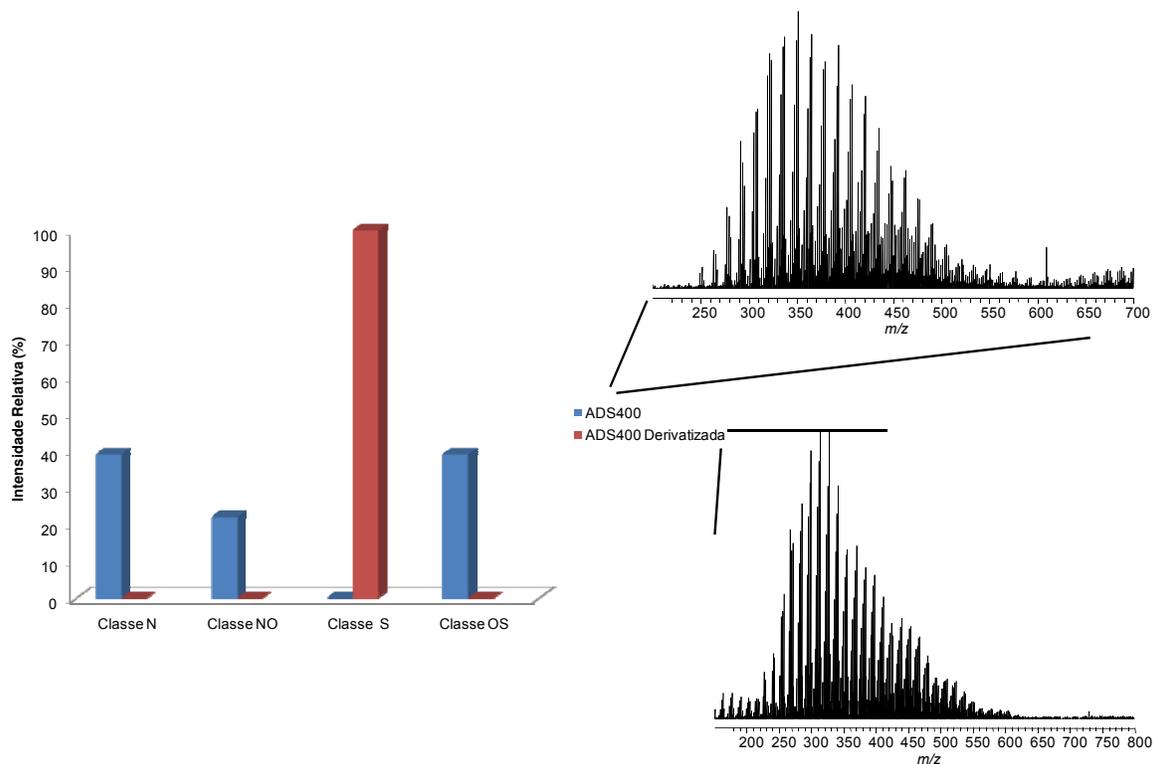


Figura 53. Comparação das classes identificadas por ESI(+)-FT-ICR MS na amostra ADS400 antes e após a metilação.

Os gráficos do número de carbono *versus* DBE representados na **Figura 54** retratam a variação da composição dos compostos sulfurados nas amostras de diesel analisadas durante a adsorção. Notadamente, percebe-se que ocorre

remoção dos compostos com maior valor de DBE ao comparar a amostra Carga Diesel com as outras amostras analisadas, indicando que a adsorção destes compostos no adsorvente utilizado deve-se basicamente por interações eletrostáticas. Nota-se também que a maior proporção de compostos na amostra ADS100 são os que apresentam DBE 1-4.

Estes resultados corroboram com estudos cinéticos anteriores realizados para monitorar a adsorção de compostos análogos.¹⁰⁹ Estes estudos, realizados com compostos modelos, apontaram uma maior seletividade na adsorção do dibenzotiofeno que o benzotiofeno em vários adsorventes, indicando que a adsorção, é devida, principalmente pelos efeitos eletrônicos.

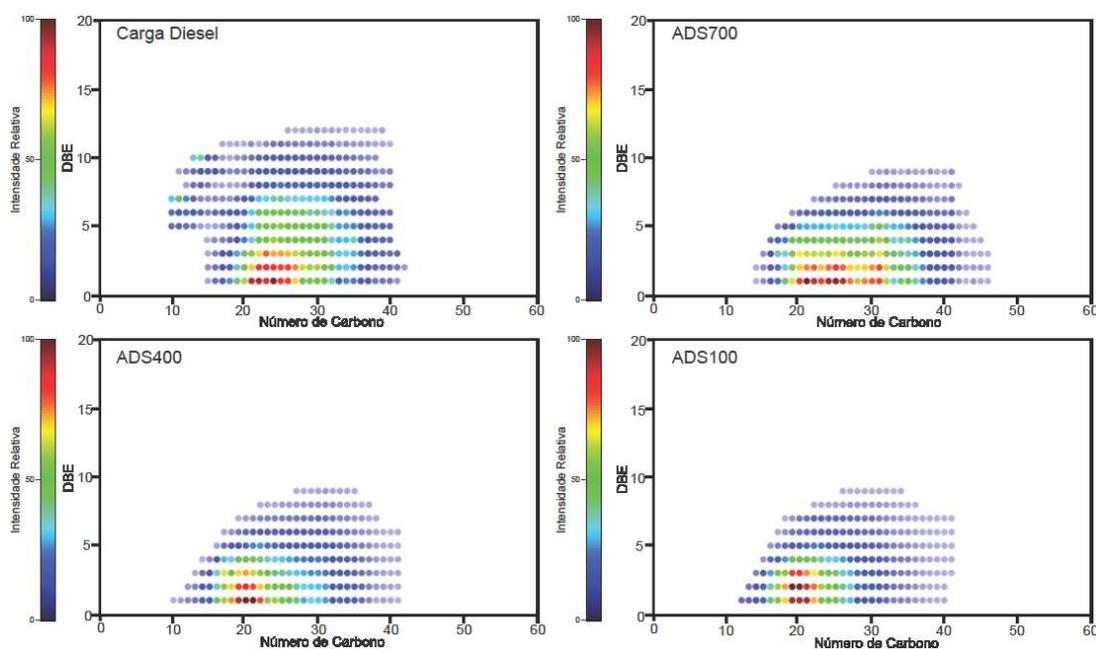


Figura 54. Gráficos DBE *versus* número de carbono da classe S identificadas por ESI(+) FT-ICR MS após reação de metilação da Carga Diesel e das amostras de diesel resultantes do processo de adsorção.

O monitoramento do perfil dos compostos sulfurados durante o HDT foi realizado avaliando a composição da amostra ADS400, AHDT340 e AHDT360. Os diagramas DBE *versus* número de carbono destas amostras estão dispostos na

¹⁰⁹ Scherer, R. P.; Malvesti, A. L.; Pergher, S. B. C.; de Souza, W. F. Estudo de adsorção decompostos sulfurados utilizando um diesel comercial dopado com benzotiofeno e dibenzotiofeno. *Química Nova*, 2009, 32, 34-37.

Figura 55. Observa-se uma atenuada mudança de perfil ao submeter à amostra ADS400 ao processo de HDT a 340°C, o qual foi ocasionado pela hidrogenação e dessulfurização dos compostos com DBE 1-5 e com número de carbono variando de 10 a 40 da amostra ADS400. No diesel obtido da condição mais severa, têm-se novamente uma mudança de perfil, observando agora, os compostos com maior abundância relativa aqueles que apresentam DBE 5-9 e número de carbono variando 15 a 40.

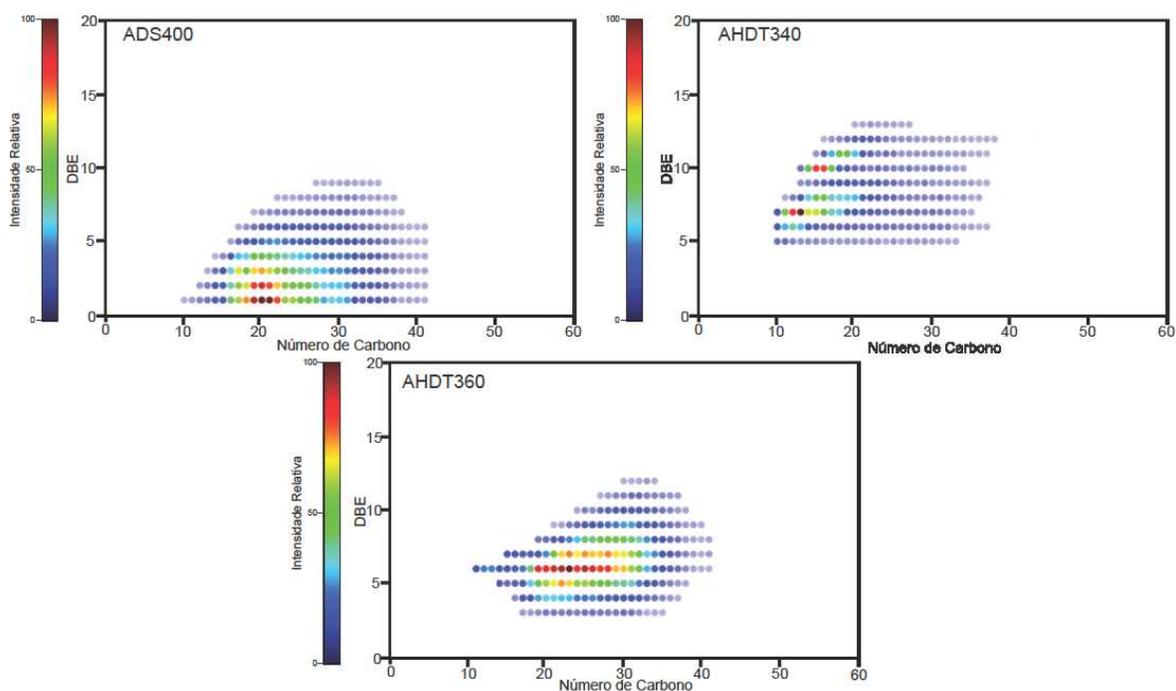


Figura 55. Gráficos DBE *versus* número de carbono da classe S identificadas por ESI(+) FT-ICR MS após reação de metilação da carga de diesel (ADS400) e das amostras resultantes do HDT desta amostra.

Pelo gráfico da **Figura 56** nota-se que a intensidade total de todos os compostos sulfurados decai à medida que aumenta a severidade do processo de HDT. Na amostra AHDT360 a intensidade total destes compostos é cerca de oito vezes menor do que a carga (ADS400), indicando, portanto, uma remoção dos mesmos, o que corrobora com a mudança de perfil observada na **Figura 55**.

