



**ROSANA CARDOSO LOPES PEREIRA**

**PETROLEÔMICA: CARACTERIZAÇÃO DE PETRÓLEOS NACIONAIS POR  
ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE ALTÍSSIMA RESOLUÇÃO: O QUE OS  
COMPOSTOS ÁCIDOS PODEM REVELAR SOBRE O PETRÓLEO**

**CAMPINAS  
2012**





**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ROSANA CARDOSO LOPES PEREIRA**

**PETROLEÔMICA: CARACTERIZAÇÃO DE PETRÓLEOS NACIONAIS POR  
ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE ALTÍSSIMA RESOLUÇÃO: O QUE OS  
COMPOSTOS ÁCIDOS PODEM REVELAR SOBRE O PETRÓLEO**

**ORIENTADOR: PROF. DR. MARCOS NOGUEIRA EBERLIN  
CO-ORIENTADOR: DR. EUGENIO VAZ DOS SANTOS NETO**

**TESE DE DOUTORADO APRESENTADA AO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTORA EM CIÊNCIAS.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA  
POR ROSANA CARDOSO LOPES PEREIRA, E ORIENTADA PELO PROF.DR. MARCOS  
NOGUEIRA EBERLIN.**

---

**Assinatura do Orientador**

**CAMPINAS  
2012**

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -  
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP

P414p Pereira, Rosana Cardoso Lopes (1959-).  
Petroleômica: caracterização de petróleos nacionais por espectrometria de massas de altíssima resolução: o que os compostos ácidos podem revelar sobre o petróleo / Rosana Cardoso Lopes Pereira. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Marcos Nogueira Eberlin.  
Coorientador: Eugenio Vaz dos Santos Neto.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Petroleômica. 2. Petróleo. 3. Ácidos naftênicos. 4. FT-ICR MS. 5. Óleo cru. I. Eberlin, Marcos Nogueira. II. Santos Neto, Eugenio Vaz dos. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em inglês:** Petroleomics: characterization of Brazilian crude oils by ultra high resolution mass spectrometry: what acidic compounds can reveal about petroleum

**Palavras-chave em inglês:**

Petroleomics  
Petroleum  
Naphthenic acids  
FT-ICR MS  
Crude oil

**Área de concentração:** Química Analítica

**Titulação:** Doutora em Ciências

**Banca examinadora:**

Marcos Nogueira Eberlin [Orientador]  
Henrique Luiz de Barros Penteado  
Arthur de Lemos Scofield  
Anita Jocelyne Marsaioli  
Marco Aurélio Zezzi Arruda

**Data de defesa:** 18/12/2012

**Programa de pós-graduação:** Química



## *Maria, Maria*

*Milton Nascimento e Fernando Brant*

### *Maria, Maria*

*É um dom, uma certa magia  
Uma força que nos alerta  
Uma mulher que merece  
Viver e amar Como outra qualquer  
Do planeta*

### *Maria, Maria*

*É o som, é a cor, é o suor  
É a dose mais forte e lenta  
De uma gente que ri Quando deve chorar  
E não vive, apenas aguenta*

*Mas é preciso ter força*

*É preciso ter raça*

*É preciso ter gana sempre*

*Quem traz no corpo a marca*

*Maria, Maria*

*Mistura a dor e a alegria*

*Mas é preciso ter manha*

*É preciso ter graça*

*É preciso ter sonho sempre*

*Quem traz na pele essa marca*

*Possui a estranha mania*

*De ter fé na vida...*



Aos meus pais Eduardo e Gláucia (*in memoriam*)  
que me ensinaram a arte  
de sonhar e realizar

Aos meus filhos Vítor e Rodrigo  
para que nunca deixem  
de ter sonhos



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Marcos Nogueira Eberlin, pela orientação, amizade, confiança e oportunidade da realização deste trabalho.

Ao Dr. Eugenio Vaz dos Santos Neto e a Dra. Rosane Alves Fontes, pela motivação, incentivo, e discussões valiosas.

Aos professores Dra. Anita Jocelyne Marsaioli, Dr. Marco Aurelio Zezzi Arruda, Dr. Arthur de Lemos Scofield e Dr. Henrique Luiz de Barros Penteado, pela avaliação e pelas contribuições ao enriquecimento deste trabalho.

Ao amigo Boniek Gontijo Vaz por sua colaboração na realização das análises de espectrometria de massas, mas discussões sempre produtivas e principalmente pelo exemplo de generosidade e dedicação.

Ao amigo Manoel Guimarães por sua colaboração na garantia da operacionalidade dos equipamentos do lab, por sua ajuda incondicional, compreensão e solidariedade nos momentos difíceis, que não foram poucos.

Às amigas e colegas de trabalho Rosane Alves Fontes e Regina Binotto que me ajudaram com palavras de apoio e incentivo e que foram determinantes na definição do escopo e das amostras do meu trabalho de tese.

Aos Gerentes da Geoquímica e da Química no início do meu trabalho de tese, Luiz Antonio Freitas Trindade e Maria Cristina Espinheira Saba, por acreditarem no meu sonho de implantar a Petroleômica na Petrobras e buscar através dela promover a integração do conhecimento dos diferentes segmentos da empresa.

Aos colegas do Laboratório de Espectrometria de massas, Francisco Carlos da Silva e Keyla Borges, um especial agradecimento pela compreensão e colaboração em todas as horas.

Aos colegas Marcia Cristina Khalil de Oliveira, Rogerio Mesquita de Carvalho, Erica Tavares de Moraes, Wagner Leonel Bastos e Alexandre Oliveira Gomes, pelo fornecimento das amostras utilizadas na pesquisa e pelas informações valiosas para o estudo.

Agradeço a todos os colegas do laboratório ThoMson pelo carinho e apoio na realização deste momento em especial a Patricia, Heliara e Rosineide pelas discussões, incentivo e conselhos.

Ao Mauro Rocha Evangelho e ao Mario Duncan Rangel, gerentes da Química e da Geoquímica do CENPES no período desta pesquisa, pela confiança e apoio.

À Petrobras, por viabilizar a elaboração do meu trabalho de tese em seu Centro de Pesquisas - Cenpes.

À Universidade Estadual De Campinas, que, no seu Instituto de Química, ofereceu a oportunidade de realização do trabalho.

Aos funcionários do Instituto de Química, especialmente a Bel da GPG por sua compreensão e toda a ajuda prestada.

A todos os amigos e colegas que direta ou indiretamente contribuíram para esta realização.

Aos meus filhos Vitor e Rodrigo por entenderem a minha ausência em diversos momentos de suas vidas e por serem sempre a minha motivação para buscar o meu crescimento pessoal e profissional.

## SÚMULA CURRICULAR

### Formação Acadêmica/Titulação:

- 2008 -2012** Doutorado em andamento  
Universidade Estadual de Campinas - IQ UNICAMP
- 2001-2003** Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos  
Universidade Federal do Rio de Janeiro – EQ-UFRJ  
Título:  
Orientador:
- 1982- 1984** Especialização em Fisico-Química  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
- 1977- 1980** Bacharelado em Química  
Universidade Federal do Rio de Janeiro - IQ-UFRJ

### Atuação profissional

- 1987 –** Consultora PETROBRAS/CENPES  
Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello  
Atuação: Coordenação técnica das aplicações da espectrometria de massas nas áreas de petróleo e derivados, produtos em geral da indústria de óleo e gas, bioprodutos e biocombustíveis.



## RESUMO

### **PETROLEÔMICA: CARACTERIZAÇÃO DE PETRÓLEOS NACIONAIS POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE ALTÍSSIMA RESOLUÇÃO: O QUE OS COMPOSTOS ÁCIDOS PODEM REVELAR SOBRE O PETRÓLEO**

Este trabalho consistiu na aplicação de tecnologia que se encontra hoje na vanguarda do conhecimento: a Petroleômica via ESI FT-ICR MS, com o objetivo de caracterizar as mais diversas classes de compostos polares ácidos presentes em amostras representativas de óleos de bacias brasileiras. O propósito ambicioso foi o de focalizar aspectos relacionados à toda cadeia de valor da indústria do petróleo, desde a geração do óleo até o seu refino, visando contribuir para novos estudos de interesse às atividades de *upstream* e *downstream* da PETROBRAS e, principalmente, fomentar a integração dos conhecimentos das diferentes áreas, o que contribuirá para ganhos de produtividade da empresa. A técnica ESI FT-ICR-MS mostrou-se uma técnica rápida e adequada para acompanhar as alterações verificadas na composição de amostras de petróleo, fornecendo subsídios a partir de uma caracterização única, para estudos diversos, abrangendo toda a cadeia de valor da indústria do petróleo. As alterações composicionais de óleos e extratos obtidos em experimentos de maturação artificial por hidropirólise de matéria orgânica dos tipos I e III foram avaliadas, evidenciando o potencial da técnica para utilização em estudos cinéticos. O estudo de biodegradação utilizando trinta amostras de óleos da Bacia Potiguar evidenciou que a técnica é sensível as variações de composição dos compostos polares que ocorrem em função do processo de biodegradação, e as amostras puderam ser agrupadas de acordo com o grau de biodegradação através da utilização de ferramentas quimiométricas (PCA). A partir dos dados de caracterização obtidos por ESI FT-ICR MS, foi possível agregar informações úteis para o entendimento de comportamentos diferenciados frente à tendência de formação de emulsão/gel durante a produção e frente à corrosão durante o refino.



## ABSTRACT

### **PETROLEOMICS: CHARACTERIZATION OF BRAZILIAN CRUDE OILS BY ULTRA HIGH RESOLUTION MASS SPECTROMETRY: WHAT ACIDIC COMPOUNDS CAN REVEAL ABOUT PETROLEUM**

This work focuses on the application of a technology that is cutting edge: Petroleomics by ESI FT-ICR MS with the goal of characterizing the large variety of acidic polar compound classes present in representative petroleum samples from Brazilian basins. The ambitious proposal was to focus on aspects related to the whole petroleum industry chain, since crude oil generation up to its processing in refinery units, to contribute to state-of-the-art studies of interest to *upstream* and *downstream* activities in PETROBRAS and mostly to encourage the knowledge integration, i.e. to form or blend the information into a whole, to UNITE, accessing high levels of productivity. The ESI FT-ICR MS technique exhibits characteristics like fast response, resolution, selectivity and sensibility, which make it suitable to monitor the changes in composition of petroleum samples and because of its unique and comprehensive characterization attained, to help different studies in the whole petroleum industry chain. The compositional alteration observed in extracts and oils during artificial maturation experiments by hydrous pyrolysis of organic matter types I and III were evaluated showing the potential of the technique to kinetic studies. Biodegradation studies were performed on 30 petroleum samples from Potiguar Basin and the results showed that the technique is sensitive to the variations on the composition of the polar compounds that occur as a result of the biodegradation process, and additionally, that the samples can be grouped according to their biodegradation level by the use of chemometric tools (PCA). Also from the characterization data from ESI FT-ICR MS analysis it was shown that very useful information can be provided to better understand the differences in the rheological and corrosion behaviors of petroleum samples.



## Índice

Lista de Abreviaturas.....	xxiii
Lista de Figuras.....	xxvii
Lista de Esquemas.....	xxxix
Lista de Tabelas.....	xxxiii
<b>1 – Introdução .....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos .....	5
1.3 Organização do trabalho.....	6
<b>2 – Considerações Iniciais sobre o Petróleo .....</b>	<b>9</b>
2.1 Geoquímica Orgânica do Petróleo.....	9
2.1.1 Tipos de Matéria Orgânica.....	10
2.1.2 Processos de Geração do Petróleo .....	12
2.1.3 Alterações do Petróleo.....	14
2.2 Composição do Petróleo.....	20
2.2.1 Hidrocarbonetos.....	21
2.2.2 Composição NSO .....	22
2.3 Ácidos em Petróleo.....	26
<b>3 – Espectrometria de Massas e o Petróleo.....</b>	<b>33</b>
3.1 Espectrometria de Massas de Ressonância de Ciclotrônica de íons por transformada de Fourier .....	42
3.2 Ionização por <i>Electrospray</i> .....	49
3.3 Petroleômica.....	51
<b>4 – Desenvolvimento da Metodologia de Análise e Estudos de Precisão.....</b>	<b>55</b>

4.1 Desenvolvimento da Metodologia .....	57
4.1.1 Condições de Análise .....	58
4.1.2 Processamento de dados .....	59
4.2 Estudos de Precisão .....	66
4.2.1 Precisão do Sistema Analítico .....	66
4.2.2 Comparação Interlaboratorial .....	71
4.3 Conclusões .....	73
<b>5 – Estudo de Hidropirólise: Geração de Petróleo .....</b>	<b>75</b>
5.1 Considerações Iniciais .....	75
5.2 Amostras.....	79
5.3 Resultados e Discussão .....	80
5.3.1 Querogênio tipo I .....	80
5.3.2 Querogênio tipo III .....	87
5.3.3 Comparação entre Querogênio tipo I e III.....	90
5.4 Conclusões e Perspectivas.....	94
<b>6 – Estudos de Biodegradação: Alteração Secundária do Petróleo .....</b>	<b>95</b>
6.1 Considerações sobre a biodegradação do Petróleo .....	95
6.2 Aspectos Geológicos da Bacia Potiguar .....	102
6.2.1 Óleos Gerados pela Formação Pendência .....	106
6.2.2 Óleos Gerados pela Formação Alagamar .....	107
6.2.3 Óleos Mistos .....	107
6.3 Amostras.....	108
6.4 Resultados e Discussão .....	110
6.4.1 Alteração na Classe O <sub>2</sub> , O e N .....	110
6.4.2 Análise Multivariada.....	118
6.5 Conclusões e Perspectivas.....	122

<b>7 – Estudos de Formação de Emulsões: Produção de Petróleo</b>	<b>125</b>
7.1 Considerações iniciais .....	125
7.2 Amostras.....	127
7.3 Resultados e Discussão .....	130
7.4 Conclusões e Perspectivas.....	140
<b>8 – Estudos Corrosão Naftênica: Refino do Petróleo</b> .....	<b>143</b>
8.1 Considerações iniciais .....	143
8.2 Amostras.....	144
8.3 Resultados e Discussão .....	145
8.4 Conclusões e Perspectivas.....	150
<b>9 – Conclusões Gerais</b> .....	<b>151</b>



## LISTA DE ABREVIATURAS

<b>APCI</b>	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i>
<b>ANOVA</b>	<i>Analysis of Variance</i>
<b>ANP</b>	Agência Nacional do Petróleo
<b>ASE</b>	<i>Accelerated Solvent Extraction</i>
<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<b>APCI</b>	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i>
<b>API</b>	<i>Atmospheric Pressure Ionization</i>
<b>API</b>	<i>American Petroleum Institute</i>
<b>APPI</b>	<i>Atmospheric Pressure Photoionization</i>
<b>CG/FID</b>	<i>Gas Chromatography with Flame Ionization Detector</i>
<b>CI</b>	<i>Chemical Ionization</i>
<b>CENPES</b>	Centro de Pesquisas Leopoldo A. Miguez de Mello
<b>CRM</b>	<i>Charged Residue Model</i>
<b>CV</b>	Coeficiente de Variação
<b>Da</b>	Dalton
<b>DBE</b>	<i>Double Bond Equivalent</i>
<b>DC</b>	<i>Direct Current</i>
<b>EI</b>	<i>Electron Ionization</i>
<b>ELSD</b>	<i>Evaporative Light-Scattering Detector</i>
<b>ESI</b>	<i>Electrospray</i>
<b>FAB</b>	<i>Fast Atom Bombardment</i>
<b>FD</b>	<i>Field Desorption</i>
<b>FT-ICR MS</b>	<i>Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry</i>
<b>GC</b>	<i>Gas Chromatography</i>
<b>GCXGC-FID</b>	<i>Comprehensive Gas Chromatography with Flame Ionization Detection</i>
<b>GCXGC-TOFMS</b>	<i>Comprehensive Gas Chromatography with Time of Flight Mass Spectrometry Detection</i>

<b>IUPAC</b>	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<b>HCA</b>	<i>Hierarchical Cluster Analysis</i>
<b>HPLC</b>	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
<b>IEM</b>	<i>Ion Evaporation Model</i>
<b>IT</b>	<i>Ion Trap</i>
<b>IUPAC</b>	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<b>KMN</b>	<i>Kendrick Nominal Mass</i>
<b>LC</b>	<i>Liquid Chromatography</i>
<b>LIAD</b>	<i>Laser Induced Adsorption</i>
<b>LTQ</b>	<i>Linear Trap Quadrupole</i>
<b><i>m/z</i></b>	Razão massa-sobre-carga
<b>MALDI</b>	<i>Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization</i>
<b>MPCA</b>	<i>Multiway Principal Components Analysis</i>
<b>MQ</b>	Média Quadrática
<b>MQD</b>	Média Quadrática Dentro
<b>MS</b>	<i>Mass Spectrometry</i>
<b>MSSV</b>	<i>Micro Scale Sealed Vessel</i>
<b>NAT</b>	Número de Acidez Total
<b>NHMFL</b>	<i>National High Magnetic Field Laboratory</i>
<b>NSO</b>	Compostos contendo nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O)
<b>PCA</b>	<i>Principal Component Analysis</i>
<b>PLS</b>	<i>Partial Least Square</i>
<b>PM</b>	Peters e Moldowan
<b>PMI</b>	Peters e Moldowan Indice
<b>Q-TOF</b>	Espectrômetro híbrido: quadrupolo e tempo de voo
<b>RF</b>	Rádio frequência
<b>RMN</b>	Ressonância Magnética Nuclear
<b>SIMCA</b>	<i>Soft Independent Modeling for Class Analysis</i>

<b>SQ</b>	Soma Quadrática
<b>SRN</b>	<i>Signal to Noise Ratio</i>
<b>SVM</b>	<i>Support Vector Machine</i>
<b>TOF</b>	<i>Time of Flight</i>
<b>VR</b>	Reflectância da Vitrineta



## LISTA DE FIGURAS

- Figura 01.** Diferentes visões de modelos de troca de informações em alguns dos diferentes segmentos em que a empresa atua e a petroleômica como uma “chave-mestra”.....03
- Figura 02.** Diagramas do tipo Van Krevelen (razões atômicas H/C *versus* O/C), (A) Diferença composicional entre os grupos de macerais do querogênio, e (B) Tipos de querogênio, I, II e III. Modificado de Tissot & Welte.....12
- Figura 03.** Esquema simplificado do processo de geração do petróleo (gradiente geotérmico de 40°C por km - modificado de Tissot e Welte).....14
- Figura 04.** Composição do petróleo com as correspondentes porcentagens de cada tipo de compostos. (Sendo ~70 % de hidrocarbonetos, ~25 % de Aromáticos e ~5 % de compostos polares (adaptado de Vaz, B.G. ) .....20
- Figura 05.** Exemplos de compostos de enxofre encontrados em petróleo.....23
- Figura 06.** Exemplos de compostos nitrogenados encontrados em petróleo .....24
- Figura 07.** Exemplos de carbazóis encontrados no petróleo.....25
- Figura 08.** Exemplos de compostos oxigenados encontrados em petróleo.....26
- Figura 09.** Técnicas de espectrometria de massas empregadas na análise de petróleo..34
- Figura 10.** Por convenção o campo magnético é definido no eixo z. Um íon movendo através de um campo magnético experimenta uma força, denominada força Lorentz, responsável por tornar a trajetória do íon circular.....45
- Figura 11.** (a) Esquema de uma célula de ICR. (b) Comportamento dos íons frente à aplicação de um campo magnético B e de radio frequência. ....46
- Figura 12.** Esquema usual de obtenção de um espectro de massas. ....47
- Figura 13.** Comparação do poder de resolução de massa em função de m/z para analisadores de FT-ICR de 9,4T e 21 T (Modificado de Hsu et al.).....49
- Figura 14.** Ilustração esquemática de uma fonte de ionização por *Eletrospray*. .....50
- Figura 15.** Espectros ESI-FT-ICR MS (A)-ESI(+)(B)-ESI(-).....58
- Figura 16.** Duas expansões de um espectro de ESI(-) FT-ICR MS para análise de petróleo. Na expansão inferior as séries de sinais estão espaçadas em 14.01565 Da. A expansão superior ilustra os espaçamentos dos sinais em 2.01565 Da.....61

<b>Figura 17.</b> Histograma mostrando as classes identificadas em duas diferentes amostra de petróleo. Observa-se também a distribuição dos compostos em relação ao DBE para a classe N. ....	62
<b>Figura 18.</b> Distribuição do número de carbono para quatro classes de compostos identificados em uma amostra de petróleo por ESI FT-ICR MS. ....	63
<b>Figura 19.</b> Gráfico de Kendrick para classe N dos constituintes polares obtidos a partir dos dados de ESI(+) FT-ICR MS de uma amostra de petróleo.....	64
<b>Figura 20.</b> Comparação entre duas amostra de petróleo por ESI(+). Relação H/C, N/C e O/C para as classes N, NO e NO <sub>2</sub> .....	65
<b>Figura 21.</b> Reator utilizado para os experimentos de hidropirólise.....	76
<b>Figura 22.</b> Simples reação de aromatização do ciclohexano ao benzeno (topo). Transformação das estruturas cíclicas da vitrinita em estruturas poliaromáticas durante a evolução térmica.....	77
<b>Figura 23.</b> Espectros de ESI(-) FT-ICR MS para amostras de extrato original e dos óleos gerados nas temperaturas de 300 e 360°C ( <b>Exp 1</b> ).....	81
<b>Figura 24.</b> Distribuição das classes para os óleos do <b>Exp1</b> .....	82
<b>Figura 25.</b> Distribuição das classes ESI(-)FT-ICR-MS para o extrato original e óleos gerados nas temperaturas de 300, 320, 340 e 360°C....	83
<b>Figura 26.</b> Distribuição de DBE da classe <b>O</b> para temperaturas de 320°C e 360°C e t=72h ( <b>Exp1</b> ) .....	85
<b>Figura 27.</b> Distribuição de DBE da classe <b>O2</b> para temperaturas de 320°C e 360°C t=72h ( <b>Exp1</b> ).....	86
<b>Figura 28.</b> Distribuição das classes de extratos e óleos na T= 360°C e m diferentes tempos de reação.....	87
<b>Figura 29.</b> Espectros de ESI(-) FT-ICR MS para amostras de extrato original e dos tempos de hidropirólise de 10 e 200h na temperatura de 340°C .....	88
<b>Figura 30.</b> Distribuição DBE da classe <b>O2</b> para os extratos de diferentes tempos de hidropirólise e T= 340°C.....	89
<b>Figura 31.</b> Distribuição de número de carbono para classe <b>O2</b> DBE 10 para os extratos de diferentes tempos de hidropirólise e T= 340°C.....	89
<b>Figura 32.</b> Distribuição de número de carbono para classe <b>O2</b> DBE 13 para os extratos de diferentes tempos de hidropirólise e T= 340°C.....	90
<b>Figura 33.</b> Espectros de ESI(-) FT-ICR MS para extratos tipo I e tipo III.....	91

<b>Figura 34.</b> Distribuição das classes ESI(-)FT-ICR-MS extratos do Tipo I e III.....	91
<b>Figura 35.</b> Distribuição de DBE das classes O2 e O4 dos extratos Tipo I e III.....	92
<b>Figura 36.</b> Distribuição de carbono e DBE para as classes <b>O2</b> e <b>O4</b> dos extratos tipo I e III .....	93
<b>Figura 37.</b> Principais efeitos observados em óleos tipicamente maduros com diferentes níveis de biodegradação (modificado de Peters e Maldowan.....	98
<b>Figura 38. a)</b> Razão A/C x PMI e <b>b)</b> TAN x Razão A/C x °API (Petróleos analisados em ESI(-) FT-ICR).....	101
<b>Figura 39.</b> Carta Estratigráfica da Bacia Potiguar.....	104
<b>Figura 40.</b> Cromatogramas dos óleos estudados (GC-FID Óleo total) e cromatogramas de íons seletivos das frações de hidrocarbonetos saturados $m/z$ 191 (triterpanos) e $m/z$ 217 (esteranos). .....	110
<b>Figura 41.</b> Distribuição das classes em função do grau de biodegradação .....	111
<b>Figura 42.</b> Distribuição de DBE da classe O2 em função da biodegradação .....	113
<b>Figura 43.</b> Distribuição de DBE da classe <b>O</b> em função da biodegradação.....	115
<b>Figura 44.</b> Distribuição de DBE da classe N em função da biodegradação .....	116
<b>Figura 45.</b> Distribuição de número de carbonos x DBE para as amostras <b>PD171</b> (PM1/2), <b>PD188</b> (PM 2/3) e <b>PM 98</b> (PM 3/4) .....	117
<b>Figura 46.</b> Razão A/C (ácidos DBE 1/ $\Sigma$ ácidos DBE 2,3 e 4) para as amostras após classificação pelo índice de Peter e Maldowan.....	118
<b>Figura 47.</b> Gráfico de <i>Scores</i> e <i>Loadings</i> do conjunto de amostras do estudo de biodegradação.....	121
<b>Figura 48.</b> Espectros de ESI(-) FT-ICR MS das seis amostras de óleos.....	130
<b>Figura 49.</b> Massa média ( $M_n$ e $M_w$ ) considerando todas as classes presentes nos óleos estudados. $M_n = \sum_i(N_iM_i)/\sum N_i$ , $M_w = \sum_i(N_iM_i)^2/\sum N_iM_i$ ; onde $M_i$ é massa molecular de cada componente, $N_i$ é a intensidade de cada composto com massa molecular $M_i$ .....	131
<b>Figura 50.</b> Perfil da distribuição de classes óleos A - F.....	132
<b>Figura 51.</b> Espectro de ESI(-) MS/MS do nonilfenol.....	134
<b>Figura 52.</b> Espectro de ESI(-) MS/MS do íon de $m/z$ 401 e o espectro de alta resolução da faixa de $m/z$ 401. Note que mais de um composto é isolado para o experimento de MS/MS no ITL, assim as fragmentações observadas são provenientes de todos estes íons detectados. ....	134

<b>Figura 53.</b> Razão O/O <sub>2</sub> para as seis amostras de óleos.....	135
<b>Figura 54.</b> Diagramas de número de carbono vs DBE das seis amostras de óleos.....	137
<b>Figura 55.</b> Espectros de ESI(-) FT-ICR MS do material extraído das interfaces .....	139
<b>Figura 56.</b> Distribuição das classes obtidas pelas análises de ESI(-) FT-ICR MS dos óleos e interfaces. ....	140
<b>Figura 57.</b> Espectros de ESI(-) FT-ICR MS .....	146
<b>Figura 58.</b> Distribuição das classes obtidas por ESI(-) FT-ICR MS.....	147
<b>Figura 59.</b> Distribuição DBE da classe O <sub>2</sub> .....	148
<b>Figura 60.</b> Distribuição de carbono por DBE para a classe O <sub>2</sub> .....	149

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 01.</b> Rota de biodegradação aeróbia de alcanos (Da Cruz,G.F.).....	18
<b>Esquema 02.</b> Rota de biodegradação aeróbia de hidrocarbonetos aromáticos adaptado de Fritsche <i>et al.</i> ).....	19
<b>Esquema 03.</b> N <sup>o</sup> de isômeros para as parafinas em função do n <sup>o</sup> de átomos de carbono .....	22
<b>Esquema 04.</b> Escala de Connan - Mudanças na composição molecular e níveis de biodegradação aeróbica (modificado de Connan).....	97
<b>Esquema 05.</b> Escala Wenger et. al., 2002: Mudanças na composição molecular e níveis de biodegradação (modificado de Wenger et al.).....	99



## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 01.</b> Condições de análise ESI FT-ICR MS .....	59
<b>Tabela 02.</b> Resultados do estudo de precisão das classes ESI(+) e ESI(-).....	67
<b>Tabela 03.</b> Resultados individuais obtidos em quatro dias diferentes por ESI(+)..	67
<b>Tabela 04.</b> Resultados individuais obtidos em quatro dias diferentes por ESI(-)...	68
<b>Tabela 05.</b> Análise de variância (ANOVA) ESI(+) Classes N, NO e N2.....	69
<b>Tabela 06:</b> Análise de variância (ANOVA) ESI(-) Classes N, NO e NO2.....	69
<b>Tabela 07.</b> Análise de variância (ANOVA) ESI(-) Classes O, O2 e O3S.....	70
<b>Tabela 08:</b> Resultados da análise de três amostras por dois operadores por ESI(+)	70
<b>Tabela 09:</b> Resultados da análise de três amostras dois operadores por ESI(-)...	71
<b>Tabela 10.</b> Resultados da análise de dez amostras em dois laboratórios por ESI(+)	72
<b>Tabela 11:</b> Resultados da análise de oito amostras em dois laboratórios por ESI(-)	72
<b>Tabela 12.</b> t pareado para ESI (+) n=10.....	73
<b>Tabela 13.</b> t pareado para ESI (-) n=8.....	73
<b>Tabela 14.</b> Resultados de Reflectância de vitrinita dos extratos Tipo III Temperatura de hidropirólise de 340°C.....	80
<b>Tabela 15.</b> Distribuição das classes (%) para os óleos do <b>Exp1</b> .....	82
<b>Tabela 16.</b> Amostras de petróleos analisadas por ESI (-) FT-ICR MS e suas correspondentes classificação conforme o grau de biodegradação .....	108
<b>Tabela 17.</b> Características das amostras.....	128
<b>Tabela 18.</b> Dados de viscosidade dos óleos e das emulsões .....	129
<b>Tabela 19.</b> Características químicas.....	145

# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. Motivação

O petróleo é definido como um óleo mineral formado por uma mistura complexa de compostos orgânicos predominantemente de hidrogênio e carbono que são classificados em quatro grupos: hidrocarbonetos saturados (cíclicos e acíclicos ou naftênicos e parafinas), hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos<sup>1</sup>.

É relatado como a mistura orgânica de maior complexidade encontrada na natureza, inexistindo uma composição única para tal. Isso se deve à distribuição variável da matéria orgânica derivada de plantas, animais e vida marinha nos sedimentos depositados, além da história geológica de soterramento, erosão e fluxo térmico de cada rocha geradora<sup>2</sup>.

As propriedades físicas e termodinâmicas e o comportamento de uma mistura desse tipo dependem principalmente de seus constituintes, das quantidades relativas de seus constituintes e das condições termodinâmicas nas quais ela se encontra<sup>3</sup>.

A caracterização adequada dos constituintes do petróleo é, portanto, uma informação indispensável para a determinação do comportamento termodinâmico e é de grande importância para todas as operações de toda cadeia de valor, desde a estimativa das reservas existentes até os projetos para sua produção, seu transporte, refino e a distribuição de seus produtos.

Desta forma, em companhias de petróleo, a caracterização química abrangente dos constituintes do petróleo e seus derivados e a investigação da presença de certos componentes específicos que identificam características geoquímicas, conhecidos como biomarcadores, além de propriedades globais como acidez, corrosividade e densidade, são fundamentais em várias áreas, que

---

<sup>1</sup> Peters, K.E.; Walters, C.C.; Moldowan, J.M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, 2nd Edition, Vol.1, Cambridge University Press, **2005**.