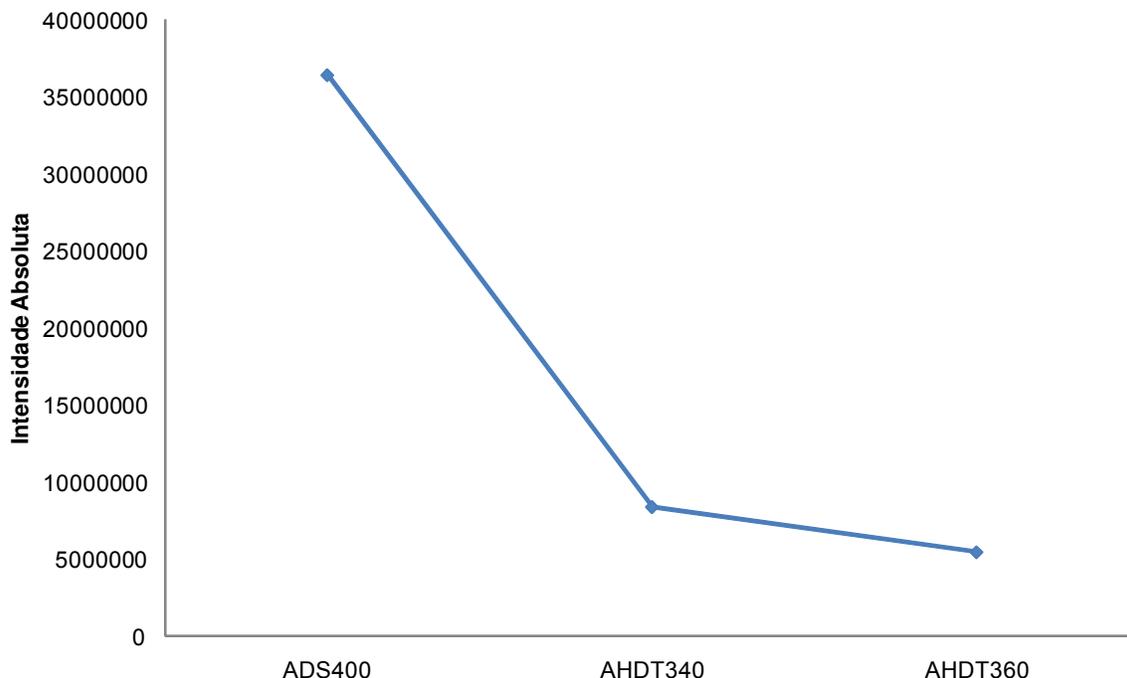


Figura 56. Gráficos da intensidade absoluta total dos compostos sulfurados identificados ESI(+) FT-ICR MS da amostra ADS400 e das correspondentes obtidas pelo HDT em dois níveis de temperatura (340 e 360°C).

4.3.6 - Monitoramento do perfil dos compostos polares frente a um tratamento oxidativo do diesel.

Com o intuito de verificar as variações composicionais dos compostos polares frente a um processo oxidativo utilizando peróxido de hidrogênio e ácido fórmico como agente oxidante, analisou-se uma amostra de diesel (OC) e a amostra resultante do processo de oxidação com estas condições (DO).

O processo de oxitratamento foi realizado no CENPES utilizando ácido acético, acetonitrila e peróxido de hidrogênio. Na **Figura 57** é possível visualizar as classes de compostos identificados por ESI(±) FT-ICR MS. Nota-se que em ambos os modos há a formação de componentes oxigenados e que as estruturas propostas nesta figura é apenas uma das possibilidades para os inúmeros isômeros de cada uma das classes de compostos apresentada.

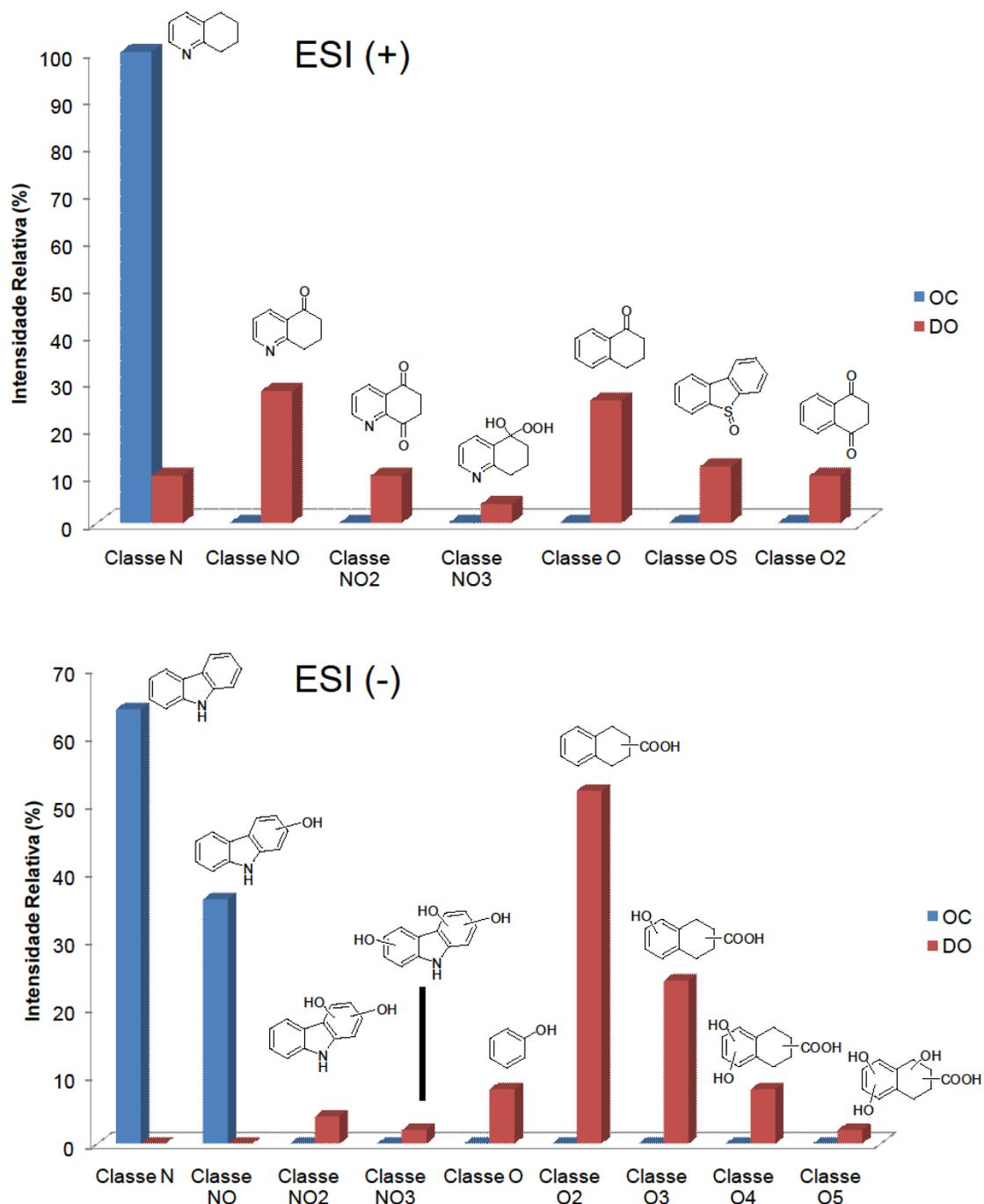


Figura 57. Abundância relativa de várias classes de compostos obtidos por ESI(±) FT-ICR MS da amostra OC e da amostra DO após o processo de oxitratamento.

Os diagramas de número de carbono *versus* DBE das classes de compostos identificadas por ESI(±) FT-ICR MS da amostra OC, apresentados na

Figura 58, retratam a distribuição dos compostos polares identificados nesta amostra. No modo positivo, apenas compostos da classe N, foram identificados. Já no modo negativo, nota-se a presença de compostos da classe N (análogos aos carbazóis) e compostos da classe O (fenólicos ou furanos).

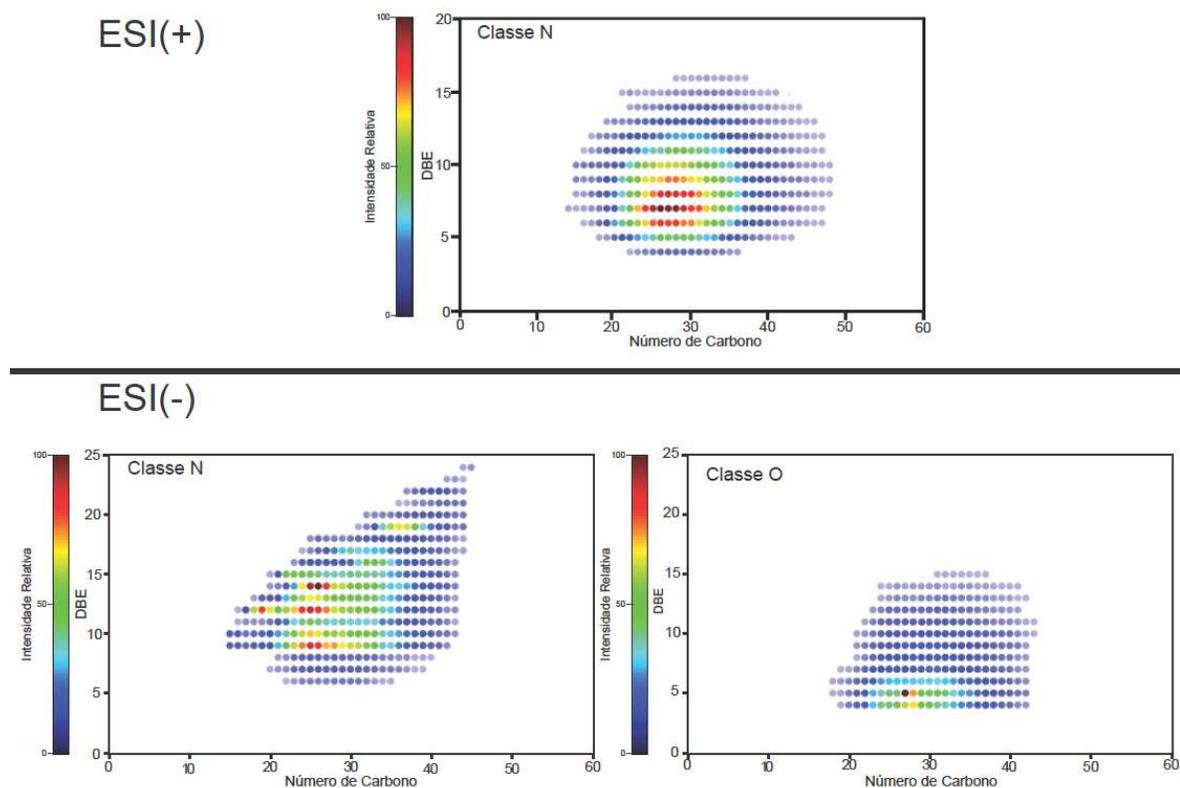


Figura 58. Gráficos DBE *versus* número de carbono das classes de compostos identificadas por ESI(\pm) FT-ICR MS na amostra OC.