<sup>2</sup> Hunt, M.J., *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2nd Edition, New York, W.H. Freedman, **1995**.

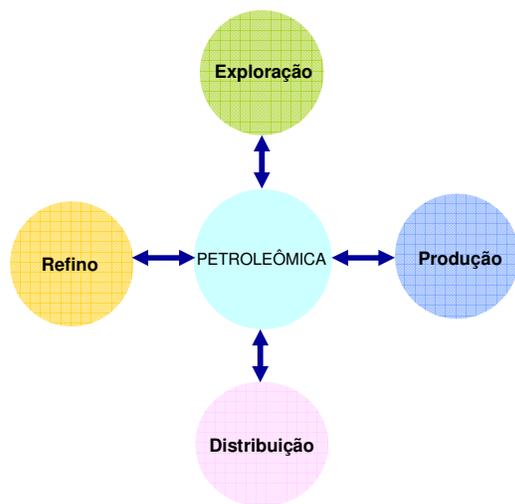
<sup>3</sup> Tissot, B.P.; Welte, D.H. *Petroleum Formation and Occurrence*, 2nd Edition, Berlin, Springer-Verlag, **1984**.

incluem desde a exploração, passando pelo processamento e refino, à qualidade do produto final e o controle ambiental.

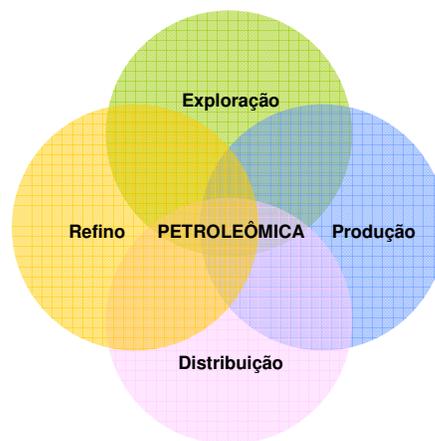
As classificações do sistema petrolífero por Geoquímica Orgânica são baseadas em sua maioria em análises geoquímicas que utilizam as frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos. Porém, os problemas típicos da indústria do petróleo associados às etapas de produção e refino estão via de regra associados aos compostos polares. Desta forma, é de grande importância o estudo e a busca de correlação entre a composição dos compostos polares e os processos de alteração do petróleo, assim como a sua relação com os processos de geração do petróleo. A junção das ferramentas tradicionais de Geoquímica Orgânica com o estudo de compostos polares pode melhorar e/ou facilitar o entendimento do sistema petrolífero e poderá ser o elo que falta para a predição antecipada do comportamento físico e químico do petróleo, diminuindo os riscos inerentes a toda cadeia de valor.

É dentro deste contexto que se insere o trabalho de desenvolvimento analítico realizado nesta tese de doutorado. Uma “chave-mestra” que atenda ao mesmo tempo todos os segmentos da empresa, de modo integrado, facilitando o fluxo de informações e a compreensão dos fenômenos observados em cada segmento do processo desde a exploração do petróleo à comercialização do produto final. Aparentemente, o modelo proposto pode parecer simples mas, em se tratando de uma empresa de grande porte, como é a PETROBRAS, com as suas diversas áreas de negócios, os modelos convencionais de troca de informações acabam se tornando bilaterais, o que aparentemente facilita a etapa inicial de entendimento dos problemas locais, mas distancia as oportunidades de entendimentos macro, uma vez que dificulta a integração dos resultados (**Figura 01**).

## Modelo tradicional



## Modelo integrado



**Figura 01:** Diferentes visões de modelos de troca de informações em alguns dos diferentes segmentos em que a empresa atua e a petroleômica como uma “chave-mestra”.

Houve recentemente um extraordinário avanço da espectrometria de massas (MS), com o desenvolvimento de diversas técnicas inovadoras de ionização à pressão atmosférica, como a de *electrospray* (ESI), *atmospheric pressure chemical ionization* (APCI), e *atmospheric pressure photoionization* (APPI). Um desenvolvimento extraordinário se deu também em relação aos equipamentos em espectrometria de massas, que fornecem agora altíssimas resoluções, exatidão e velocidades que permitem determinar fórmulas moleculares com absoluta confiança em misturas complexas. Estas técnicas e equipamentos, principalmente a combinação ESI FT-ICR MS, permitem caracterizar compostos polares com extrema rapidez e eficiência.

Todo este desenvolvimento vem sendo aplicado com mais intensidade em áreas como a proteômica, a genômica, a bioquímica, a química farmacêutica e médica, mas recentemente começou também, em “uma volta da espectrometria

de massas às suas origens”, a ser aplicado com muito sucesso ao petróleo e seus derivados, em uma nova área que se denominou pela sua abrangência de Petroleômica<sup>4</sup>.

A aplicação da técnica de ESI-FT-MS na caracterização das diversas classes de compostos presentes e de suas contribuições à composição final, e a elaboração de diagramas específicos, têm permitido estratégias bastante detalhadas e minuciosas de tipificação de óleos brutos e seus derivados. Tipicamente, mais de 15.000 espécies químicas polares distintas podem ser detectadas e analisadas em uma amostra de óleo<sup>5</sup>.

Petróleos de diferentes regiões têm apresentado assim perfis em análise por ESI-FT-MS bastante distintos e característicos, e que podem ser direcionados para refletir variações distintas por classes de compostos segundo interesses específicos da caracterização. É, portanto uma técnica de caracterização única, ou seja, os seus resultados serão utilizados tanto para suporte às atividades de exploração quanto às de produção, refino e distribuição<sup>6</sup>.

Este projeto de tese visa o desenvolvimento de métodos analíticos rápidos, eficientes e abrangentes com o emprego de tecnologia que se encontra hoje na vanguarda do conhecimento: Petroleômica via ESI FT-ICR MS e a sua aplicação na caracterização das diversas classes de compostos presentes em amostras representativas de óleos de bacias brasileiras, visando focalizar nos aspectos relacionados à geração e à biodegradação de óleos, como também contribuir para a elaboração de novos estudos relacionados às atividades de *upstream* e *downstream* da PETROBRAS.

---

<sup>4</sup> a) Marshall, A. G.; Rodgers, R. P., Petroleomics: The next grand challenge for chemical analysis. *Accounts of Chemical Research* **2004**, 37 (1): 53-59. b) Rodgers, R. P.; Schaub, T. M.; Marshall, A. G., Petroleomics: MS returns to its roots. *Analytical Chemistry* **2005**, 77 (1): 20A-27A.

<sup>5</sup> a) 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. c) Hughey, C. A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G., Resolution of 11 000 compositionally distinct components in a single Electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of crude oil. *Analytical Chemistry* **2002**, 74(16): 4145- 4149.

<sup>6</sup> 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(5): 1186-1193. b) Smith, D. F.; Schaub, T. M.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. Self-Association of Organic Acids in Petroleum and Canadian Bitumen Characterized by Low- and High-Resolution Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2007**, 21, 1309-1316. c) Stanford, L. A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; Detailed Elemental Compositions of Emulsion Interfacial Material versus Parent Oil for Nine Geographically Distinct Light, Medium, and Heavy Crude Oils, Detected by Negative- and Positive-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. *Energy & Fuels* **2007**, 21, 973-981.

## 1.2. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é desenvolver um método analítico rápido, eficiente e abrangente com o emprego de tecnologia que se encontra hoje na vanguarda do conhecimento, a Petroleômica via ESI FT-ICR MS e, posteriormente aplicá-lo na caracterização das diversas classes de compostos presentes no petróleo, com ênfase na classe de ácidos carboxílicos, em amostras representativas de óleos de bacias brasileiras, visando integrar os resultados obtidos, passando pelos aspectos relacionados desde a geração até a produção, contribuindo assim para a elaboração de novos estudos relacionados às atividades de *upstream* e *downstream* do petróleo.

Os objetivos específicos são:

**a)** Estabelecer procedimento de análise dos compostos ácidos e básicos presentes em amostras de petróleos por FT-ICR-MS (do inglês, *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*);

**b)** Aplicar o método de análise desenvolvido, buscando essencialmente informações relacionadas aos compostos ácidos presentes nas amostras de diferentes estudos de caso, a saber: origem do petróleo; alteração secundária do petróleo por biodegradação; formação de emulsão e corrosão.

**b.1) Origem do Petróleo** - Avaliar as diferenças composicionais dos compostos ácidos, no que concerne à gênese e os diferentes graus de evolução térmica da matéria orgânica, através do estudo de duas séries artificiais de óleos e extratos produzidos através da hidropirólise de rochas sedimentares com diferentes tipos de matéria orgânica (Tipos I e III) a diferentes temperaturas.

**b.2) Alteração secundária do petróleo: biodegradação** - Avaliar a natureza e as diferenças composicionais verificadas para os compostos ácidos presentes em petróleos de diferentes níveis de biodegradação, com origem bem definida em uma bacia bem conhecida em termos de geologia de petróleo,

especialmente em relação à geoquímica (óleos lacustres) da Bacia Potiguar), e estabelecer novos parâmetros de medida para determinar o nível de biodegradação de óleos;

**b.3) Formação de emulsão** - Avaliar a natureza química dos compostos polares presentes em petróleos que apresentam características semelhantes em termos de grau API, mas com comportamentos diferenciados frente à formação/estabilização de emulsões;

**b.4) Corrosão** - Avaliar a influência da composição dos ácidos naftênicos presentes em petróleos com comportamentos diferenciados frente à corrosão durante o refino.

### **1.3 Organização do trabalho**

Este trabalho está apresentado em nove capítulos. O primeiro capítulo consiste na introdução, com apresentação da motivação e objetivos. No segundo capítulo, é feita uma breve revisão sobre aspectos da geoquímica orgânica do petróleo desde a sua geração, os tipos de matéria orgânica e as possíveis alterações que podem ocorrer nos reservatórios. Ainda nesse mesmo capítulo, também são apresentados aspectos relacionados a composição do petróleo com ênfase nos compostos ácidos e discutida a sua importância para a indústria do petróleo. O terceiro capítulo refere-se à espectrometria de massas, seus avanços recentes e a sua aplicação na caracterização de petróleos e derivados. Também neste capítulo é introduzida ao leitor a espectrometria de massas de altíssima resolução: Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons com Transformada de Fourier (**FT-ICR MS**) e o conceito de **Petroleômica**. No capítulo quatro estão descritos os desenvolvimentos da metodologia de análise utilizada em todo o trabalho, incluindo os estudos de precisão. O capítulo cinco descreve a aplicação da técnica em estudos de geração artificial de óleos por hidropirólise e discute os resultados de testes realizados em rochas contendo querogênios tipo I

e tipo III. No capítulo seis, as alterações na composição dos compostos ácidos decorrentes da biodegradação foram avaliadas e discutidas para um conjunto de trinta amostras da Bacia Potiguar. No capítulo sete são descritos e discutidos os resultados da aplicação da técnica na caracterização de óleos com tendência à formação de emulsões estáveis, bem como do material extraído das interfaces. No capítulo oito estão discutidos os resultados da aplicação da técnica na análise de óleos com comportamento diferenciado frente à corrosão. No capítulo nove, estão as conclusões finais e perspectivas de trabalhos futuros.



## 2. CONSIDERAÇÕES INICIAIS SOBRE O PETRÓLEO

### 2.1 Geoquímica Orgânica do Petróleo

O petróleo é uma mistura de compostos orgânicos predominantemente de hidrogênio e carbono, e é encontrado na Terra na forma gasosa, líquida, de betume, de pirobetume, podendo gerar diversos produtos refinados<sup>3</sup>.

Séculos de especulações e experimentações acerca da origem do petróleo resultaram em numerosas hipóteses e teorias. As teorias que pretendem explicar a origem do petróleo podem ser classificadas em inorgânicas e orgânicas.

As teorias inorgânicas atribuem ao petróleo uma origem sem intervenção de organismos vivos de qualquer espécie, sendo um produto da ação da água e carbeto inorgânicos, tais com carbeto de ferro e de alumínio, que estão presentes em abundância na crosta terrestre<sup>3</sup>.

Já as teorias orgânicas atribuem aos organismos vivos um papel fundamental na produção da matéria prima (matéria orgânica) que, sob ação do tempo e da temperatura, será transformada em petróleo.

A teoria orgânica da origem do petróleo é baseada na acumulação de matéria orgânica sedimentar. A existência de uma rocha geradora de petróleo tem como pré-requisitos quantidade e qualidade de matéria orgânica e maturação térmica adequada. Além disso, estes requisitos devem estar associados aos processos de produção, acumulação e preservação da matéria orgânica.

Atualmente, os geólogos e geoquímicos, em sua maioria, advogam uma origem orgânica para o petróleo<sup>7</sup>. Uma forte razão para aceitar a teoria orgânica está no fato de serem encontradas no petróleo substâncias provenientes de organismos vivos, denominadas fósseis geoquímicos ou biomarcadores, que são moléculas que faziam parte da composição química das plantas ou animais que sofreram pouca ou nenhuma alteração ao longo da história do soterramento<sup>3</sup>.

O tipo de petróleo gerado depende da natureza da matéria orgânica acumulada e preservada, e do histórico de temperatura da rocha. A matéria

---

<sup>7</sup> Speight, J. G., *The Chemistry of Petroleum*. 2. ed. New York, Marcel Dekker, 1991.

orgânica é sintetizada por organismos vivos, depositada e preservada em sedimentos e depende da associação dos vários grupos de organismos. Estes organismos são compostos basicamente por lipídeos, proteínas, carboidratos e ligninas (encontradas em plantas superiores).

A interação dos fatores matéria orgânica, sedimento e condições termoquímicas apropriadas é fundamental para o início dos processos que levam à formação do petróleo<sup>8</sup>. Após a incorporação da matéria orgânica ao sedimento no fundo de corpos aquosos como lagos e mares rasos, dá-se o aumento de carga sedimentar e de temperatura, começando, então, a se delinear o processo de geração de petróleo<sup>9,10,11</sup>.

### 2.1.1 Tipos de matéria orgânica

O **querogênio** é definido como a matéria orgânica sedimentar que é insolúvel em água, álcalis, ácidos não oxidantes e solventes orgânicos. Geralmente é acompanhado de uma pequena fração de matéria orgânica solúvel em solventes orgânicos, chamada de **betume**<sup>12</sup>.

Um exame microscópico do querogênio revela que ele consiste de restos de plantas, material amorfo e raramente de restos de animais. Os constituintes identificáveis microscopicamente são chamados **macerais**. Eles podem ser divididos em quatro grupos, a saber: **Inertinita**, **Vitrinita**, **Exinita** e **Liptinita**. Esses grupos diferem tanto na sua composição quanto na sua origem<sup>10,11,12</sup>.

O grupo da Inertinita consiste dos remanescentes formados pela oxidação rápida sob condições aeróbicas. Pode incluir remanescentes carbonificados de tecidos lenhosos, fungos, esporos, resinas ou algas. A inertinita possui baixas razões atômicas de hidrogênio/carbono (H/C) e oxigênio/carbono (O/C) e, como seu nome sugere, é relativamente inerte.

---

<sup>8</sup> Thomas, J. E., *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*; Editora Interciência – Rio de Janeiro – RJ, p. 15-21, **2001**

<sup>9</sup> White, W. M. *Geochemistry*, Cornell University, **1998**.