Os gráficos representando a distribuição de número de carbono *versus* DBE das classes de compostos identificadas por ESI(\pm) FT-ICR MS na amostra DO estão representados na **Figura 59** e **Figura 60**.

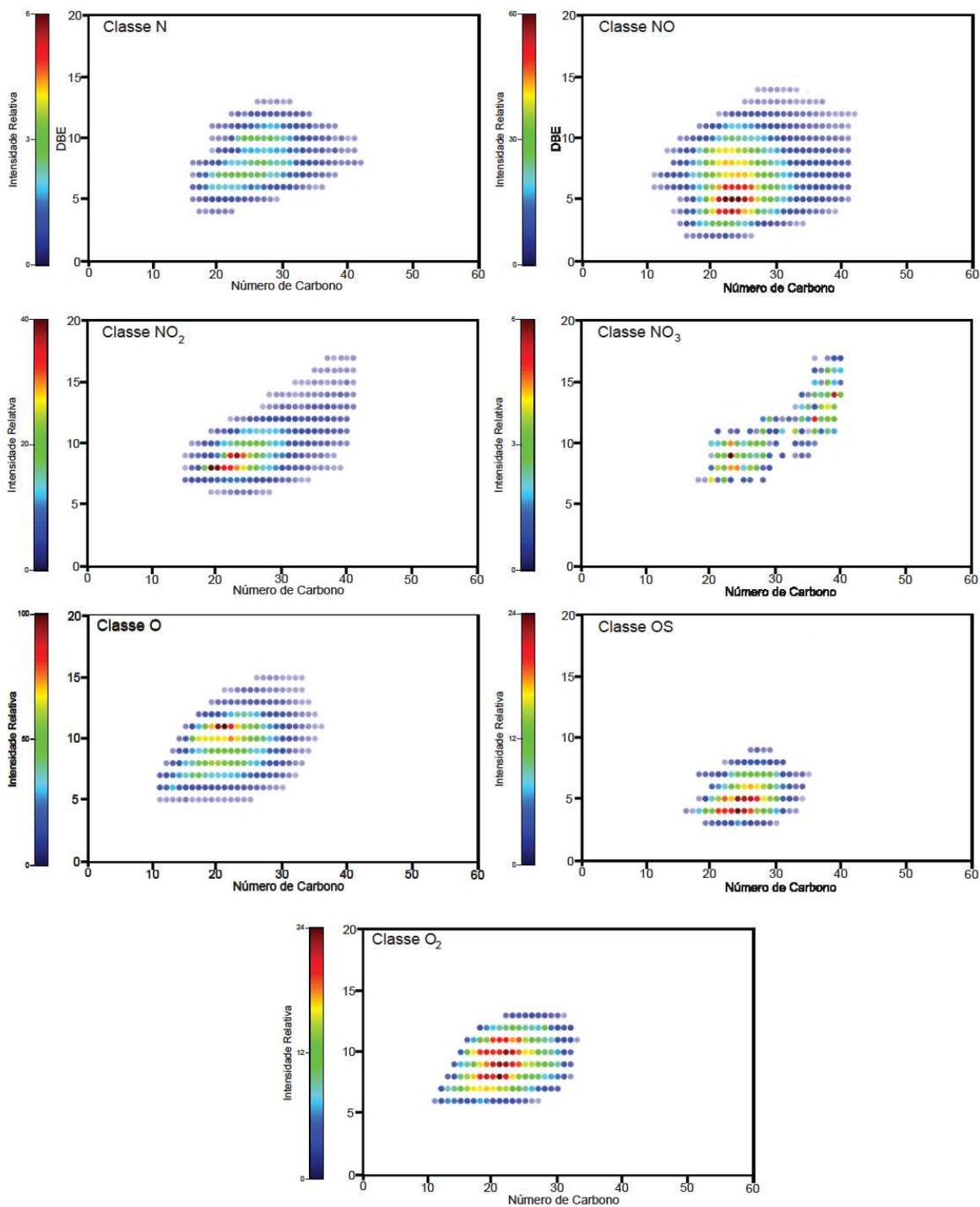


Figura 59. Gráficos DBE versus número de carbono das classes de compostos identificadas por ESI(+) FT-ICR MS na amostra DO.

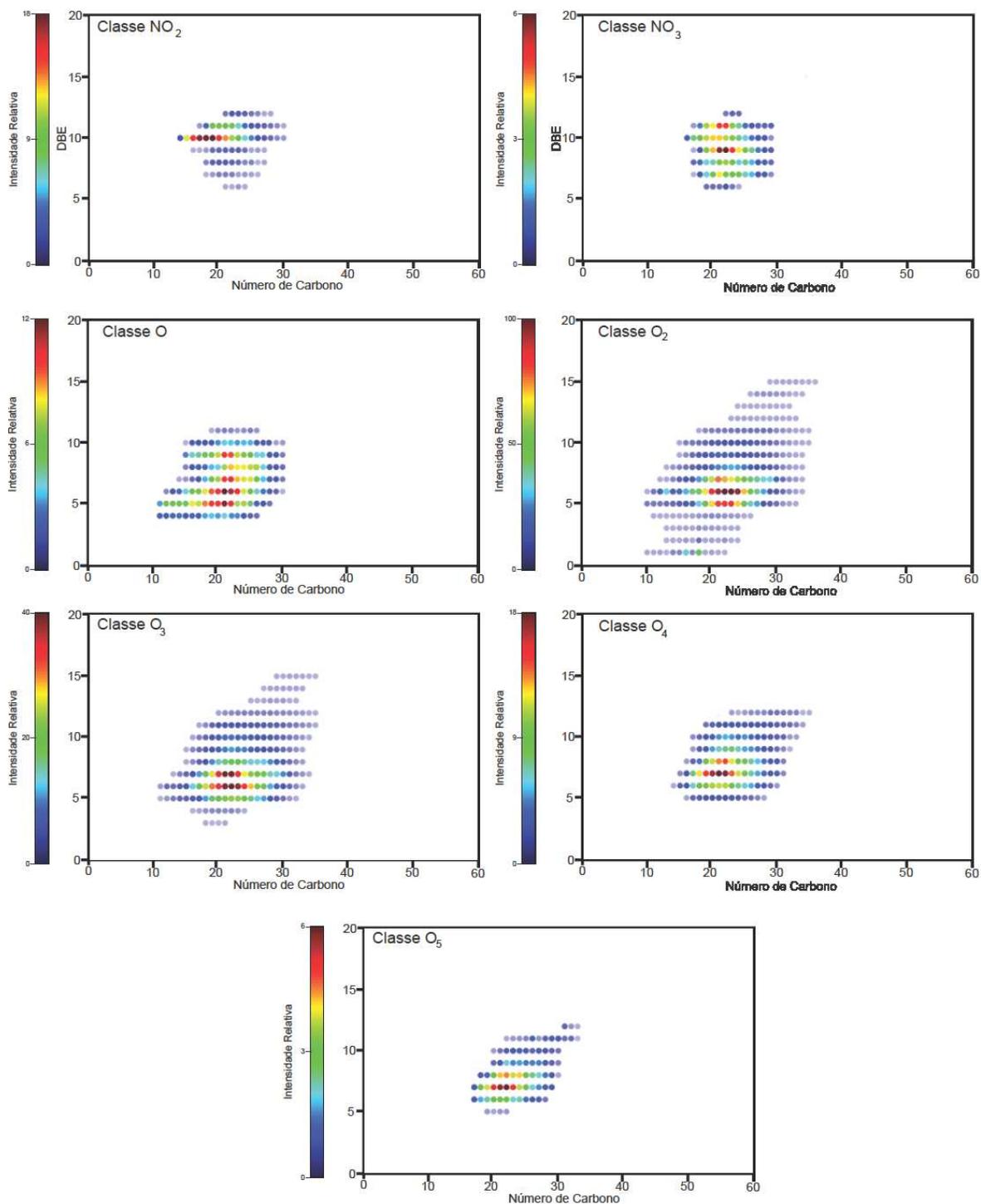


Figura 60. Gráficos DBE versus número de carbono das classes de compostos identificadas por ESI(-) FT-ICR MS na amostra DO.

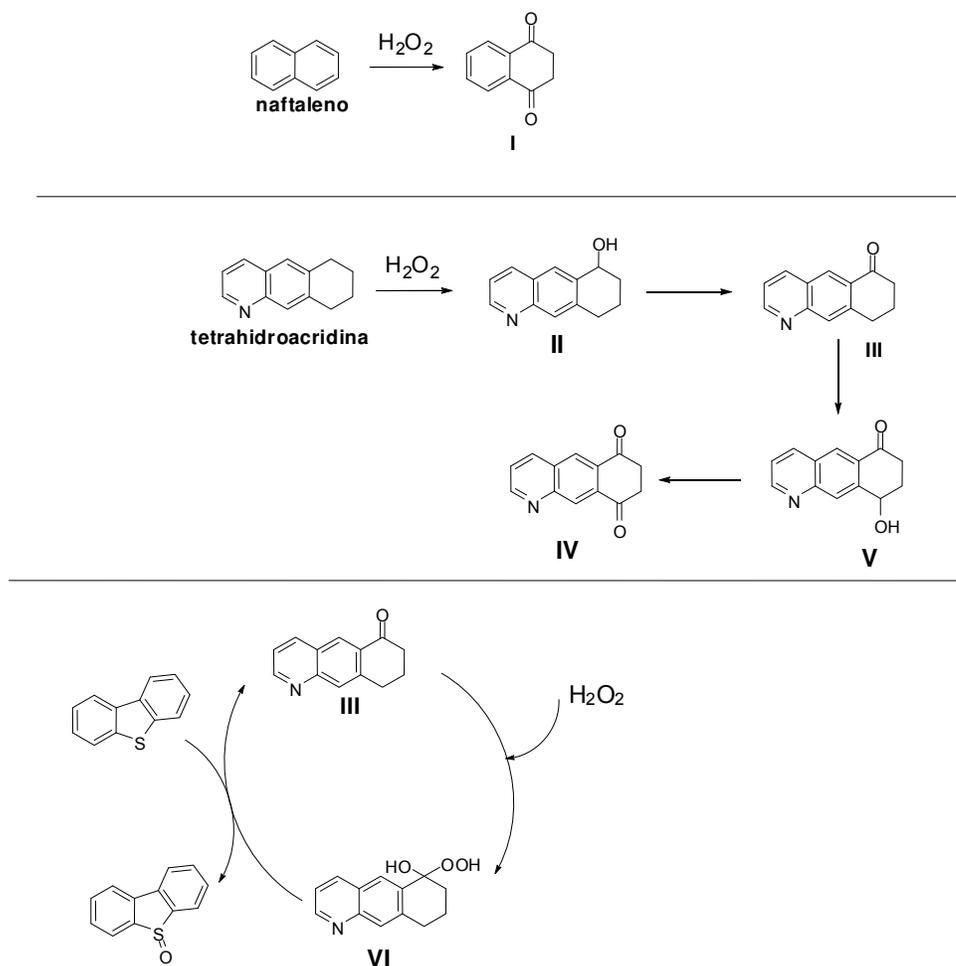
Por esses diagramas é perceptível uma mudança de perfil dos compostos nitrogenados no modo positivo. Já no modo negativo, na amostra DO, não foi identificada esta classe de compostos. Em contrapartida, em ambos os modos de ionização, positivo e negativo, foram identificados compostos multi-heteroatômicos contendo nitrogênio e oxigênio, como as classes NO, NO₂ e NO₃. No modo positivo, por exemplo, os compostos da classe NO apresentam DBE variando de 4-15 e número de carbono 10-40. Considerando resultados de estudos anteriores¹¹⁰ que monitoram por CG-EM a oxidação de diesel dopado com compostos polares: tiofenos, indóis, anilinas e piridinas, é possível inferir que o perfil tanto da classe NO quanto para classe NO₂, identificados em ambos os modos de ionização: positivo e negativo é resultante de reações de oxidação dos componentes da classe N da amostra OC (**Figura 58**).

O **Esquema 7** retrata uma das possíveis rotas de oxidação dos componentes do diesel utilizando peróxido de hidrogênio e ácido fórmico. Sonawane et al¹¹¹ e Sevan et al¹¹² sugeriram que a oxidação de compostos nitrogenados com agentes oxidantes não ocorre no átomo de nitrogênio e sim nos átomos de hidrogênio nos anéis aromáticos ou naftênicos destes compostos. Em outros estudos, por exemplo, na oxidação do composto indol,¹¹⁰ espectros de infravermelho do produto de oxidação, revelaram bandas características atribuídas a C=O e OH. Confirmou-se, também, a presença destas funções por RMN ¹³C, cujos espectros retrataram uma gama de sinais devido a C=O e C-OH.

¹¹⁰ Shiraishi, Y.; Tachibana, K.; Hirai, T.; Komasa, I., Desulfurization and Denitrogenation Process for Light Oils Based on Chemical Oxidation followed by Liquid-Liquid Extraction. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, 41, 4362-4375.

¹¹¹ Sonawane, H. R.; Pol, A. V.; Moghe, P. P. Biswas, S. S.; Sudalay, A. A Selective Catalytic Oxidation of Arylamines to Azoxybenzenes with H₂O₂ over Zeolite. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1215-1220.

¹¹² Selvan, T.; Vinod, M. P.; Vijayamohanan, K. Catalytic and Electrocatalytic Oxidation of Aniline to Nitrobenzene over Vanadium Silicate Molecular Sieves: VS-1 Using *tert*-Butylhydroperoxide (THP) as Oxidant. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1997**, 60, 137-141.



Esquema 7. Possíveis rotas de oxidação dos compostos presentes no diesel com peróxido de hidrogênio e ácido fórmico. ¹¹⁰

É a partir destas informações prévias que o perfil das classes de compostos na amostra DO são explicados. As classes de compostos contendo um ou mais átomos de oxigênio identificados tanto no modo positivo quanto no modo negativo é devido as reações de oxidação que formam compostos do tipo I e correlatos aos compostos II, III, IV e V, porém sem o nitrogênio. Estes compostos podem apresentar tanto características ácidas ou básicas, explicando assim, a identificação de compostos da classe O e O2 em ambos os modos de ionização. Salienta-se que no modo negativo, o mais provável é que os compostos da classe O2 e correspondentes apresentem carboxilas e hidroxilas fenólicas, visto que a ampla maioria dos compostos identificados destas classes, apresentam valores de

DBE, principalmente na faixa de 5 à 12, o que permite inferir que estas funções estão presentes em núcleos nafteno-aromáticos devido aos valores de DBE.

A formação dos componentes da classe OS é explicada pela oxidação dos tiofenos na presença de compostos hidroxilados, como os do tipo **III**. Estudos cinéticos demonstram que não só a oxidação de compostos sulfurados como dos nitrogenados não-básicos é acelerada na presença de tais compostos.^{113,110} Desse modo, pode-se considerar que um dos caminhos para formação dos compostos da classe OS é o apresentado no **Esquema 7**. Considerando que a oxidação dos compostos nitrogenados não-básicos é acelerada na presença destes compostos, pode-se explicar, portanto, baseando-se neste argumento, a conversão dos compostos da classe N (análogos a carbazóis), da amostra OC em classes como NO₂ e NO₃.

Após a oxidação, normalmente, realiza-se uma extração líquido-líquido para remover os compostos polares gerados durante a oxidação do diesel. Devido à polaridade dos compostos oxidados a partir dos compostos polares, estes são removidos do diesel. Assim, provavelmente, compostos como nitronas e sulfonas estão presentes na fração mais polar da extração.

4.4 - Conclusão e perspectivas

A análise por FT-ICR MS dos componentes polares de amostras de diesel obtidas por diferentes condições operacionais do processo de HDT (temperatura, pressão, velocidade espacial) e do processo de um tratamento oxidativo foi demonstrada com uma grande abrangência. A comparação do perfil destas amostras antes e depois de cada condição operacional destes processos revelou as classes e suas séries de compostos que são mais susceptíveis a tais condições operacionais, bem como os efeitos de cada uma destas na remoção dos mesmos.

A intensidade dos compostos com valores baixos de DBE, principalmente, dos nitrogenados básicos, aumentou bruscamente ao longo da hidrogenação

¹¹³ Sharipov, A. K.; Masagutov, R. M.; Suleimanova, Z. A.; Faizrakhmanov, I. S. Oxidation of Petroleum Sulphides by Hydrogen Peroxide in the Presence of Carbonyl Compounds. *Pet. Chem. U.S.S.R.* **1999**, 29, 201-206.

catalítica. Já no processo oxidativo do diesel notou-se a formação de uma grande quantidade de classes de compostos contendo mais que um átomo de oxigênio, como NO_x e O_x .

Pelo decaimento das intensidades absolutas de todos os compostos nitrogenados básicos e não-básicos, pode-se evidenciar que o perfil dos primeiros é mais influenciado pelas condições operacionais do HDT que dos últimos. Contudo cabe salientar que o perfil dos não-básicos sofre um pronunciado efeito da hidrogenação catalítica ao realizar um pré-tratamento por adsorção da carga do processo. Esse pré-tratamento remove principalmente os componentes básicos, os quais não competem com os não-básicos no HDT. Entretanto com a diminuição da intensidade absoluta dos nitrogenados não-básicos ocorreu um aumento da intensidade dos básicos devido à conversão dos compostos não-básicos em básicos por uma hidrogenação incompleta.

Novamente, portanto, a técnica ESI FT-ICR MS, mostrou-se eficiente ao identificar as principais classes de compostos formadas durante o tratamento oxidativo do diesel. Os resultados abordados anteriormente corroboram com resultados anteriores, cujos estudos visavam apenas à oxidação de compostos modelos no diesel. Estes estudos apontaram apenas a evidência de formação de certas funções químicas. Já os resultados de ESI FT-ICR MS demonstraram com uma grande abrangência todos os tipos de compostos polares formados durante este processo. Estes resultados são úteis para predizer cenários antes de fazer os tratamentos, visto que identificando os compostos que não reagiram, podem-se buscar novos meios de fazê-los.

A análise dos compostos polares presentes na fase polar obtida da extração das amostras de diesel submetidas ao processo de oxitratamento será útil para uma melhor compreensão das mudanças composicionais devido a este processo. Com tal propósito a metilação das amostras de diesel submetidas ao processo de HDT utilizando a amostra Carga Diesel também será útil para avaliar os efeitos das condições operacionais deste processo na remoção dos mesmos.

Capítulo V

“Caracterização de cortes de destilação de petróleo por FT-ICR MS”

Capítulo V. Caracterização de cortes de destilação de petróleo por FT-ICR MS

5.1 - Introdução

A indústria petrolífera vem sendo considerada madura tecnologicamente, entretanto, alguns fenômenos de cunho ambiental e tecnológico necessitam de uma descrição mais criteriosa de forma a se obter uma completa avaliação do seu comportamento. Nesse contexto, situa-se a necessidade de uma melhor caracterização do petróleo bruto e de suas frações pesadas.¹¹⁴

As reservas de petróleo estão progressivamente diminuindo, enquanto que a demanda pelo processamento das frações pesadas está aumentando, o que as torna um importante objeto de estudo. O petróleo brasileiro está tornando mais pesado, até antes das recentes descobertas, tornando, portanto, os processos de refino cada vez mais difíceis e onerosos. Por outro lado, a demanda por produtos leves está aumentando continuamente. Para satisfazer esta demanda, as refinarias estão tentando converter parte de seus resíduos em frações leves.¹¹⁵

O desenvolvimento de novos métodos de análise para as frações pesadas e os resíduos de petróleo torna-se necessária e amplia a caracterização destas misturas complexas, pois atualmente pouco é sabido sobre a composição das mesmas.¹¹⁶ Logo, é relevante o estudo presente nesse trabalho, pois vários petróleos nacionais apresentam frações pesadas em torno de 30 %, levando a um baixo valor comercial, já que seu processamento é complexo, principalmente

¹¹⁴ Sbaite, P. Extensão da Curva de Ponto de Ebulição Verdadeiro para Petróleos Pesados Nacionais através do Processo de Destilação Molecular. Tese de Doutorado, Laboratório de Desenvolvimento de Processos de Separação, Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, **2005**.

¹¹⁵ Wang, J.; Anthony, E. J. A study of thermal-cracking behavior of asphaltenes. *Chem. Eng. Science* **2003**, 58, 157-162.

¹¹⁶ Boduszynski, M. M.; Altgelt, K. H., Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions. Marcel Dekker, Inc., NY, **1994**.

devido à carência nas caracterizações das frações pesadas e ultrapesadas.¹¹⁷ É válido ressaltar que o estabelecimento da análise por ESI FT-ICR MS possibilitará uma melhor caracterização de resíduos e frações pesadas do petróleo e conseqüentemente poderá auxiliar o processamento de tais frações.