<sup>10</sup> Senftle, J. T.; Landis, C. R.; McLaughlin, R. Organic Petrographic Approach to Kerogen Characterization. In: Engel, M. H. Macko, S. A. *Organic Geochemistry – Principles and Applications*, New York, **1993**.

<sup>11</sup> Magoon, L. B.; Dow, W. G. *AAPG Memoir* **1994**, 60, 3-24.

<sup>12</sup> Whelan, J. K.; Thompson-Rizer, C. L. Chemical Methods for Assessing Kerogen and Protokerogen Types and Maturity. In: Engel, M. H. Macko, S. A. *Organic Geochemistry – Principles and Applications*, New York, **1993**.

O grupo da vitrinita é composto basicamente por tecidos lenhosos preservados. É o produto da carbonificação de substâncias húmicas e da lignina de vegetais superiores.

Um importante parâmetro para avaliar a maturação da matéria orgânica é a **Reflectância da Vitrinita (VR)**, que é determinada comparando-se a fração de luz incidente refletida por uma superfície polida deste maceral com um padrão calibrado, utilizando um microscópio de luz refletida. Mede-se a reflectância em vitrinitas, pois estas apresentam respostas proporcionais à maturação. Os valores de **VR** vão de 0,2%, em matéria orgânica de sedimentos recentes, a 4% ou mais, em querogênios senis. No estágio de geração de óleo, também chamado “janela de óleo”, a **VR** é tipicamente na faixa de 0,6 a 1,3%. Portanto, para os valores de **VR** abaixo de 0,6% e acima de 1,3% ocorrem as zonas imatura e senil, respectivamente.

A **exinita** inclui material rico em lipídeos derivado da cutícula das folhas, esporos, pólen, algas, plantas cerosas, resinas, gorduras e óleos.

O quarto grupo, a **liptinita** é, em muitos aspectos, similar à exinita, mas enquanto a exinita tem forma reconhecível, as **liptinitas** são corpos amorfos. Liptinitas são derivadas de algas e geralmente têm razão H/C maior que as **exinitas**.

Esses quatro grupos de macerais reagem diferentemente ao aquecimento: a vitrinita produz um resíduo de carbono, inertinitas não apresentam mudanças visíveis e as exinitas e liptinitas transformam-se em gás e carvão<sup>10,11,12</sup>.

O querogênio é geralmente classificado em três grupos, baseado nas razões atômicas de H/C e O/C<sup>3,12</sup>.

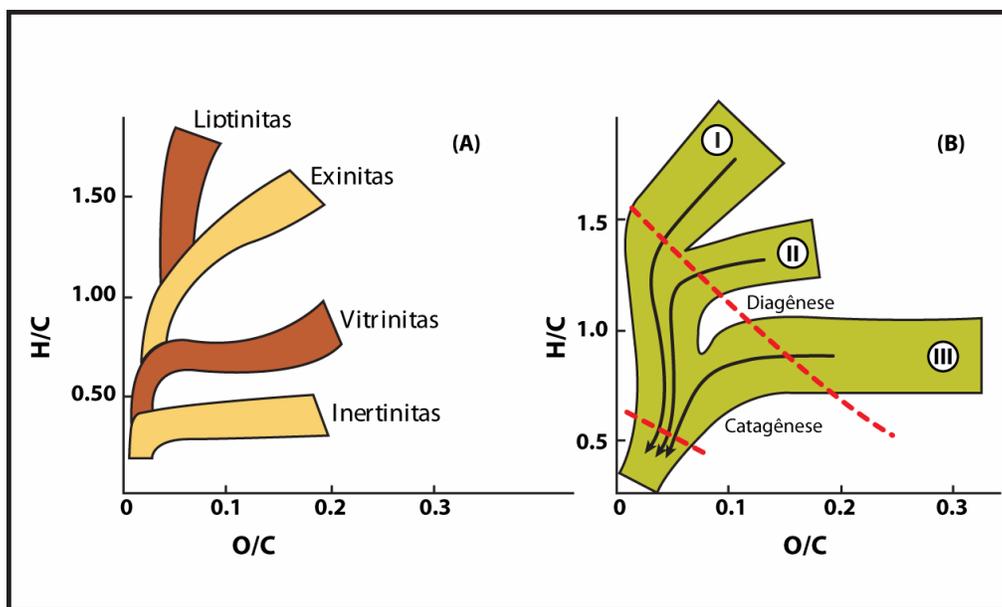
**Tipo I:** querogênio com razão H/C elevada ( $\geq 1,5$ ) razão O/C baixa ( $< 0,1$ ). É rico em lipídeos, especialmente em cadeias alifáticas longas e tem potencial gerador de petróleo elevado. A matéria orgânica é derivada principalmente de algas e bactérias.

**Tipo II:** é o tipo de querogênio mais comum, possui razões H/C e O/C intermediárias,  $\sim 1,25$  e  $< 0,2$ , respectivamente. Deriva principalmente de plâncton e bactérias depositadas em ambientes marinhos (vegetais superiores também

podem contribuir). Devido à sua origem marinha, geralmente é rico em enxofre. O conteúdo de lipídeos e o potencial gerador são ligeiramente inferiores aos do querogênio do tipo I.

**Tipo III:** possui razão H/C baixa ( $< 1,0$ ) e razão O/C elevada ( $> 0,3$ ). É rico em compostos aromáticos e pobre em estruturas alifáticas. É formado principalmente de vegetais superiores terrestres. Seu potencial gerador de óleo é baixo, mas pode ser uma fonte de gás (particularmente metano).

Como pode ser verificado na **Figura 02**, o querogênio Tipo I é relacionado principalmente aos macerais do grupo da liptinita, o Tipo II aos da exinita e o Tipo III ao grupo da vitrinita.



**Figura 02.** Diagramas do tipo Van Krevelen (razões atômicas H/C versus O/C), (A) Diferença composicional entre os grupos de macerais do querogênio, e (B) Tipos de querogênio, I, II e III. Modificado de Tissot & Welte<sup>3</sup>

### 2.1.2 Processo de geração do petróleo

A matéria orgânica é sintetizada por organismos vivos, depositada e preservada em sedimentos e depende da associação dos vários grupos de organismos. Estes organismos são compostos basicamente por lipídeos, proteínas, carboidratos e ligninas (encontradas em plantas superiores).

A matéria orgânica, uma vez depositada, é submetida a três fases de evolução (**Figura 03**).

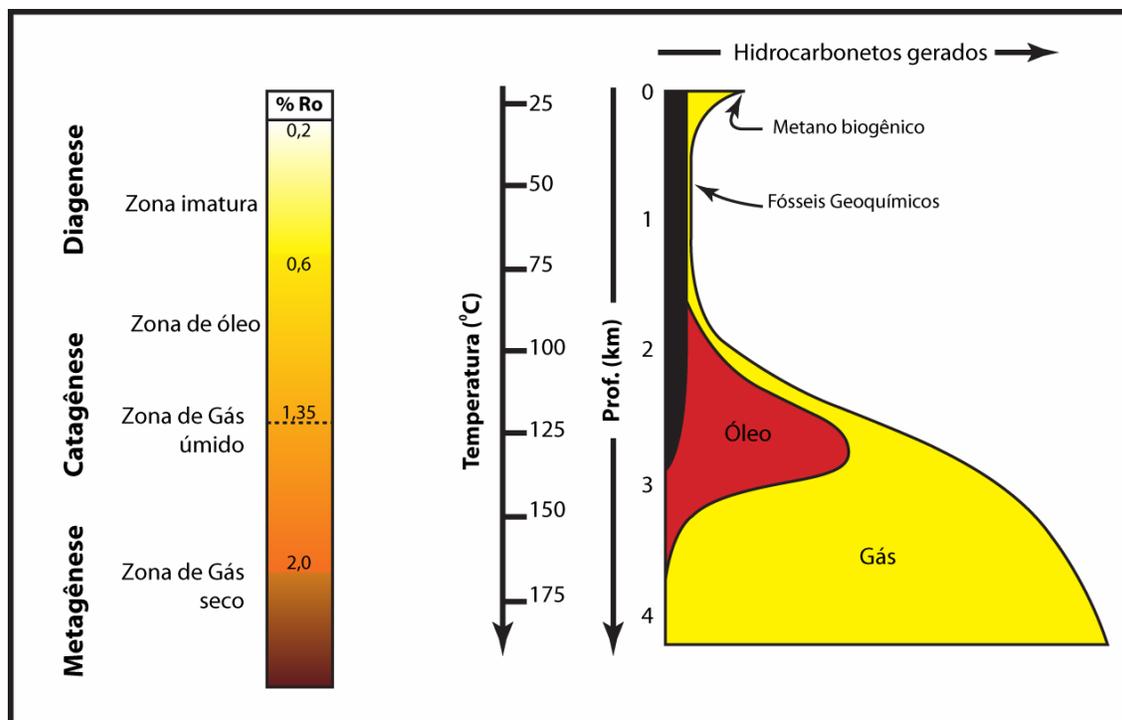
Na **diagênese**, as alterações ocorrem principalmente devido à atividade microbiana. A matéria orgânica (biopolímero) que é constituída pelos “restos” de animais e vegetais é convertida em um geopolímero (querogênio) através de alterações químicas (reações de ciclização, condensação e polimerização), biológicas ou físicas que ocorrem a temperaturas relativamente baixas ( $T < 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Sua composição é controlada durante a sedimentação principalmente pelas características da matéria orgânica dos organismos precursores e pela natureza e extensão dessas atividades incluindo as microbianas<sup>3</sup>. Nesta fase, o metano é o único hidrocarboneto com geração significativa. Entretanto, apenas cerca de 10 - 20% do petróleo são constituídos diretamente dos hidrocarbonetos sintetizados pelos organismos vivos<sup>13</sup>.

Com o aumento da pressão (300 a 1500 bar) e da temperatura (100 a 150°C) as moléculas sofrem pequenas alterações<sup>3</sup>, o querogênio é craqueado, iniciando assim o estágio da **catagênese**. Neste estágio, a matéria orgânica sofre uma série de transformações químicas através de reações de craqueamento termocatalítico, descarboxilação e desproporcionamento<sup>3,9</sup>, resultando na degradação térmica do querogênio, que é responsável pela geração da maioria dos hidrocarbonetos, isto é, óleo e gás. A qualidade e quantidade do óleo e de gás gerados dependem do tipo do querogênio e das condições de temperatura e pressão a que a rocha geradora foi submetida durante a evolução geológica da bacia.

A **Metagênese** é o último estágio de evolução dos sedimentos. Este estágio só é alcançado em grandes profundidades e em zonas sinclinais. A temperatura fica acima de 150-175°C e a pressão também chega a valores elevados, ocorrendo mudanças severas no material orgânico, acarretando a formação de hidrocarbonetos gasosos (metano) e resíduos carbonosos (grafite).

---

<sup>13</sup> Hunt, M. J. *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2<sup>nd</sup> Edition, New York, W.H. Freedman, 1995.



**Figura 03.** Esquema simplificado do processo de geração do petróleo (gradiente geotérmico de 40°C por km - modificado de Tissot e Welte<sup>3</sup>)

A composição do petróleo é, portanto, variável e depende essencialmente do tipo de matéria orgânica depositada nos sedimentos, da história geológica de soterramento, erosão e do fluxo térmico de cada rocha geradora. Por exemplo, matéria orgânica derivada de vegetais superiores tende a gerar gás, enquanto o material derivado de zooplâncton e fitoplâncton, marinho ou lacustre, tende a gerar óleo<sup>3</sup>.

### 2.1.3 Alterações do petróleo

Após o petróleo ser acumulado no reservatório, podem ocorrer mudanças na sua composição. As alterações que ocorrem nos óleos crus alteram seu valor econômico e algumas vezes mascaram os estudos de correlação óleo-óleo e óleo-rocha geradora. As modificações nos parâmetros moleculares devido a essas alterações dificultam a identificação de fonte e maturidade em óleos degradados.

Óleos maduros e parcialmente biodegradados assemelham-se a óleos imaturos na sua composição, dificultando a distinção destes numa análise por cromatografia gasosa.

As alterações na composição do óleo podem ser causadas por processos físico-químicos ou biológicos, podendo ocorrer ambos simultaneamente. Entre os processos mais importantes na variabilidade das características físicas e químicas do óleo estão craqueamento térmico, desasfaltenização, e biodegradação<sup>3,14</sup>.

O craqueamento térmico é a consequência do aumento de temperatura do reservatório devido à subsidência, mudança do gradiente geotérmico ou influência de intrusões ígneas. Resulta no aumento da proporção dos hidrocarbonetos leves em relação aos compostos mais pesados, e na formação de um resíduo carbonoso aromatizado, o pirobetume<sup>14</sup>. Este processo também favorece a depleção de compostos polícíclicos, aumento na razão gás-óleo (RGO), decréscimo na densidade específica (aumento do grau API), e decréscimo do conteúdo de enxofre<sup>14</sup>.

O processo de desasfaltenização consiste na precipitação dos asfaltenos causada pela dissolução de grandes quantidades de gás e/ou hidrocarbonetos leves no petróleo acumulado<sup>3</sup>.

A biodegradação envolve os processos de alteração seletiva dos componentes do petróleo por ação dos microorganismos, alterando as propriedades físicas e moleculares do óleo.

Esta degradação resulta da ação conjunta de consórcios de microorganismos que utilizam os vários constituintes do petróleo, hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e naftênicos, compostos contendo enxofre, oxigênio, nitrogênio e constituintes organometálicos como fonte de nutrientes e energia<sup>15</sup>. Nos reservatórios, o processo de degradação ocorre a diferentes temperaturas e pressões, porém existem discussões quanto à degradação ser realizada pelos microorganismos aeróbios<sup>16,17,18</sup>, ou anaeróbios<sup>19,20</sup>.

---

<sup>14</sup> Blanc, P.; Connan, J. *AAPG Memoir*. **1994**, 60, 237-247.

<sup>15</sup> Van Hamme, J. D., Singh, A., Ward, O. P., *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **2003**, 67 (4), 503-549

<sup>16</sup> Orphan, V. J.; Taylor, L. T.; Hafenbradl, D.; Delong, E. F. *App. Env. Microbiol.* **2000**, 66, 700-711.

<sup>17</sup> Bonch-Osmolovskaya, E. A.; Miroshnichenko, M. L.; Lebedinsky, A. V.; Chernyh, N. A.; Nazina, T. N.; Ivoilov, V. S.; Belyaev, S. S.; Boulygina, E. S.; Lysov, Y. P.; Perov, A. N.; Mirzabekov, A. D.; Hippe, H.; Stackebrandt, E.; L'Haridon, S.; Jeanthon, C. *App. Env. Microbiol.* **2003**, 69, 6143-6151

Aqueles que acreditam na ação de microrganismos aeróbios assumem que a temperatura máxima durante o processo encontra-se em torno de 60-80°C e envolve a incursão de águas meteóricas que carregam oxigênio e nutrientes necessários à manutenção destes microrganismos dentro do reservatório. Já a outra vertente prega que o suprimento de oxigênio é insuficiente para manter os aeróbios ativos e, com isso, apenas os anaeróbios, restritos ou facultativos, seriam capazes de sobreviver em tais condições.

Provavelmente, a maior parte do petróleo no mundo está total ou parcialmente biodegradada e este processo leva milhões de anos para ocorrer<sup>21</sup>. Esta Biodegradação que ocorreu nos reservatórios devido a alguns fatores<sup>22</sup>:

- ⇒ Presença de aceptores de elétrons e nutrientes inorgânicos<sup>23,21,24</sup>;
- ⇒ Porosidade e permeabilidade adequadas da rocha reservatório permitindo a difusão de nutrientes e mobilidade de microorganismos;
- ⇒ Temperatura do reservatório abaixo de ~ 80 °C;
- ⇒ Salinidade da água de formação inferior a ~ 100-150‰;
- ⇒ Presença de microrganismos capazes de degradar componentes do petróleo por caminhos bioquímicos diferentes<sup>25</sup>.