5.1.1 - Destilação molecular

O processo de destilação molecular é um caso particular de evaporação, o qual ocorre em pressões extremamente baixas. Neste processo, a superfície de evaporação e a superfície de condensação estão separadas entre si de uma distância da ordem de grandeza do livre percurso médio das moléculas evaporadas. Deste modo, o efeito do vapor gerado sobre o líquido praticamente não influencia a taxa de evaporação, a qual é governada somente pela taxa de moléculas evaporadas que escapam da superfície do líquido e atingem o condensador facilmente, uma vez que encontram um percurso relativamente desobstruído.¹¹⁴ Por não existir, praticamente, retorno das moléculas evaporadas para a fase líquida (não há equilíbrio líquido-vapor), a destilação molecular é considerada um processo de não equilíbrio.¹¹⁸

Os destiladores moleculares são constituídos, basicamente, de um evaporador (onde o destilando é espalhado em uma fina camada) com facilidades para aquecimento, e de um condensador, com facilidades para resfriamento (normalmente, colocado muito próximo do evaporador, a alguns centímetros), ambos sob pressão da ordem de 0,001 a 0,0001 mbar. Os sistemas periféricos são constituídos por bombas dosadoras, bombas succionadoras, ambas responsáveis pelo fluxo de material no destilador, e de um sistema de geração de vácuo constituído normalmente por dois ou mais estágios.¹¹⁷

¹¹⁷ Maciel, R. F.; Wolf Maciel, M. R., Caracterização de Petróleos Pesados e Ultrapesados por Destilação Molecular Visando Otimização e Desenvolvimento de Processos de Refino. UNICAMP / FUNCAMP / FNDCT/ CTPETRO / PETROBRAS / FINEP, **2004**.

¹¹⁸ Hickman, K.C.D., High-Vacuum Short-Path Distillation - A Review. *Chem. Rev.* **1943**, 34, 51-106.

O poder de separação dos destiladores moleculares é definido como a razão entre a separação na destilação e o grau máximo de separação. O grau máximo de separação numa única passagem por um destilador molecular é definido, por sua vez, como um “prato teórico molecular”. Apesar de pesquisas terem sido feitas para definição deste conceito, ficou aparente que o grau máximo de separação é variável, dependendo das condições de operação e também do tipo de equipamento, sendo maior nas destilações a pequenas taxas e melhor aproximada quando a agitação superficial é grande.¹¹⁴

O equipamento de destilação molecular de filme descendente (**Figura 61**), o qual foi utilizado para obtenção dos destilados nesse trabalho contém um cilindro duplo encamisado vertical e um condensador interno centrado. Também contém um dispositivo de alimentação com bomba de engrenagem; carrosséis giratórios que controlam a descarga de amostra nos cilindros coletores para destilados e resíduos; um jogo de bombas de vácuo com um “trap” em linha à baixa temperatura e quatro unidades de aquecimento.

Uma característica especial de destilação molecular é o fato de que o processo pode ser realizado a pressões abaixo de 0,01 mbar absoluto. Isto significa que a evaporação pode ser feita a temperaturas consideravelmente mais baixas do que com qualquer outro método de destilação a vácuo. Além disso, a espessura de filme reduzida (entre 0,05 e 2 mm dependendo da viscosidade do material em estudo) torna possível um tempo de residência muito curto na superfície de evaporador aquecido, isto é, menos de um minuto. Isto produz uma destilação muito branda, de forma que frações podem ser destiladas sem chegar à faixa de temperatura de decomposição.¹¹⁹

¹¹⁹ Perry, R.H., and Chilton, C.H., Manual de Engenharia Química, Seção 13. (*in Portuguese*) 1980 Ed. Guanabara Dois, Rio de Janeiro.

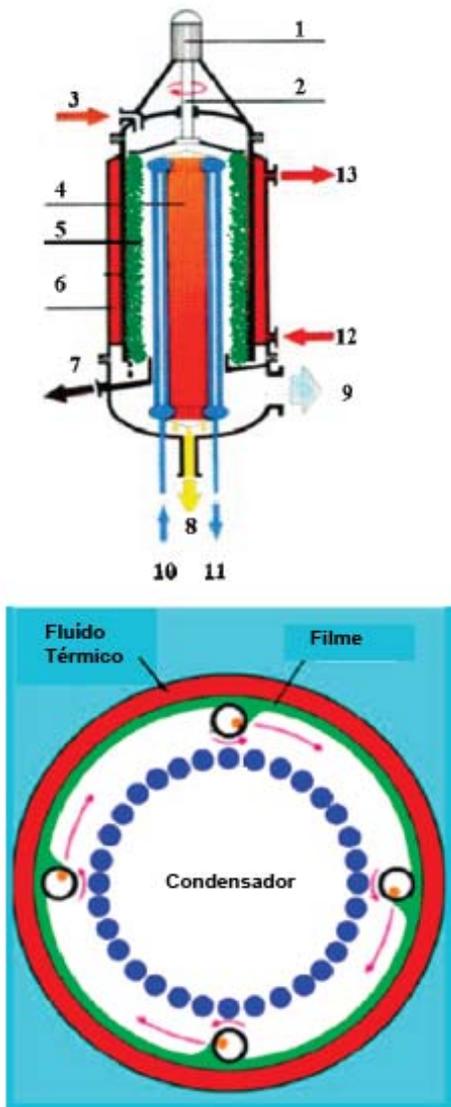


Figura 61. Configuração do destilador molecular de filme descendente e visão frontal do evaporador usado para obtenção dos destilados moleculares. 1 e 2, braços de agitação; 3, entrada; 4, condensador; 5, filme descendente; 6, evaporador; 7, saída de resíduo; 8, saída de destilado; 9, sistema de vácuo; 10 e 11, fluído de resfriamento; 12 e 13, fluído térmico. Adaptado de <http://www.UIC-GmbH.de/>

5.2 - Parte Experimental

5.2.1 - Amostras

Para este estudo foram utilizadas amostras de destilados provenientes do processo de destilação molecular em desenvolvimento no CENPES.

5.2.2 - Condições das análises

ESI(±) FT-ICR MS. Uma amostra de destilado (2 mg) foi dissolvida em 2 mL de tolueno obtendo uma solução de 1 mg/mL de diesel. Um volume de 0,5 mL desta solução foi transferida para um *vial* de 1mL e diluída com 0,5 mL de metanol contendo 0,1 % de ácido fórmico para análises no modo positivo ou 0,1 % de hidróxido de amônia para análises no modo negativo. Esta solução foi injetada no LTQ FT Ultra (ThermoScientific, Bremen, Germany) com auxílio de uma bomba de seringa (Havard). As condições de ESI foram: voltagem do capilar (3.10 kV), *tube lens* (148 V) para o modo positivo e -100 V para o modo negativo, e fluxo de 5 µl/min.

5.2.3 - Processamento de dados

Os espectros obtidos foram convertidos em *txt* utilizando o *software* Xcalibur 2.0 (Thermo Scientific –Bremen – Alemanha). Esses espectros convertidos foram analisados por um *software* especialmente desenvolvido para análise de dados em petroleômica o **Petro MS**.⁵⁶

5.3 - Resultados de discussão

Como a composição do petróleo nem sempre corresponde às demandas de mercado, especialmente, porque a distribuição dos produtos varia regionalmente e de acordo com a época e, por causa da competitividade de preço e capacidades de armazenamento limitadas, a produção das refinarias tem que ser mais próxima quanto possível da demanda de mercado. Por isto, refinarias, a nível mundial, geralmente fazem compras específicas de tipos selecionados de óleos crus e mantêm suas operações tão flexíveis quanto possíveis, ou devido ao recente aumento de cargas pesadas, estas estão a procura de alternativas para recuperar resíduos pesados de petróleo.

A distribuição das frações de hidrocarbonetos no petróleo bruto é o que determina a sua qualidade, ou seja, petróleos ricos em componentes mais leves são os mais caros, apresentando elevado grau de recuperação, com poucas perdas, principalmente das frações pesadas (estas de menor valor comercial). Além disso, reduzem os esforços com equipamentos e consumo de energia. Como a destilação molecular representa um tipo especial de vaporização a baixas pressões, ela se enquadra como uma excelente alternativa para o processamento de resíduos pesados de petróleo.

Com o objetivo de avaliar a composição de cortes obtidos a partir da destilação molecular de um resíduo da destilação à vácuo de petróleo, método esse, em desenvolvimento no CENPES, por ESI FT-ICR MS foram analisados sete cortes oriundos desse processo e obtidos nas seguintes temperaturas aplicadas no destilador molecular: 490, 503, 522, 549, 583, 622 e 662 K. Vale salientar que neste tipo de destilação cada corte representa uma fração do resíduo de vácuo, cujos constituintes podem apresentar um ponto de ebulição com valores de magnitude igual ou inferior a temperatura aplicada no destilador molecular. Por exemplo, o corte obtido aplicando uma temperatura de 490 K no destilador molecular, apresenta constituintes com ponto de ebulição de até 490 K.

A **Figura 62** mostra espectros obtidos por ESI(\pm)-FT-ICR MS dos compostos básicos e não-básicos para três destes cortes: C490, C583 e C662. Percebe-se que, no modo positivo, o mais leve possui compostos com a m/z variando de 250 a 450 e o mais pesado, compostos com a m/z variando de 300 a 800. Já no modo negativo o corte mais leve apresenta compostos com a m/z variando de 200 a 500 enquanto que o pesado apresenta compostos com a m/z variando de 200 a 800. Esse aumento observado na faixa das m/z aumenta progressivamente com o aumento da temperatura de destilação em ambos os modos de ionização: positivo e negativo.

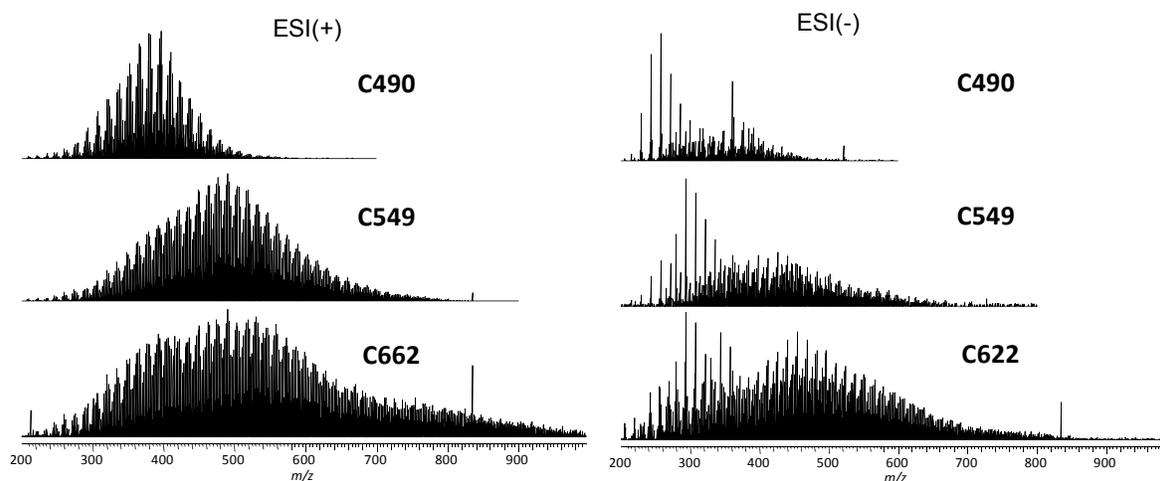


Figura 62. Espectros de ESI(+) (esquerda) e ESI (-) direita de três frações obtidas a partir da destilação molecular de petróleos.