Apesar das observações empíricas mostrarem que as temperaturas máximas para que ocorra biodegradação em reservatórios de petróleo são de aproximadamente 60-80°C<sup>26,27</sup>, o que é consistente com uma grande variedade de microrganismos mesofílicos, estas são mais baixas que o ótimo de temperatura para muitos microrganismos termofílicos, o que indica que também possa ocorrer biodegradação a temperaturas maiores (100-105 °C)<sup>28</sup>.

---

<sup>18</sup>Borzenkov, I. A.; Milekhina, E. I. Gotoeva, M. T.; Rozanova, E. P.; Beliaev, S. S. *Mikrobiologia*. **2006**, 75, 82-89.

<sup>19</sup>Coates J. D.; Woodward, J.; Allen, J.; Philip, P.; Lovley, D. R.; *App. Env. Microbiol.* **1997**, 63, 3589-3593.

<sup>20</sup>Korda, A.; Santas, P.; Tenente, A.; Santas, R. *App. Env. Microbiol.* **1997**, 48, 677-686.

<sup>21</sup>Head, I. M.; Jones, D. M.; Larter, S. R. *Nature*. **2003**, 426, 344-352.

<sup>22</sup>Peters, K. E., Walters, C. C., Moldowan, J. M., **2004**. "The Biomarker Guide", second ed. Biomarkers and Isotopes in Petroleum Exploration and Earth History, volume 2, Cambridge University Press.

<sup>23</sup>Larter, S., Wilhelms, A., HEAD, I., Koopmans, M., Aplin, A., Di Primio, R., Zwach, C., Eedmann, M., Telnaes, N., *Org. Geochem.* **2003**, 34, p. 601-613.

<sup>24</sup>Vasconcelos, S. P. Atividades enzimáticas e de biodegradação de microrganismos do Petróleo da Bacia de Campos (Pampo Sul). *Tese de Doutorado*, **2006**, Universidade Estadual de Campinas.

<sup>25</sup>Widdel, F.; Rabus, R.; *Curr. Opin. Biotech.* **2001**, 12, 259-276.

<sup>26</sup>Evans, C. R.; Rogers, M. A.; Bailey, N. J. L. *Chem. Geol.* **1971**, 8, 147-170.

<sup>27</sup>Peters, K. E.; Walters, C. C.; Moldowan, J. M. *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*. **2005**, vol. 1, 2nd Ed, Cambridge University Press.

<sup>28</sup>Trindade, L. A. F. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy, Stanford University, **1992**.

Estudos recentes<sup>29</sup> sugeriram que as bactérias anaeróbicas presentes nas gotas de água devem estar trapeadas em biofilmes bacterianos na interface água/óleo, produzindo oxigênio a partir da redução de nitratos e percloratos durante os ciclos de vida anaeróbicos. O biofilme, portanto, atuaria como uma esponja de oxigênio, apresentando teores de oxigênio tanto altos quanto baixos. No sistema proposto, a atividade de biodegradação anaeróbica decresce com o aumento do teor de oxigênio e a atividade de degradação deve ser assumida então pelo consórcio aeróbico, consumindo o oxigênio armazenado.

A principal via metabólica de biodegradação de hidrocarbonetos por microrganismos aeróbios já é bem estabelecida na literatura e pode ocorrer na porção terminal e/ou subterminal da cadeia carbônica<sup>30,31,32</sup>. A etapa inicial é a oxidação do substrato por oxigenases com a utilização de oxigênio molecular como aceptor de elétrons. A oxidação terminal inicia-se com a formação de um álcool primário. Em seguida o álcool é oxidado a aldeído e posteriormente a ácido carboxílico, que por sua vez é utilizado como substrato pela acil-CoA sintetase e é biodegradado pelo processo de  $\beta$ -oxidação. A oxidação subterminal gera álcool secundário, cetona e éster (acetato, propionato). O éster é então biotransformado a álcool primário mais um ácido carboxílico por ação de esterases, completando o ciclo até a  $\beta$ -oxidação (**Esquema 01**).

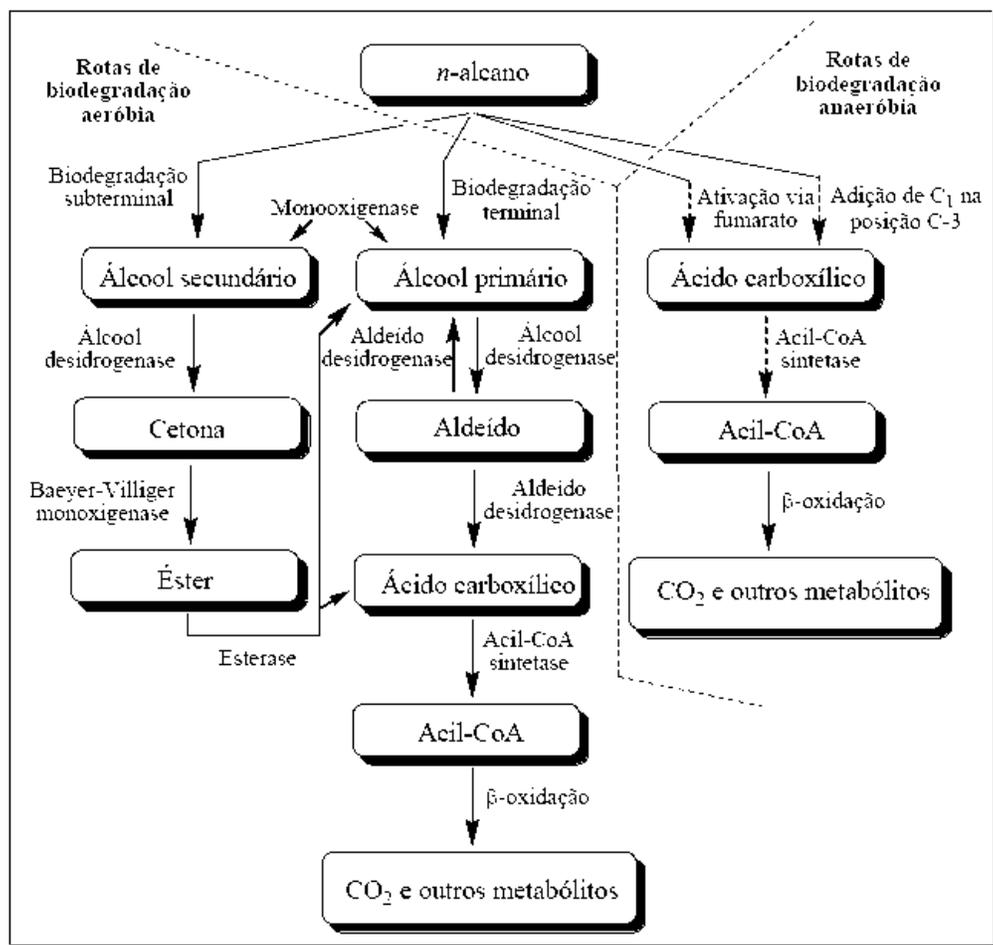
---

<sup>29</sup> da Cruz, G. F.; Santos Neto, E. V.; Marsaioli, A. J. *Org. Geochem.* **2008**, 39, 1204-1209.

<sup>30</sup> Atlas, R. M. *Microbiol. Rev.* **1981**, 45, 180-209.

<sup>31</sup> Berthe-Corti, L.; Fetzner, S. *Acta Biotech.* **2002**, 3-4, 299-336.

<sup>32</sup> Wentzel, A.; Ellingsen, T. E.; Kotlar, H-K.; Zotchev, S. B.; Throne-Holst, M. *App. Microbiol. Biothech.* **2007**, 76, 1209-1221.

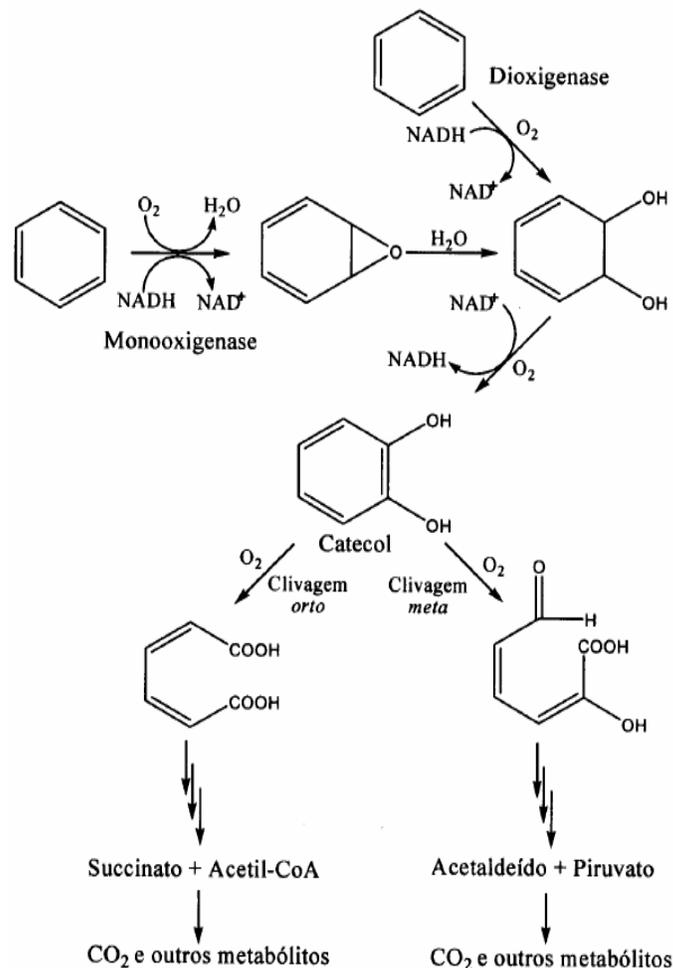


**Esquema 01.** Rotas de biodegradação aeróbica e anaeróbica de alcanos (Da Cruz,G.F. <sup>33</sup>)

A biodegradação de compostos aromáticos também é iniciada pela ação de oxigenases (mono- ou dioxigenases) que promovem a oxidação do substrato formando dióis, seguida de clivagem do anel e formação de catecol, que é degradado em diferentes intermediários, como acetaldeído, piruvato e succinato<sup>34</sup> (**Esquema 02**).

<sup>33</sup> Da Cruz, G. F., S. P., 2009, Biodegradação aeróbica e anaeróbica do petróleo do Campo Pampo Sul, Bacia de Campos, RJ. *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas.

<sup>34</sup>Berthe-Corti, L.; Höpner, T.; *Paleo*.2005, 219, 171-189.



**Esquema 02.** Rota de biodegradação aeróbia de hidrocarbonetos aromáticos (adaptado de Fritsche *et al.*<sup>35</sup>.)

O aumento na concentração de compostos ácidos observado em muitos óleos biodegradados pode ser resultante da neoformação de ácidos durante a biodegradação ou da remoção preferencial de moléculas neutras, provocando aumento relativo na concentração de compostos ácidos<sup>36</sup>.

Compostos contendo heteroátomos geralmente são mais resistentes ao metabolismo microbiano do que os hidrocarbonetos<sup>37,38,39</sup>.

<sup>35</sup> Fritsche, W.; Hofrichter, M.; In: *biotechnology*. (J. Klein, ed.), John Wiley & Sons, New York, **2000**, Vol. 11b,146-164.

<sup>36</sup> Meredith, W.; Kelland, S. J.; Jones, D. M. *Organ. Geochem.* **2000**, 31, 1059-1073.

<sup>37</sup> Sundararaman, P.; Hwang, R. J.; *Geochim. Cosmochim. A.* **1993**, 57, 2283-2290.

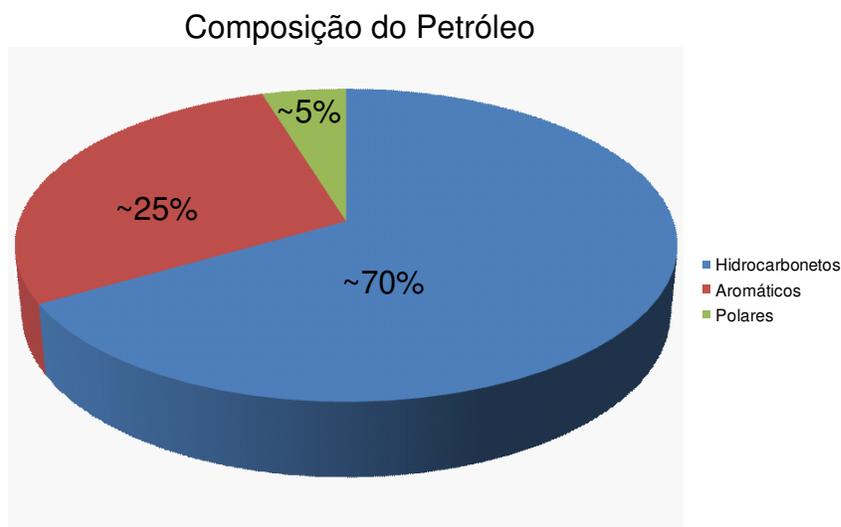
<sup>38</sup> Huang, H.; Bowler, B. F. J.; Zhang, Z.; Oldenburg, T. B. P., Larter, S. R. *Org. Geochem.*, **2003**, 34, 951-969.

<sup>39</sup> Jenisch-Anton, A.; Adam, P.; Albrecht, P. *Geochim. Cosmochim. A.* **2000**, 64, 3525-3537.

## 2.2 Composição do petróleo

Do ponto de vista composicional, o petróleo pode ser definido como uma mistura de compostos orgânicos predominantemente de hidrogênio e carbono, de ocorrência natural, formada por hidrocarbonetos saturados e aromáticos, e de outros compostos orgânicos. Contém, frequentemente, quantidades significativas de nitrogênio, enxofre e oxigênio, além de pequenas quantidades de metais como níquel e vanádio, entre outros<sup>1</sup>.

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 descrita em termos da proporção de hidrocarbonetos saturados, aromáticos e compostos polares (**Figura 04**).



**Figura 04.** Composição do petróleo com as correspondentes porcentagens de cada tipo de compostos. (Sendo ~70 % de hidrocarbonetos saturados, ~25 % de Aromáticos e ~5 % de compostos polares (adaptado de Vaz, B.G.<sup>40</sup> )

<sup>40</sup> Vaz, B.G. Petroleômica por FT-ICR MS: Desvendando a composição de polares do petróleo e derivados. *Tese de Doutorado*, 2011, Universidade Estadual de Campinas.

## 2.2.1 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo em maior abundância incluem as classes de compostos: parafinas, naftênicos e aromáticos.

As parafinas ou alcanos acíclicos consistem de segmentos de cadeia de hidrocarbonetos  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  ou  $\text{CH}_3$ . Essas moléculas podem ser não ramificadas (parafinas normais) ou ramificadas, e apresentam a mesma fórmula molecular  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ <sup>7</sup>.

Os naftênicos ou cicloalcanos são hidrocarbonetos similares às parafinas, mas diferem das mesmas por possuírem um ou mais anéis em sua estrutura. Os anéis são geralmente de cinco ou seis átomos de carbono e possuem ou não cadeias laterais parafínicas ligadas ao anel saturado. São definidos de acordo com o número de anéis presentes e apresentam fórmulas moleculares distintas: mononaftênicos ( $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ), dinaftênicos ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ), trinaftênicos ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ ), etc<sup>7</sup>.