A **Figura 63** mostra que em todos os cortes no modo positivo a classe que apresentou a maior intensidade relativa foi a classe N (compostos piridínicos). Já no modo negativo as classes majoritárias foram as correspondentes dos compostos pirrólicos, classe N, e dos ácidos carboxílicos, classe O2. Contudo a partir da fração C522, no modo positivo, observou-se a presença de compostos multi-heteroatômicos como: os da classe N2, NO e NS, enquanto que, no modo negativo, a partir da fração C549, compostos da classe NO foram observados. Os cortes de elevado ponto de ebulição contêm compostos de elevada massa molecular e apresentam uma maior complexidade composicional. Estas

observações indicam e corroboram com o fato de que os cortes obtidos em temperaturas elevadas contêm compostos mais polares, multi-heteroatômicos, que interagem entre si por variados tipos de interações químicas (ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo).

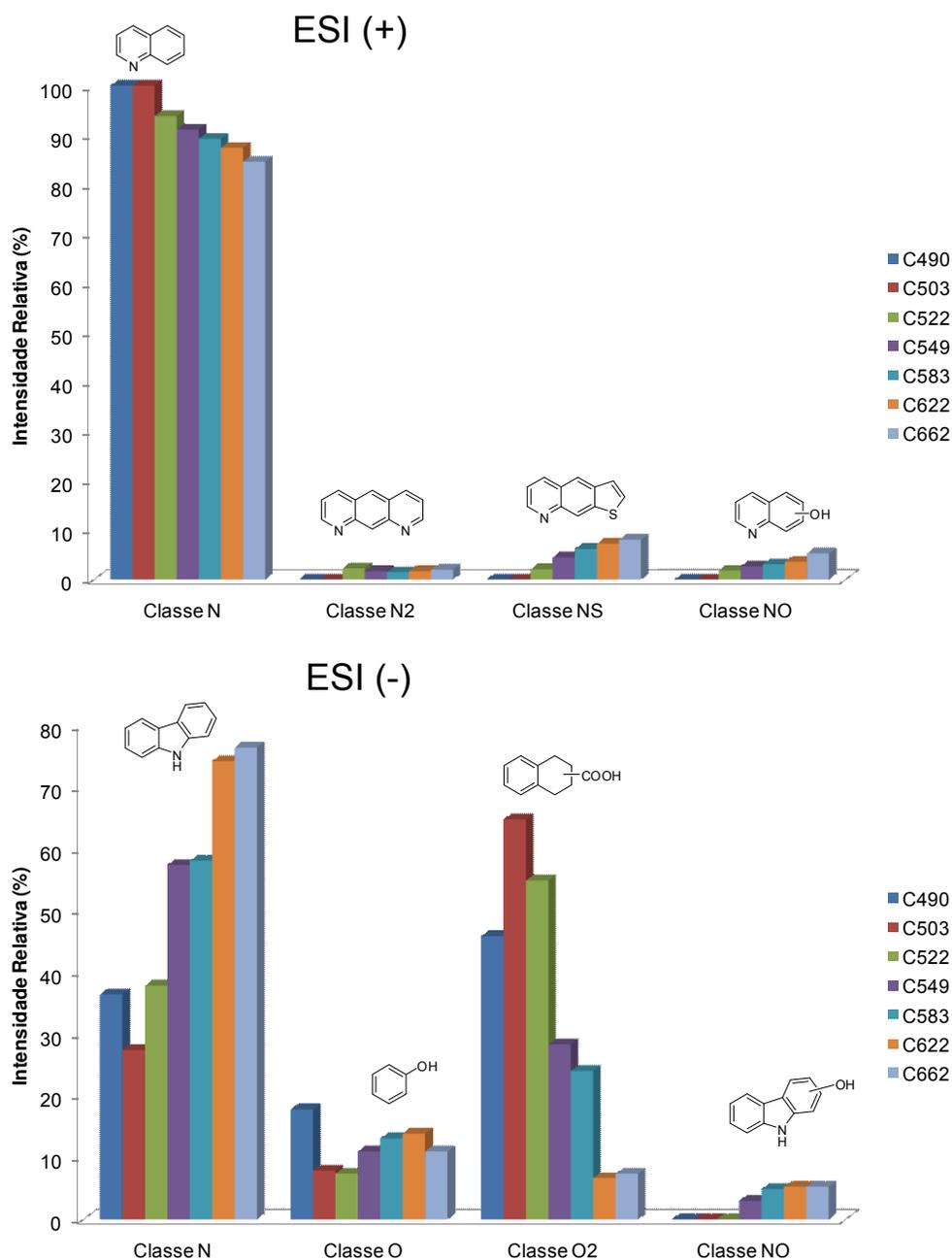


Figura 63. Abundância relativa de várias classes de compostos obtidos por ESI(±) FT-ICR MS das frações obtidas por destilação molecular.

Nos diagramas da **Figura 64** e **Figura 65** percebem-se os efeitos da temperatura de destilação na distribuição dos compostos da classe N, identificados no modo positivo, e dos compostos da classe O2, identificados no modo negativo por ESI. Há um aumento no número de carbono e no DBE, para estas classes de compostos, em função da temperatura da destilação molecular. Os resíduos da destilação à vácuo de petróleo são constituídos por macroestruturas de resinas e asfaltenos,¹²⁰ e tendo isso como verdade, é possível afirmar que o fracionamento apresentado através da destilação molecular possibilita a obtenção de cortes com nítidas diferenças composicionais, como apresentado, uma vez que a distribuição de compostos (número de carbono e DBE) aumenta em função da temperatura desta destilação.

O aumento da quantidade de compostos identificados (classes, séries e com distintos números de carbonos) é devido, como já discutido, ao aumento da temperatura da qual o corte foi obtido. Os cortes obtidos nas duas primeiras temperaturas (C490 e C503), no modo positivo – ESI (+), apresentam menor proporção de compostos da classe N – básicos – comparado aos cortes obtidos empregando-se as mais altas temperaturas. Isso indica que em altas temperaturas, além da destilação dos compostos obtidos em temperaturas mais baixas, há destilação dos constituintes com ponto de ebulição elevado.

¹²⁰ Maciel Filho, R.; Batistella, C. B.; Sbaite, P.; Winter, A.; Vasconcelos, C. J. G.; Wolf Maciel, M. R.; Gomes, A.; Medina, L.; Kunert, R. Evaluation of Atmospheric and Vacuum Residues using Molecular Distillation and Optimization. *Petrol. Sci. Technol.* **2006**, *24*, 275–283. b) Liñan, L. Z.; Lopes, M. L. S.; Wolf Maciel, M. R.; Nascimento Lima, N. M.; Maciel Filho, R.; Embiruçu, M.; Medina, L. C., Molecular Distillation of Petroleum Residues and Physical-Chemical Characterization of Distillate Cuts Obtained in the Process *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 9,3068-3076.

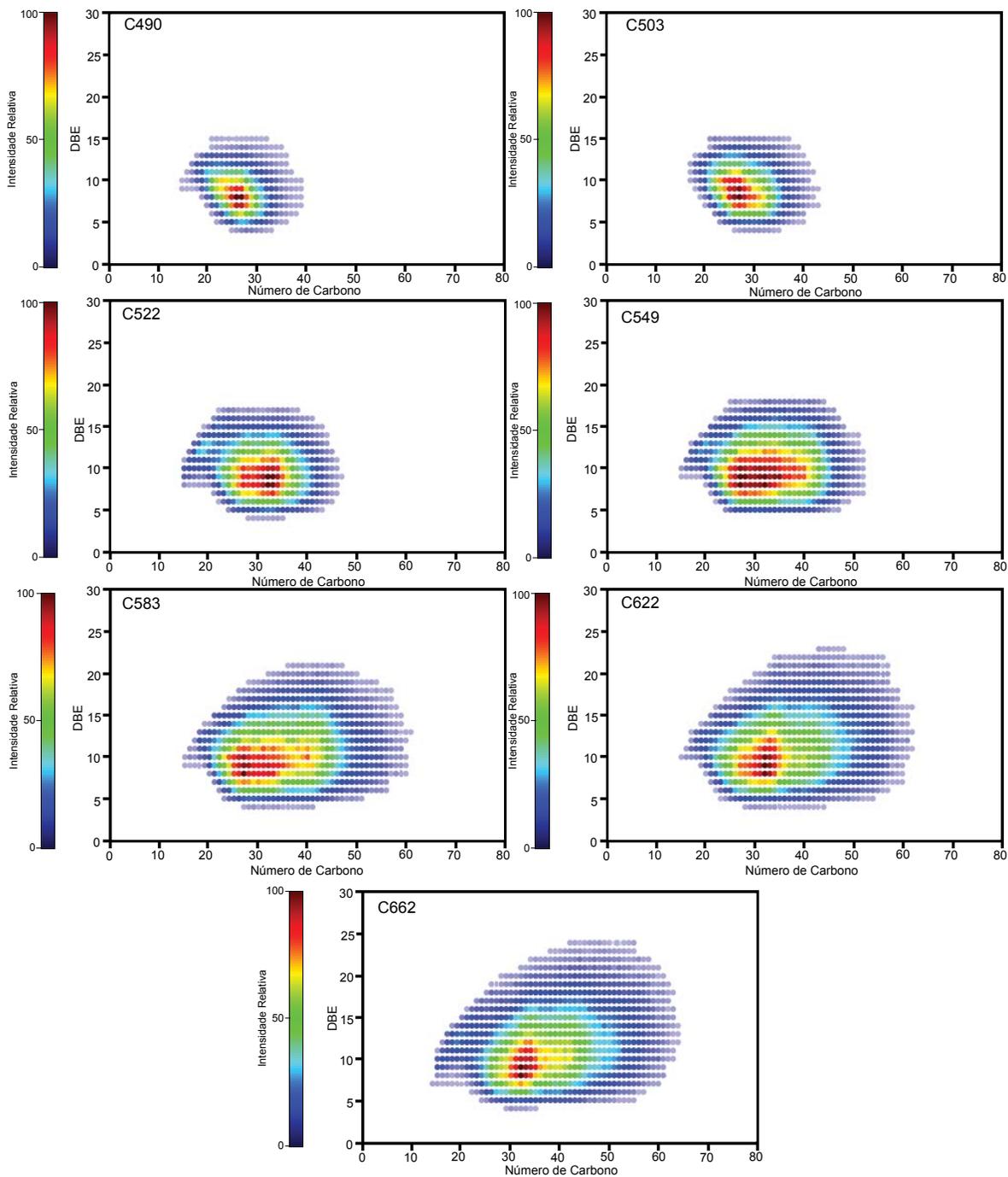


Figura 64. Gráficos DBE *versus* número de carbono dos compostos da classe N identificados por ESI(+) FT-ICR MS nas frações obtidas pela destilação molecular.