Os aromáticos são hidrocarbonetos que possuem uma ou mais estruturas de anel similares ao benzeno. A maioria dos compostos aromáticos presentes no petróleo consiste de anéis aromáticos e naftênicos contendo cadeias laterais parafínicas ramificadas ou não. São classificados apenas de acordo com o número de anéis aromáticos presentes na estrutura. Os alquilbenzenos representam o tipo mais simples presente no petróleo e possuem fórmula molecular ( $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ ). Existem muitas combinações possíveis para os compostos chamados de alquilnaftenoaromáticos, de modo que é possível que diferentes tipos apresentem a mesma fórmula molecular. A complexidade dos compostos aromáticos aumenta sobremaneira à medida que aumenta o número de anéis aromáticos. Não só o número de isômeros aumenta rapidamente, como também os possíveis arranjos entre os anéis aromáticos e naftênicos na molécula aumentam em uma proporção ainda maior. Além dessas permutações, são possíveis ainda as variações em termos de número e de tipo de cadeias laterais<sup>7</sup>.

O **Esquema 03**, adaptado de Altgelt e Boduszynski<sup>41</sup>, fornece uma idéia do número de isômeros possíveis para o tipo de composto mais simples dentre os encontrados em petróleo, as parafinas.

Embora nem todos os isômeros existam de fato, os números são enormes. Como pode ser observado, o número de isômeros aumenta rapidamente com o número de átomos de carbono presente na molécula. Mesmo para as parafinas entre C<sub>5</sub> – C<sub>12</sub> (faixa típica de amostras de nafta), o número de isômeros possíveis é muito grande (> 500).

Nº Carbono	T ebulição (°C)	Nº Isômeros
5	36	3
8	126	18
10	174	75
12	216	355
15	271	4347
20	344	3,66 × 10 <sup>5</sup>
25	402	3,67 × 10 <sup>7</sup>
30	449	4,11 × 10 <sup>9</sup>
35	489	4,93 × 10 <sup>11</sup>
40	522	6,24 × 10 <sup>13</sup>
45	550	8,22 × 10 <sup>15</sup>
60	615	2,21 × 10 <sup>22</sup>
80	672	1,06 × 10 <sup>31</sup>
100	708	5,92 × 10 <sup>39</sup>

**Gasolina**

**Diesel, QAV  
Destilados médios**

**Gasóleo**

**Resíduo atmosférico**

**Resíduo de vácuo  
Asfalto**

**Resíduo não destilável**

**Esquema 03.** Número de isômeros para as parafinas em função do número de átomos de carbono

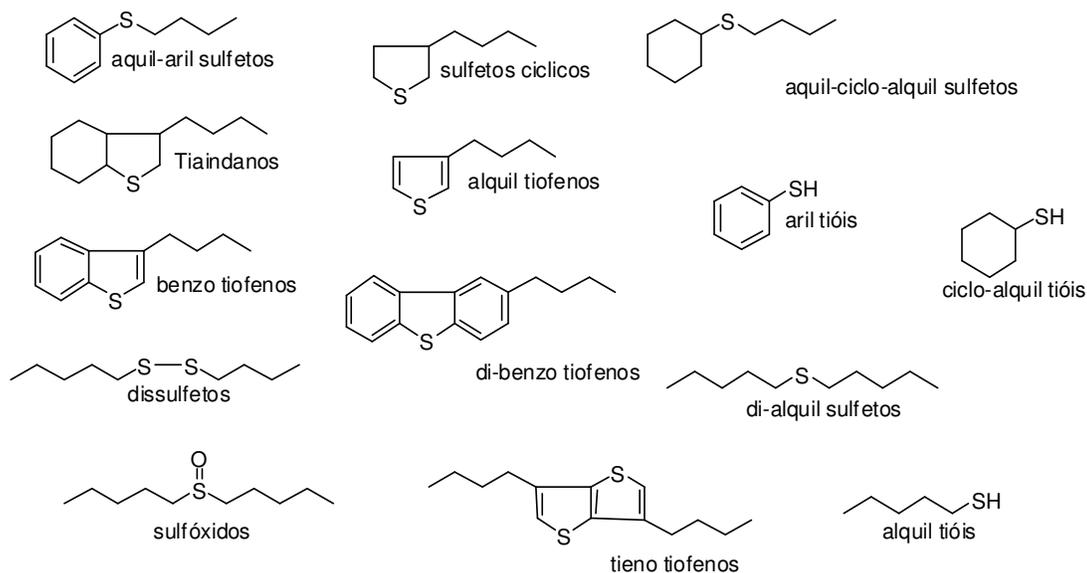
## 2.2.2 Compostos NSO

Os compostos heteroatômicos (N, S e O), relatados como compostos polares, correspondem a uma proporção de até 5 % do petróleo e apresentam grandes implicações<sup>41</sup>. Eles são constituídos por espécies contendo N, S e O com

<sup>41</sup> Altgelt, K. H. Boduszynski., M.M., *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*. Marcel Dekker: New York, 1994

sistemas aromáticos e naftênicos e são tipicamente encontrados em frações com alto ponto de ebulição, asfálticas, aromáticas e em resinas.

Os compostos de enxofre estão presentes no petróleo na faixa de 0,05 a 5%, em média não excedem 4%<sup>42</sup>, e em geral estão distribuídos através de todas as faixas de destilação do petróleo. São divididos em cinco grandes classes: tióis, sulfetos, dissulfetos, sulfóxidos e tiofenos<sup>41</sup>. Os compostos das quatro primeiras classes podem ser divididos em cíclicos e acíclicos (alquil, aril e seus derivados). Os tiofenos apresentam anéis aromáticos como benzo-, dibenzo-, naftobenzo-tiofenos e outros análogos, e são geralmente a classe, dentro dos compostos de enxofre, com maior proporção no petróleo. As estruturas químicas de alguns compostos de enxofre são apresentadas na **Figura 05**. Normalmente apresentam na sua estrutura combinações com outros heteroátomos como N ou O, levando a compostos do tipo SO, NS e NOS, entre outros.



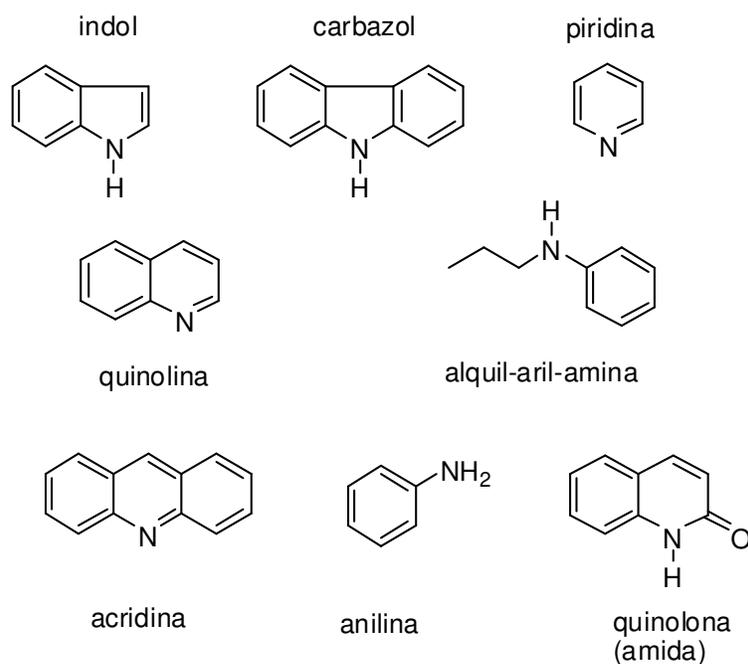
**Figura 05.** Exemplos de compostos de enxofre encontrados em petróleo<sup>43</sup>

Os compostos nitrogenados são classificados em básicos e não-básicos. Os compostos básicos são representados pelos seguintes grupos de compostos:

<sup>42</sup> Orr, W. L.; Sinninghe Damsté J. S. S. *Geochemistry of sulfur in petroleum systems*. ACS Symposium series 429. American Chem Soc. Washington, DC. **1990**.

<sup>43</sup> 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*, **2010**, Universidade Estadual de Campinas.

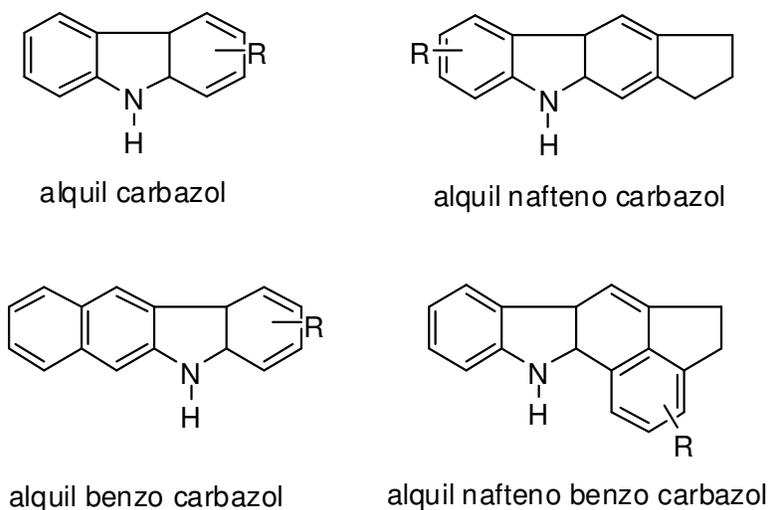
piridina, alguns pirróis, azo (bases médias), aminas primárias (bases fortes), N-alquil-indóis e alquil-aril-aminas (bases fracas). Já os compostos não-básicos são representados pelos indóis, carbazóis, porfirinas, pirróis e a maior parte das amidas<sup>41</sup>. A **Figura 06** apresenta alguns tipos destes compostos identificados no petróleo. 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 geralmente em frações com maior ponto de ebulição (> 345° C). Estes compostos podem apresentar, também, em suas estruturas combinações com outros heteroátomos como S ou O, levando a compostos do tipo NO, NS e NOS, entre outros.



**Figura 06.** Exemplos de compostos nitrogenados encontrados em petróleo<sup>43</sup>

Dentre os compostos nitrogenados de caráter não-básico, os carbazóis são os mais abundantes (**Figura 07**). Geralmente, cerca de 70 a 75% dos nitrogenados presentes na fração de nafta e gásleo 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<sup>44</sup>.

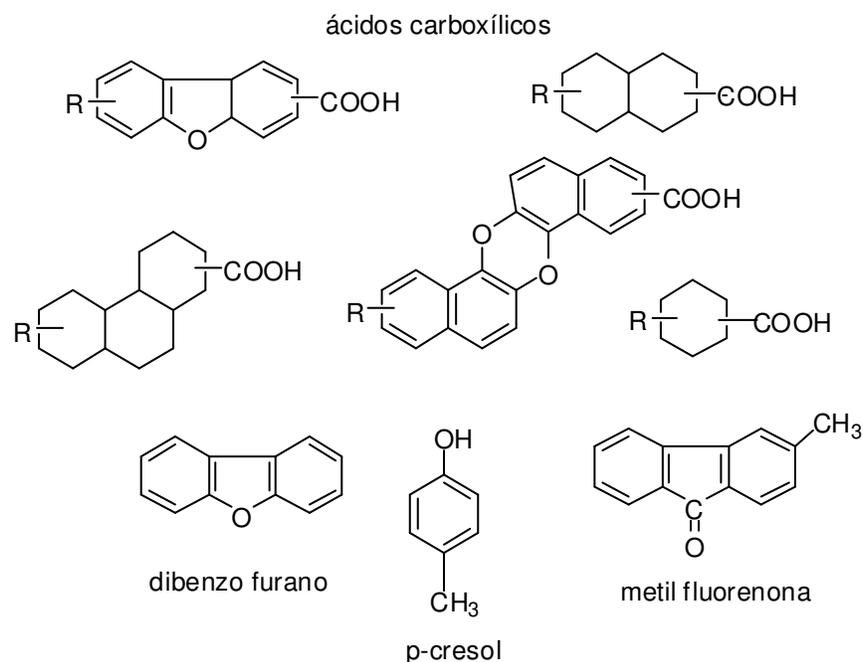


**Figura 07.** Exemplos de carbazóis encontrados no petróleo<sup>43</sup>

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%. São responsáveis pela acidez (ácidos naftênicos), coloração, odor (fenóis) além da formação de emulsões, depósitos e corrosividade das frações do petróleo<sup>45</sup>. A **Figura 08** mostra alguns tipos destes compostos.

<sup>44</sup> Seifert, W. K.; Howells, W. G. *Anal Chem.* **1969**, 41, 554-562.

<sup>45</sup> Seifert, W. K. *Forts Chem Org.Natu.* **1975**, 32, 1-49.



**Figura 08.** Exemplos de compostos oxigenados encontrados em petróleo<sup>43</sup>

Os ácidos naftênicos e naftênicos aromáticos são os tipos mais abundantes, acompanhados por outros tipos, como os poliaromáticos e os heterocíclicos. 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 ciclofluorenonas e dibenzofuranos<sup>41</sup> Os compostos oxigenados apresentam também outros heteroátomos, levando a compostos do tipo NO, SO, NO<sub>2</sub>, entre outros.

Vista a importância dos compostos ácidos para este estudo, eles receberão especial atenção e serão discutidos num item em separado, a seguir.

### 2.3 Ácidos em petróleo

Os ácidos carboxílicos comumente encontrados em petróleos e sedimentos incluem diferentes tipos de estruturas químicas como ácidos graxos lineares, ácidos isoprenoicos, ácidos cíclicos saturados ou aromáticos e compostos

bifuncionalizados com  $\alpha$ ,  $\omega$ -dicarboxílicos<sup>46</sup>. Durante a diagênese, pode ocorrer tanto a preservação do grupo carboxílico presente na matéria orgânica original, como a formação deste a partir de outros grupos funcionais existentes no material de origem.

Ácidos naftênicos são ácidos carboxílicos presentes no petróleo e integram uma fração constituída por milhares de compostos diferentes, sendo mais comuns os ácidos monocarboxílicos com a carboxila ligada a uma cadeia alicíclica contendo um ou mais cicloalcanos geminados. A carboxila pode estar ligada diretamente à estrutura naftênica, ou estar separada por um determinado número de unidades  $-\text{CH}_2-$ .

Dependendo da origem e das alterações a que o petróleo foi submetido, os tipos e a distribuição dos ácidos são diferentes, e ácidos carboxílicos de cadeia alifática e contendo anéis naftênicos ou aromáticos<sup>47</sup> podem estar presentes em concentrações variáveis.

A acidez em petróleo já vem sendo reportada na literatura há vários anos, e normalmente é representada através do Número de Acidez Total (NAT), que expressa a quantidade de KOH (em mg) requerida para neutralizar a acidez em 1,0 g de óleo<sup>48</sup>. Além de ácidos carboxílicos, existem outras substâncias que podem influenciar no índice de acidez total, como os alquil-fenóis ( $\text{C}_0\text{-C}_3$ )<sup>49</sup>. Existem casos de óleos com elevados valores de NAT que possuem de duas a sete vezes mais fenóis que ácidos carboxílicos<sup>50</sup>.

O interesse no estudo dos compostos ácidos na indústria do petróleo está associado a vários aspectos, dentre os quais destacamos:

## 1) Na Exploração

A Geoquímica Orgânica se baseia num conjunto de métodos que engloba as ciências geológicas, químicas e biológicas, para estudos de rochas geradoras

---

<sup>46</sup> Koike, L.; Rebouças, L. M. C.; Reis, F. A. M.; Marsaioli, A. J.; Richnow H. H.; Michaelis, W., *Org. Geochem.* **1992**,18, 851-860.

<sup>47</sup> Kirk, R. E.; Othmer, D. F. *Encyclopedia of Chemical Technology*, New York : John Wiley (3 ed.), **1978**.

<sup>48</sup> American Society for Testing and Materials. Standard test method for acid number for Petroleum products by potentiometric titration **2001**. (ASTM D 664).

<sup>49</sup> Ioppolo, M.; Alexander, R.; Kagi, R. I.; *Org. Geochem.* **1992**,18, 603-609.

<sup>50</sup> Samadova, F. I.; Guseinova, B. A. *Chem. Tech. Fuels Oils* **1993**, 28, 515-517

de petróleo e gás. Os principais questionamentos da Geoquímica Orgânica estão associados aos seguintes processos: origem (acumulação), preservação e maturação de matéria orgânica; geração, migração e acumulação de petróleos, além de alterações secundárias, com destaque aos processos de biodegradação. Seus conceitos também são usados para solução de problemas ambientais tais como: identificação de derrames e exsudações de óleo, e contaminação de aquíferos<sup>3, 51</sup>.

Biomarcadores geoquímicos são moléculas orgânicas encontradas em rochas sedimentares, petróleo e outros geomateriais, cujos esqueletos de carbono foram preservados ao longo das transformações geoquímicas sofridas por lipídeos originalmente sintetizados por organismos vivos. Por essa razão, os biomarcadores podem ser inequivocamente associados aos respectivos precursores biológicos. São amplamente utilizados como indicadores de origem da matéria orgânica e do paleoambiente deposicional, indicadores do grau de maturação térmica da matéria orgânica e de óleos, e indicadores do nível de biodegradação de óleos<sup>27, 52</sup>.

Alguns ácidos carboxílicos presentes no petróleo são classificados como biomarcadores de grande interesse em estudos de correlações geoquímicas principalmente relacionados aos processos de maturação<sup>53</sup>, migração<sup>54,55</sup> e biodegradação<sup>49,56</sup>.

## 2) Na Produção

Os compostos ácidos podem impactar diretamente a produtividade porque, a depender de suas características, promovem a formação e/ou estabilização de emulsões, de deposição de naftenatos e ataque aos materiais das linhas flexíveis<sup>57,58</sup> durante a produção.

---

<sup>51</sup> Gaines, S.M., Eglinton G., Rullkötter, J., *Echoes of Life – what fossil molecules reveal about earth history*, Editora Oxford, New York, **2009**.

<sup>52</sup> Killips, S. D. ; Killips, D. J. *Introduction Organic Geochemistry*, second ed. John wylley sons, **2005**.

<sup>53</sup> Jaffé, R.; Gallardo, M. T. *Org. Geochem.* **1993**, 20, 973-984.

<sup>54</sup> Jaffé, R.; Albrecht, P.; Oudin, J. L. *Org. Geochem.* **1988**, 13, 483-488.

<sup>55</sup> Jaffé, R., Albrecht, P., Oudin, J. L. *Geochim. Cosmochim. A.* ,**1988**, 2, 2599-2607.

<sup>56</sup> Behar, F. H.; Albrecht, P. *Org. Geochem.*, **1984**, 6, 597-604.

<sup>57</sup> Rousseau, G.; Zhou, H.; Hurtevent, C. Calcium Carbonate and Naphthenate Mixed Scale in Deep-Offshore Fields. *SPE Oilfield Scale Symposium, Aberdeen, U. K.*, **2001**.

A formação de emulsões durante a produção de petróleo gera custos, tanto em relação aos produtos químicos usados como das perdas na produção. Durante o processo de produção de petróleo, a emulsificação do óleo pode ocorrer através do cisalhamento imposto por bombas, válvulas, acidentes na linha e outros equipamentos de processo. As partículas sólidas finamente divididas oriundas da própria formação produtora e as moléculas tensoativas naturais do petróleo podem aumentar a produção e a estabilidade do óleo emulsificado nas águas oleosas<sup>59</sup>.

Uma emulsão é comumente definida como uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis onde uma das fases encontra-se dispersa na outra sob a forma de gotas de tamanho microscópico ou coloidal<sup>60</sup>.

Emulsões são estabilizadas por emulsificantes (ou seja, agentes superficiais ou tensoativos) que tendem a se concentrar na interface água/óleo onde eles formam um filme interfacial. Pode-se dizer, então, que as emulsões de óleo cru são estabilizadas cineticamente por filmes interfaciais rígidos que formam uma película sobre as gotas de água e impedem a coalescência das gotas. A estabilidade destes filmes interfaciais, e ainda, a estabilidade de emulsões, dependem de inúmeros fatores, incluindo a composição do petróleo (parafinas, asfaltenos, resinas e graxas), temperatura, tamanho de gota e salmoura dentre outros<sup>61</sup>.

As propriedades *bulk* comumente utilizadas nos estudos de emulsões água/óleo são: grau API, NAT e o teor de asfaltenos. Entretanto, desenvolvimentos recentes sugerem que uma investigação mais detalhada em nível molecular traria muitos benefícios para entender os fenômenos envolvidos na formação de emulsões e auxiliar a classificar e prever emulsões água/óleo<sup>62,63</sup>.

Vários estudos recentes têm se concentrado na caracterização das espécies moleculares presentes nos óleos, nos depósitos e nas emulsões para identificar as

---

<sup>58</sup> Vindstad, J. E.; Bye, A. S.; Grande, K. V.; Hustad, B. M.; Hustvedt, E.; Nergard, B. Fighting Naphtenate Deposition at the tatoi-Operated Heidrun Field. *SPE 5th Oilfield Scale Symposium, Aberdeen, U. K.*, **2003**.

<sup>59</sup> Kokal, S. L. *Petroleum Engineering Handbook*, SPE, Richardson, Texas, **2005**

<sup>60</sup> Kokal, S. Crude Oil Emulsions: A State-of-the-art review, *SPE, Saudi Aramco*, **2005**.

<sup>61</sup> Cambridge, V. J.; Wolcott, J. M.; Constant, W. D. *Chem. Eng. Comm.* **1989**, 84, 97-111.

<sup>62</sup> Varadaraj, R.; Brons, C. *Energy Fuels* **2007**, 21, 199-204.

<sup>63</sup> Hemmingsen, V.; Kim, S.; Pettersen, H.E.; Rodgers, R.P., Sjoblom, J; Marshall, A. G. *Energy Fuel* **2006**, 20, 1980-1987

espécies responsáveis<sup>63</sup>. Esta abordagem direciona para estudos de composição do material da interface água/óleo.

A determinação da composição nestes filmes interfaciais e principalmente dos agentes emulsificantes é um grande desafio existente na indústria petrolífera. Há inúmeras inferências relatando que, no petróleo, os emulsificantes naturais se encontram nas frações de pontos de ebulição elevados, como asfaltenos, resinas, ácidos, fenólicos e bases orgânicas. Estes compostos são os principais constituintes dos filmes interfaciais que se formam em torno das gotas de água numa emulsão oleosa<sup>64</sup>. Contudo, há uma grande necessidade de estudos para caracterizar estes compostos com grande abrangência.

Do ponto de vista ambiental, a qualidade da água produzida pode também ser afetada pela dissolução de ácidos de cadeia curta<sup>65</sup>.

### 3) No Refino

A presença dos ácidos no petróleo reduz o seu valor econômico, gera riscos e custos associados.

Admite-se que petróleos com NAT medido pelo método ASTM D 664<sup>48</sup> acima de 0,5 mgKOH/g podem colocar em risco a integridade de unidades de equipamentos de refino. Dependendo da natureza química dos ácidos, pode ocorrer corrosão naftênica nos fornos de aquecimento das destilações atmosférica e a vácuo, nas linhas de transferência destes fornos para as torres, em algumas bandejas e linhas de corte das torres e em alguns trocadores de calor das unidades industriais<sup>66</sup> e a necessidade de utilização de materiais metálicos mais nobres<sup>67</sup>.

Como resultado desses riscos industriais, os óleos ácidos têm baixo valor comercial<sup>68</sup>, embora, atualmente, óleos altamente ácidos sejam uma parcela crescente da oferta de óleo global, tendo recebido muita atenção da indústria.

---

<sup>64</sup> Stanford, L. A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; Czarnecki, J.; Wu, X. A. *Energy Fuels*, **2007**, 21, 973-981.

<sup>65</sup> Rogers, V. V.; Wickstrom, M.; Liber, K.; MacKinnon, M. D. *Toxicol. Sci.* **2002**, 66, 347-355.

<sup>66</sup> Lewis, K. R.; Daane, M. L.; Schelling, R. *Corrosion'99* **1999**, 377-389.

<sup>67</sup> Slavcheva, E.; Shone, B.; Turnbull, A. *Brit. Corr. J.* **1999**, 34, 125-131.

<sup>68</sup> Dou, L.; Cheng, D.; Li, M.; Xiao, K.; Shi, B.; Li, Z. *Org. Geochem.* **2008**, 39, 210-231.

O passado geológico é um importante parâmetro a ser considerado na previsão da corrosividade de um petróleo, visto que a origem, o grau de evolução térmica e o nível de biodegradação irão afetar substancialmente a composição dos ácidos do petróleo<sup>69,70</sup>. A caracterização adequada dos constituintes do petróleo é uma informação indispensável para a determinação do comportamento termodinâmico e é, portanto, de grande importância para todas as operações de produção, desde a estimativa das reservas existentes até os projetos para sua produção, seu transporte, refino e a distribuição de seus produtos.

---

<sup>69</sup> Lewis, K. R., Daane, M. L., Schelling, R. Processing corrosive crude oils. *Corrosion*'99 **1999**, 377-387.

<sup>70</sup> Slavcheva, E., Shone, B., Turnbull, A. Factors controlling naphthenic acid corrosion. *Corrosion*'98 **1998** 579-585.



### 3. ESPECTROMETRIA DE MASSAS E O PETRÓLEO

O petróleo é reconhecidamente a mistura mais complexa na natureza, contendo milhares a milhões de diferentes componentes. Trata-se de uma combinação complexa de hidrocarbonetos, composta na sua maioria de hidrocarbonetos alifáticos e alicíclicos e aromáticos, podendo conter também quantidades pequenas de compostos de nitrogênio, oxigênio e enxofre e íons metálicos, principalmente níquel e vanádio<sup>71</sup>.

Propriedades tais como: grau API, ponto de ebulição, ponto de fulgor, conteúdo de metais, análise elementar (C,H,N,S), etc., são facilmente medidas através de uma série de métodos já padronizados.

A diversidade composicional inerente aos combustíveis fósseis limita a aplicação direta de muitas técnicas analíticas. Normalmente, são empregadas técnicas de separação, incluindo cromatografia, fracionamento e separações baseadas em critérios de solubilidade, antes da análise propriamente dita<sup>72</sup>.

Técnicas analíticas mais sofisticadas, como espectroscopia vibracional e ressonância magnética nuclear (RMN) são utilizadas quando se desejam informações acerca de funcionalidades e de características estruturais numa visão macro da mistura. Entretanto, para se conhecer a composição do petróleo e de suas frações e, nível molecular, com a finalidade de obter correlações e a predição de propriedades e de desempenho tanto do petróleo quanto de cargas e produtos dos processos de refino, a espectrometria de massas (MS) se tornou ao longo dos anos a técnica de escolha. Sua combinação com técnicas cromatográficas a torna ainda mais poderosa para a análise de misturas complexas, particularmente nas aplicações nas quais é imprescindível conhecer a distribuição dos isômeros<sup>73,74</sup>.

Os primeiros espectrômetros de massas foram baseados em analisadores do tipo setor magnético. Os sistemas de introdução de amostra eram, em sua

---

<sup>71</sup> Hunt, M.J., *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2<sup>nd</sup> Edition, New York, W.H. Freedman, **1995**.

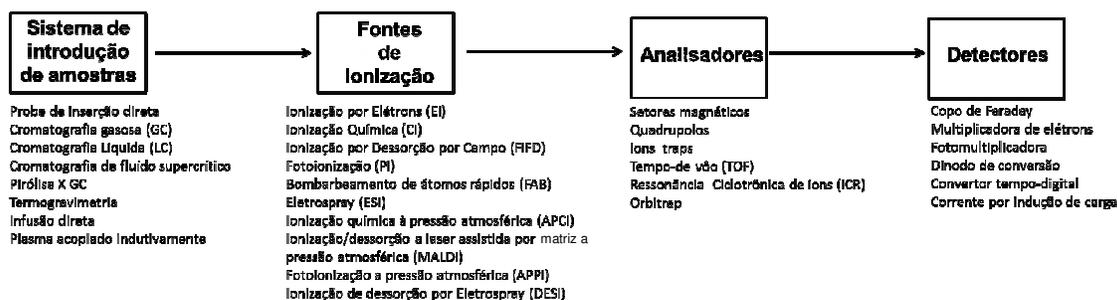
<sup>72</sup> Barman, B. N.; Cebolla, V. L.; Membrado, L. *Crit. Rev. Anal. Chem*, **2000**, 30, 75-120.

<sup>73</sup> Hsu, C. S. In *Analytical Advances for Hydrocarbon Research*, Chapter 9, Biomarker Analysis for Petroleum exploration, C. S. Hsu (Ed.). Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, **2003**, 223.

<sup>74</sup> Hsu, C. S.. In *Analytical Advances for Hydrocarbon Research*, Chapter 11, Coupling Mass Spectrometry with Liquid Chromatography for Petroleum Research, C. S. Hsu (Ed.). Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, **2003**, 267.

maioria, térmicos e em batelada. A fonte de ionização utilizada era ionização por elétrons, e a Gaiola de Faraday ou multiplicadora de elétrons, o detector<sup>75</sup>.

Nos últimos 60–70 anos, uma diversidade de sistemas de introdução de amostras, diferentes técnicas de ionização, analisadores de massas e sistemas de detecção foram desenvolvidos e ainda estão em aprimoramento. A **Figura 09** lista algumas das opções disponíveis hoje para os componentes de um sistema de espectrometria de massas.



**Figura 09.** Técnicas de espectrometria de massas empregadas na análise de petróleo.

A variedade de métodos de ionização dita a versatilidade da espectrometria de massas, tornando possível a obtenção de informações sobre a estrutura, o peso molecular e a funcionalidade da molécula. O poder de resolução, a sensibilidade e a exatidão de massa são alcançados a partir da seleção adequada do analisador. E finalmente, o tipo de detector determina a saída do registro do espectro de massas. Os espectrômetros de massas utilizam também sistemas computadorizados para controle do instrumento, aquisição e processamento dos dados.

O seu acoplamento com as técnicas cromatográficas reduz a interferência de componentes isobáricos, o que permite a diferenciação entre isômeros. Na técnica de cromatografia gasosa (GC), as separações são muito eficientes, o que a torna idealmente adequada para a análise quantitativa de misturas de composição conhecida, sendo a técnica apropriada para a análise de gases e de frações leves de petróleo nas refinarias. A análise de frações mais pesadas requer o emprego

<sup>75</sup> Kiser, R. W. *Introduction to Mass Spectrometry and Its Applications*. Prentice-Hall: Englewood Cliff, NJ, 1965.

prévio de técnicas de separação para reduzir a complexidade associada à baixa volatilidade e à coeluição de isômeros, o que de certa forma limita a sua aplicação aos destilados leves e médios.