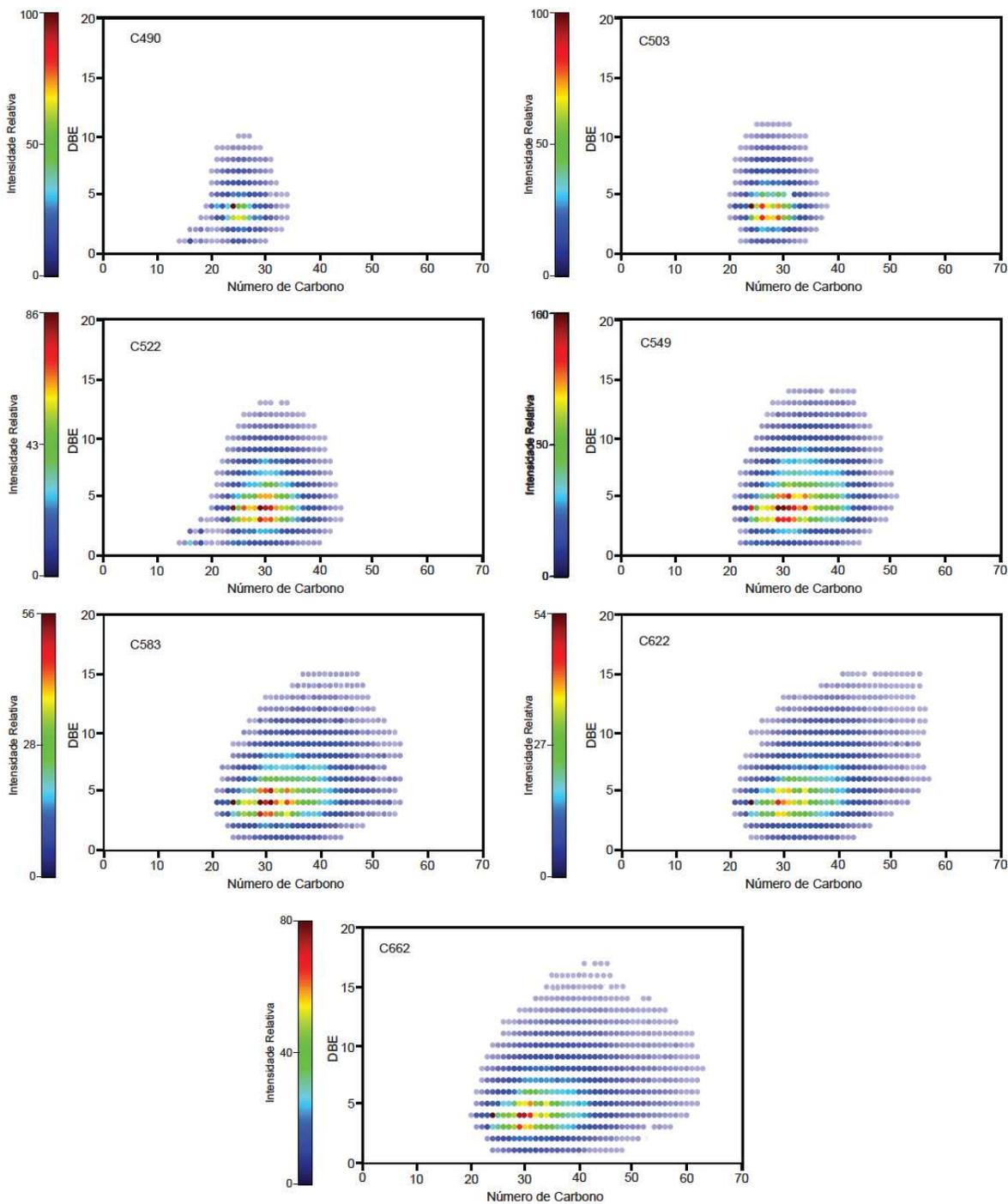


Figura 65. Gráficos DBE *versus* número de carbono dos compostos da classe O2 identificados por ESI(-) FT-ICR MS nas frações obtidas pela destilação molecular.

Boduszynski et al¹²¹ conduziu um estudo detalhado da composição de frações pesadas caracterizando estas frações em função do aumento do ponto de ebulição. A conclusão deste estudo foi que a composição das frações aumenta gradualmente e continuamente em função da aromaticidade, peso molecular e o conteúdo de heteroátomo, em outras palavras, a complexidade composicional aumenta das leves, frações contendo espécies de baixo ponto de ebulição, até as mais complexas, frações de elevados pontos de ebulição. De certo modo estes resultados corroboram com as análises de ESI (\pm) FT-ICR MS dos destilados provenientes do método de destilação molecular, visto que, nestas análises foi observado um aumento da aromaticidade, número de carbono e classes de compostos conforme o aumento da temperatura de destilação.

McKenna et al¹²², por meio da ultra alta resolução e exatidão do FT-ICR MS, detalhou com toda abrangência a continuidade proposta por Boduszynski, analisando uma série de cortes de destilados obtidos pelo método convencional de destilação, método ASTM D3710. Segundo este trabalho conforme aumenta o ponto de ebulição dos cortes, além do aumento da aromaticidade e número de classes, há um contínuo deslocamento para maiores valores do número de carbono e do DBE dos compostos mais intensos em todas as classes de compostos identificados. Esta observação, de certo modo, corrobora com os resultados das análises por ESI (\pm) FT-ICR MS dos cortes obtidos pela destilação molecular, nas quais é observado um gradual aumento na amplitude de compostos identificados, contudo há algumas peculiaridades. Estas peculiaridades são devido ao fato de que na destilação molecular, frações obtidas em

¹²¹ a) Boduszynski, M. M. Composition of heavy petroleums. 2. Molecular characterization. *Energy Fuels* **1988**, 2, 597–613 . b) Boduszynski, M. M.; Altgelt, K. H. Composition of heavy petroleums. 3. An improved boiling point-molecular weight relation. *Energy Fuels* **1992**, 6, 68–72. c) Boduszynski, M. M.; Altgelt, K. H. Composition of heavy petroleums. 4. Significance of the extended atmospheric equivalent boiling point (AEBP) scale *Energy Fuels* **1992**, 6 , 72– 76.

¹²² a) McKenna, A. M.; Purcell, J. M.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. Heavy petroleum composition. 1. Exhaustive compositional analysis of Athabasca bitumen HVGO distillates by Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: a definitive test of the Boduszynski model. *Energy Fuels* **2010**, 24 (5), 2929–2938. b) McKenna, A. M.; Blakney, G. T.; Xian, F.; Glaser, P. B.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. Heavy Petroleum Composition. 2. Progression of the Boduszynski Model to the Limit of Distillation by Ultrahigh-Resolution FT-ICR Mass Spectrometry *Energy Fuels* **2010**, 24, 5, 2939–2946.

temperaturas elevadas apresentam também os compostos fracionados a uma temperatura de destilação menor. Já na destilação convencional o fracionamento devido a uma série de equilíbrios líquido-vapor fornece cortes com composições específicas, ou seja, uma fração obtida a uma temperatura elevada não apresenta necessariamente a composição obtida pela destilação à temperatura menor.^{123,124}

Assim, elevadas temperaturas na falta de equilíbrios líquido-vapor são necessárias na destilação molecular para volatilizar moléculas complexas. Isso se enquadra como uma possível explicação para o aumento da amplitude do número de carbono e do DBE dos compostos identificados nos cortes obtidos pela destilação molecular, o que diferencia a destilação molecular da convencional, na qual observa-se apenas um deslocamento para faixas maiores de número de carbono e DBE durante o aumento contínuo da temperatura de destilação. Ou seja, à medida que aumenta a temperatura no destilador molecular, além de volatilizar moléculas de elevadas massa molecular, há volatilização de moléculas menores que, possivelmente, estavam ligadas a outras moléculas por interações não-covalentes.¹¹⁶

A distribuição do número de carbono da série de compostos com DBE 12 das classes N2 e NS, identificados no modo positivo, e também para a série de compostos com DBE 5 e 12 das classe O e NO, respectivamente, identificados no modo negativo (**Figura 66.** e **Figura 67**) corroboram com a discussão anterior.

¹²³ Merdrignac, I.; Espinat, D. Physicochemical Characterization of Petroleum Fractions: the State of the Art. *Oil Gas Sci. Technol.* **2007**, 62, 7–32.

¹²⁴ Sbaite, P.; Batistella, C. B.; Winter, A.; Vasconcelos, C. J. G.; Wolf Maciel, M. R.; Maciel Filho, R.; Gomes, A.; Medina, L.; Kunert, R. True Boiling Point Extended Curve of Vacuum Residue through Molecular Distillation. *Petrol. Sci. Technol.* **2006**, 24, 265–274

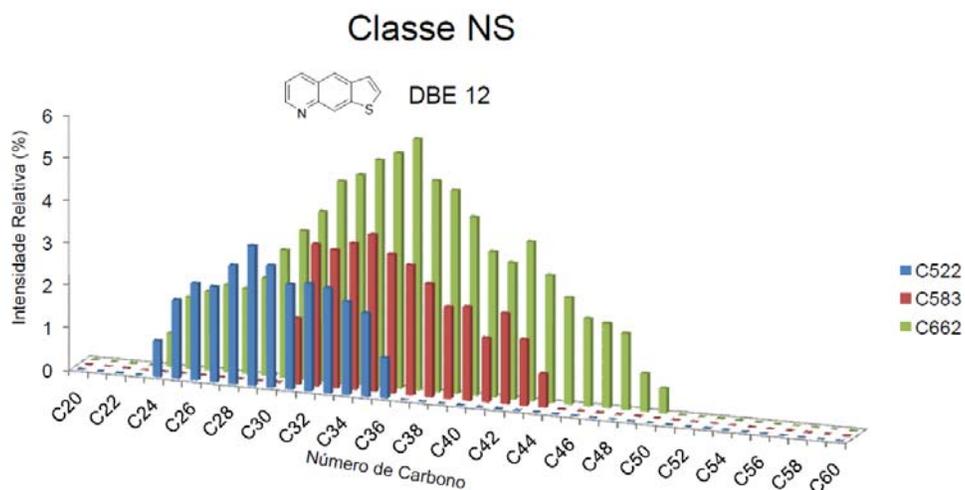
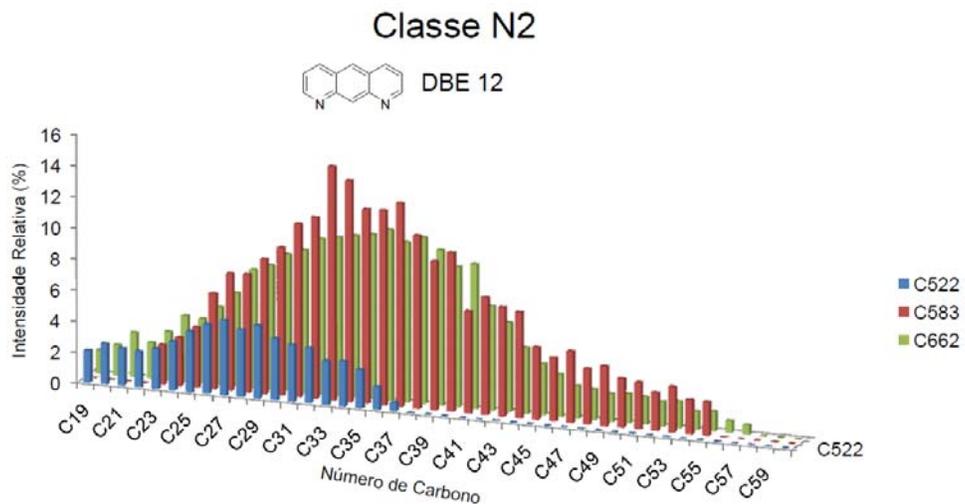


Figura 66. Distribuição normalizada para duas séries de compostos identificados em três diferentes cortes obtidos por destilação molecular e analisados por ESI (+) FT-ICR MS.

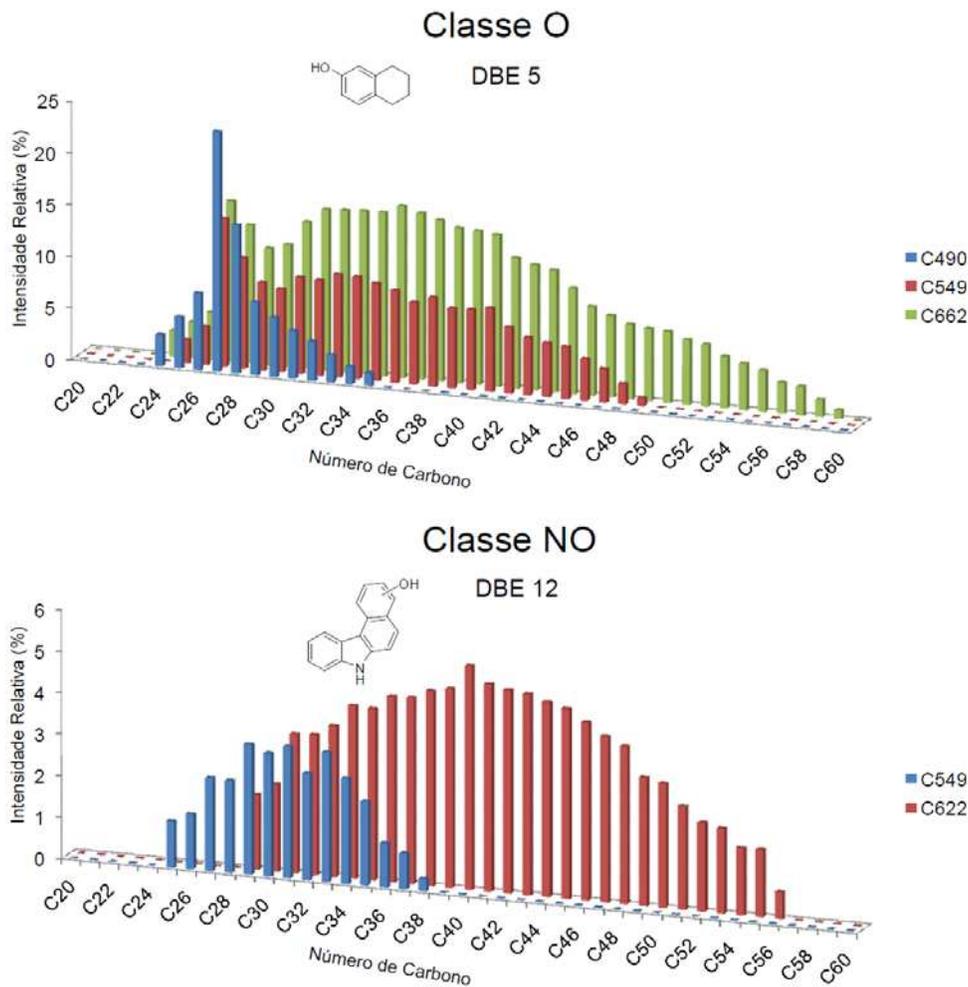


Figura 67. Distribuição normalizada para duas séries de compostos identificados em três diferentes cortes obtidos por destilação molecular e analisados por ESI (-) FT-ICR MS.

É possível notar, portanto, pelo perfil da distribuição do número de carbono demonstrado anteriormente, que conforme aumenta a temperatura de destilação do corte, há um aumento contínuo da amplitude do número de carbono para estas classes.

5.4 - Conclusão e perspectivas

Por se tratar de um novo método de destilação aplicado a resíduos pesados de petróleo, o método desenvolvido no CENPES necessitava de uma caracterização química abrangente para avaliar sua eficiência e, conseqüentemente, para viabilizar uso em plantas industriais. Assim, a caracterização por ESI FT-ICR MS das frações de destilados obtidas pelo método de destilação molecular mostrou a eficiência da mesma usando pequenos caminhos entre os pratos e baixas temperaturas, quando comparado aos métodos de destilação convencional, o qual forneceu compostos com uma amplitude do número de carbono de DBE característicos para cada temperatura de destilação.

As frações mais leves, obtidas a temperaturas de destilação mais baixas, apresentaram-se com uma proporção menor de classes de compostos, compostos com valores baixos de DBE e com compostos com poucos átomos de carbono. Em contraste as frações mais pesadas, os cortes obtidos a temperaturas de destilação elevadas, apresentaram-se com uma maior proporção de classes de compostos NOS, compostos com maior aromaticidade e com uma maior distribuição no número de carbono. Entretanto esse aumento da complexidade composicional dos cortes mais leves as mais pesadas foi observado continuamente à medida que a temperatura de destilação aumentou, mostrando, portanto, a eficiência, em termos da separação destes compostos, do método da destilação molecular.

Como perspectivas a continuação deste trabalho, a análise dos resíduos de vácuos fornecerá uma idéia da variação composicional das frações em relação ao resíduo, além de possibilitar estabelecer correlações entre o percentual mássico destilado com a composição de polares. Já a análise dos componentes sulfurados possibilitará um maior entendimento composicional da mudança de perfil dos destilados conforme aumenta a temperatura de ebulição dos mesmos.

Capítulo VI

“Conclusões gerais”

Conclusões gerais

O potencial da técnica de ESI FT-ICR MS na análise composicional de petróleos e derivados foram abordados neste trabalho de doutorado. As conclusões de cada estudo de caso estão apresentadas a seguir:

✓ A análise de diversos óleos de uma mesma bacia com diferentes estágios de evolução térmica foi útil para demonstrar os efeitos da maturação nos constituintes polares destes óleos. Essas tendências e o resultado da análise quimiométrica (PCA) indicaram que a intensidade relativa dos compostos da classe N (indóis) pode ser usada para distinguir óleos de diferentes níveis de evolução térmica. A classe dos compostos nitrogenados não-básicos surge, assim, como potenciais indicadores moleculares para classificação de óleos em relação à evolução térmica.

✓ O monitoramento por ESI FT-ICR MS de amostras de diesel revelaram uma gama de compostos das mais variadas classes e séries que estão sendo removidos nos processos de adsorção, hidrotratamento e oxitratamento, bem como aquelas resistentes a estes processos. As classes com menor eficiência de ionização, como os sulfurados, foram analisadas por ESI FT-ICR MS após uma derivatização química, reação de metilação..

✓ A comparação da composição do diesel não hidrotratado com a daqueles oriundos de diversas condições operacionais do HDT (temperatura, pressão e velocidade espacial - LHSV) permitiu avaliar os efeitos do HDT nos compostos polares. Notou-se que a pressão e a temperatura apresentam um grande efeito na hidrogenação dos compostos nitrogenados básicos, em contrapartida velocidades espaciais altas diminuem a eficiência desta hidrogenação, indicada pela diminuição da intensidade relativa dos compostos nitrogenados básicos com valores baixos de DBE. O monitoramento simultâneo de compostos nitrogenados básicos e não-básicos possibilitou constatar a baixa reatividade dos compostos nitrogenados não-básicos perante a hidrogenação. Esses

tornaram mais reativos após o pré-tratamento por adsorção, o qual eliminou os básicos que competem com os não-básicos durante o HDT.

✓ No processo de oxitratamento notou diversas classes de compostos formados pela oxidação dos compostos polares do diesel. Essas classes foram agrupadas em relação a séries (valor de DBE) e número de carbono. Em ambos os modos de ionização uma gama de classes de compostos oxigenados foram identificados. Os nitrogenados não-básicos foram os mais reativos perante a este processo, visto que não se observaram estes compostos no diesel oxitratado.

✓ A eficiência do processo de destilação molecular em fracionar resíduo pesado de petróleo, em termos moleculares, foi verificada através das análises por ESI FT-ICR MS dos cortes obtidos desse processo. Em termos gerais, notou-se um crescimento contínuo em todas as classes do número de carbono dos compostos identificados e do valor de DBE conforme o aumento da temperatura de destilação. Nos cortes, oriundos da destilação a altas temperaturas, a composição tornou-se mais complexa devido ao aumento do número de compostos de variadas classes. Essas observações possibilitaram averiguar que, em relação ao conteúdo polar, o processo de destilação molecular, é eficiente, visto que cada faixa de destilação apresenta compostos com número de carbono e DBE característicos.