A cromatografia bidimensional (GCxGC)<sup>76</sup> e a sua subsequente evolução para o emprego dos analisadores de tempo de voo como sistemas de detecção (GCxGC/TOF MS), é uma das técnicas cuja aplicação na área de petróleo presenciou um franco crescimento nos últimos anos. A versatilidade da técnica e as informações composicionais disponibilizadas preencheram algumas lacunas existentes de caracterização, abrindo novas oportunidades de estudos. Wang *et al.*<sup>77</sup> revisou recentemente as aplicações da cromatografia bidimensional para diferentes áreas de estudo. Van Geem *et al.*<sup>78</sup> propuseram o primeiro arranjo para a análise qualitativa e quantitativa em linha de misturas de hidrocarbonetos em um único instrumento de GCxGC-FID/TOF-MS visando estender a sua aplicabilidade à rotina industrial. Até recentemente, a sua aplicação estava limitada aos destilados médios<sup>79</sup> devido às limitações de temperatura das colunas polares e aos problemas de modulação na etapa de dessorção. Em 2009, Dutriez *et al.*, a partir da separação prévia de frações (saturados e aromáticos) por LC, seguida de análise por GCxGC e GCxGC-TOF com o emprego de condições de alta temperatura e a adaptação da etapa de modulação, tornaram viável e ampliaram a sua aplicação até a faixa de destilação do gasóleo de vácuo<sup>80,81,82</sup>. O uso de LC, para obter frações de diferentes tipos de amostras para posterior análise por espectrometria de massas, não está restrito aos hidrocarbonetos, e diversos exemplos para análise de compostos polares são reportados na literatura<sup>83,84,85</sup>.

Combinações diferentes dos componentes do espectrômetro de massas, mostrados na **Figura 09**, são necessárias para a análise da composição de

<sup>76</sup> Phillips, J. P.; Xu, J. J. *Chromatogr. A* **1995**, 703, 327–334

<sup>77</sup> Wang, Y.; Chen, Q.; Norwood, D. L.; McCaffrey, J. J. *Liq. Chromatogr. R. T.* **2010**, 33, 1082–1115.

<sup>78</sup> Van Geem, K. M.; Psl, S. P.; Reyniers, M. F.; Vercammen, J.; Beens, J.; Marin, G. B. *J. Chromatogr. A* **2010**, 1217, 6623–6633.

<sup>79</sup> Wang, F. C. Y.; Wan, K. N.; Green, L. A., *Anal. Chem.* **2005**, 77, 2777–2785.

<sup>80</sup> Dutriez, T.; Courtiade, M.; Thiebaut, D.; Dulot, H.; Bertocini, F.; Vial, J.; Hennion, M. C. *J. Chromatogr. A* **2009**, 1216, 2905–2912.

<sup>81</sup> Dutriez, T.; Courtiade, M.; Thiebaut, D.; Dulot, H.; Hennion, M. C. *Fuel* **2010**, 89, 2338–2345.

<sup>82</sup> Dutriez, T.; Courtiade, M.; Thiebaut, D.; Dulot, H.; Borrás, J.; Bertocini, F.; Hennion, M. C. *Energy Fuels* **2010**, 24, 4430–4438.

<sup>83</sup> Zhu, X.; Shi, Q.; Zhang, Y.; Pan, N.; Xu, C.; Chung, K. H.; Zhao, S. *Energy Fuels* **2011**, 25, 281–287.

<sup>84</sup> Al-Hajji, A. A.; Muller, H.; Koseoglu, O. *R. Oil Gas Sci. Techn.* **2008**, 63, 115–128.

<sup>85</sup> Li, N.; Ma, X.; Zha, Q.; Song, C. *Energy Fuels* **2010**, 24, 5539–5547.

misturas e dependem basicamente do tipo de amostra e do tipo de resultado que se deseja.

Os espectrômetros de massas de dupla focalização (setor magnético e eletrostático) surgiram da necessidade de resolver componentes isobáricos para fins de quantificação e determinação da composição<sup>86,87</sup>. Entretanto, mesmo após melhorias contínuas ao longo dos anos, os espectrômetros de dupla focalização são limitados a um poder de resolução não maior do que 50000, alcançado em condições bem especiais. O dubleto  $^{32}\text{SH}_4$  e  $^{12}\text{C}_3$  (3,4mDa) não pode ser separado para o caso de componentes com ponto de ebulição maior do que o dos destilados leves. Mesmo com estas limitações, este tipo de espectrômetro acoplado a um sistema de introdução de amostra em batelada é utilizado até os dias de hoje para a análise de tipos de hidrocarbonetos em petróleos e derivados.

Esta dificuldade é parcialmente resolvida com o emprego de espectrômetros de massas de tempo de voo (TOFMS) equipados com refletor. A combinação do uso de refletor e o seu acoplamento com a cromatografia gasosa permitem a medida de íons moleculares com exatidão de massa razoável<sup>88</sup>. O acoplamento GC-TOFMS se aplica relativamente bem para medidas de massa exata até o gásóleo de vácuo. Para frações mais pesadas, o número de componentes associados a um mesmo tempo de retenção torna-se muito elevado, com perda da resolução cromatográfica e conseqüentemente na exatidão da massa.

As frações mais pesadas, tipo gásóleo de vácuo e resíduo de vácuo, tendem a apresentar grau de aromaticidade elevado e geralmente são ricas em compostos polares contendo heteroátomos e metais. Entretanto, métodos de ionização seletiva, tais como ionização por electrospray (ESI), ionização química a pressão atmosférica (APCI) e fotoionização a pressão atmosférica (APPI), são capazes de ionizar a maioria dos componentes presentes nestas frações, revelando em parte a sua composição.

Um avanço revolucionário surgiu com o advento dos espectrômetros de massas com analisadores de ressonância ciclôtrônica de íons por transformada de

---

<sup>86</sup> Roboz, J. *Introduction of Mass Spectrometry, Instrumentation and Techniques*. Interscience: New York, **1968**.

<sup>87</sup> Watson, J. T. *Introduction to Mass Spectrometry*. Raven Press: New York, **1985**

<sup>88</sup> Hsu, C. S. Green, M. *Rapid Commun. Mass Sp.* **2001**,15, 236-239.

Fourier (FT-ICR MS) por Comisarow e Marshall <sup>89,90</sup>. As primeiras aplicações desta técnica para a análise de petróleo surgiram já no início da década de 90<sup>91,92</sup>. Melhorias do hardware e do software realizadas no National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL) nas últimas décadas permitem hoje a aquisição de espectros de massa com poder de resolução de 1.000.000 em 400 Da e exatidão de massa entre 30 e 500 ppb.

Um número considerável de trabalhos conduzidos pelo NHMFL aplicados a petróleo é relatado na literatura. Mais de 10.000 compostos de composição elementar diferentes foram identificados em amostras de petróleos e em seus derivados com o emprego de ESI, APCI e APPI FT-ICR MS. Isto viabilizou a criação de um banco de dados de composição que contém na sua maioria compostos aromáticos, ácidos, básicos e porfirinas que foram identificados numa faixa de massa que varia de 200 a 1200 Da. Estas informações podem ser utilizadas para a correção da composição elementar determinada por espectrometria de massas de baixa resolução. O grande desafio hoje é, através da utilização de técnicas avançadas de mineração de dados, tornar possível a correlação da composição assim determinada com as propriedades de misturas complexas tais como o petróleo e seus derivados, bem como fazer a predição do seu comportamento frente às diferentes áreas de interesse da indústria do petróleo.

O emprego da espectrometria de massas nas soluções analíticas e nos estudos de fenômenos físico-químicos da indústria do petróleo teve um crescimento acelerado na última década, em parte devido à disponibilidade de analisadores de massa com resolução, exatidão e velocidade de aquisição sem precedentes, que tornaram realidade a análise composicional de misturas complexas tais como o petróleo<sup>93,94,95,96</sup>.

---

<sup>89</sup> Comisarow, M. B.; Marshall, A. G. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, 25, 282-283.

<sup>90</sup> Marshall, A. G.; Hendrickson, C. L.; Jackson, G. S. *Mass Spectrom. Rev.* **1998**, 17, 1-35.

<sup>91</sup> Hsu, C. S.; Liang, Z.; Camapan, J. E. *Anal. Chem.* **1994**, 66, 850-855.

<sup>92</sup> Guan, S.; Marshall, A. G.; Scheppelle, S. E. *Anal. Chem.* **1996**, 68, 46-71.

<sup>93</sup> Marshall, A. G.; Hendrickson, C. L. *Ann. Rev. Anal. Chem.* **2008**, 1, 579-599.

<sup>94</sup> Xian, F.; Hendrickson, C. L.; Blakney, G. T.; Beu, S. C.; Marshall, A. G. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 8807-8812.

<sup>95</sup> Savory, J. T.; Kaiser, N. K.; McKenna, A. M.; Xian, F.; Blakney, G. T.; Rodgers, R. P.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G. *Anal. Chem.* **2011**, 83, 1732-1736.

<sup>96</sup> Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* **2008**, 105, 8090-18095.

Historicamente, os avanços na caracterização de petróleo e seus derivados sempre estiveram intimamente relacionados aos avanços da instrumentação de espectrometria de massas. Até o crescimento abrupto das demandas da indústria farmacêutica, que passou então a ser a força motriz dos desenvolvimentos em espectrometria de massas, o inverso também era verdadeiro; os avanços na instrumentação e nos métodos de ionização eram impulsionados pela constante necessidade de métodos de caracterização de petróleo que detalhassem cada vez mais a sua composição. Entretanto, como resultado do destaque mundial dado à pesquisa em energia nos últimos anos, muitos métodos de ionização são hoje também desenvolvidos e endereçados ao petróleo e seus derivados.

A ionização electrospray (ESI) de petróleos foi demonstrada inicialmente no final dos anos 90 por Zhan e Fenn empregando espectrometria de massas de baixa resolução<sup>97</sup>. O trabalho pioneiro de Quann e Jaffe<sup>98</sup>, que apontavam que a variabilidade da composição devia ser considerada para prever com maior exatidão o comportamento e a reatividade do petróleo, e a demonstração por Zhan e Fenn da aplicabilidade da técnica de ESI para uma matriz tão complexa quanto o petróleo, abriram as portas para o desenvolvimento da Petroleômica. A técnica foi em seguida acoplada à espectrometria de massas de alta resolução por ressonância ciclôtrica de íons (FT-ICR MS), o que tornou possível o detalhamento sem igual da composição das espécies ácidas e básicas presentes no petróleo em nível molecular<sup>99,100</sup>. As dificuldades até então existentes para ionizar a fração polar do petróleo foram não só contornadas quanto simplificadas, sendo agora possível a análise por injeção direta do petróleo e derivados sem necessidade de fracionamento prévio. Não só a ionização por *electrospray* quanto a dessorção a laser (LD) e MALDI permitiram a caracterização detalhada de compostos não-voláteis, antes não acessíveis.

---

<sup>97</sup> Zhan, D.; Fenn, J. B. *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, 194, 197–208.

<sup>98</sup> Quann, R. J.; Jaffe, S. B. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 2483–2497.

<sup>99</sup> Qian, K.; Rodgers, R. P.; Hendrickson, C. L.; Emmett, M. R.; Marshall, A. G. *Energy Fuels* **2001**, 15, 492–498.

<sup>100</sup> Qian, K.; Robbins, W. K.; Hughey, C. A.; Cooper, H. J.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. *Energy Fuels* **2001**, 15, 1505–1511.

A dessorção acústica induzida por laser (LIAD), desenvolvida inicialmente por Kenttamaa<sup>101</sup> como uma técnica de ionização a vácuo, foi recentemente adaptada para operar em pressão atmosférica. Foram introduzidas modificações na fonte de APPI por Nyadong *et al.* de modo a permitir a dessorção de amostras de petróleo por LIAD seguida de ionização química e detecção por FT-ICR MS<sup>102</sup>. Dentre outras aplicações, a técnica foi empregada com sucesso na caracterização das espécies polares presentes nos cortes de destilação de betume com um poder de resolução de 400 000 em  $m/z$  400.

As fontes convencionais a pressão atmosférica (ESI e APPI) estão disponíveis também em microchips, facilitando a sua automatização. A ionização APPI inicialmente introduzida por Purcell *et al.*<sup>103</sup> para a caracterização de petróleo foi demonstrada em um microchip ( $\mu$ APPI) acoplado ao FT-ICR MS<sup>104</sup>.

Qian *et al.* apresentaram e avaliaram a técnica de ionização de dessorção por campo (FD, do inglês *Field Desorption*) para a determinação da distribuição de peso molecular de polímeros de hidrocarbonetos, em cortes pesados de petróleo e a compararam com os resultados obtidos por ESI<sup>105</sup>. Mesmo sendo seletiva para espécies polares, as medidas de peso molecular por ESI geralmente são similares às obtidas por FD, que contempla uma variedade maior de compostos. Os autores notaram que o peso molecular medido por ESI é ligeiramente menor e esta diferença aumenta com o aumento do ponto de ebulição.

A espectrometria de massas com FT-ICR ou outro analisador de massas não disponibiliza informações sobre a estrutura tridimensional dos íons, e tampouco possui capacidade para distinguir isômeros que apresentam a mesma fórmula molecular, mas propriedades e reatividades distintas. Neste caso, o acoplamento da mobilidade iônica com a espectrometria de massas resulta em uma ferramenta extremamente versátil, capaz de investigar a estrutura molecular e separar

---

<sup>101</sup> Crawford, K. E.; Campbell, J. L.; Fiddler, M. N.; Duan, P.; Qian, K.; Gorbaty, M. L.; Kenttamaa, H. I. *Anal. Chem.* **2005**, *77*, 7916–7923.

<sup>102</sup> Nyadong, L.; McKenna, A. M.; Hendrickson, C. L.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 1616–1623.

<sup>103</sup> Purcell, J. M.; Hendrickson, C. L.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 5906–5912.

<sup>104</sup> Haapala, M.; Purcell, J. M.; Saarela, V.; Franssila, S.; Rodgers, R. P.; Hendrickson, C. L.; Kotiaho, T.; Marshall, A. G.; Kostianen, R. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 2799–2803.

<sup>105</sup> Qian, K.; Edwards, K. E.; Siskin, M.; Olmstead, W. N.; Mennito, A. S.; Dechert, G. J.; Hoosain, N. E. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 1042–1047.

amostras complexas, incluindo isômeros, através da seção de choque<sup>106,107</sup>. Becker *et al.* analisaram amostras de petróleo com e sem asfaltenos por IM-MS com dessorção e ionização a laser (LDI), mostrando que as razões *m/z* maiores que 3000 são resultantes da agregação de asfaltenos na fase gasosa<sup>108</sup>. Fernandez-Lima *et al.* estudaram petróleos distintos por IM-MS através da dessorção e ionização por laser (LDI) comparando as classes de heteroátomos de petróleos leves, de densidade média e pesada. Os resultados mostraram uma tendência de mobilidade baseada na planaridade e também na formação de agregados de massa molar mais elevada<sup>109</sup>. Mais recentemente, Ahmed *et al.* estudaram o padrão de *drift time* em séries homólogas dentro de uma classe de heteroátomos, mostrando o efeito do número de hidrogênio das moléculas, que se reflete no nível de aromatização, com o incremento linear de *drift time*<sup>110</sup>.

Os exemplos de áreas de aplicação da espectrometria de massas na indústria do petróleo são diversos e foram apresentados e discutidos numa revisão recente por Ryan *et al.*<sup>111</sup> e incluem: *Whole Oil* e hidrocarbonetos<sup>112</sup>, especiação de compostos nitrogenados<sup>113</sup>, sulfurados<sup>114</sup> e metais<sup>115</sup>, ácidos naftênicos<sup>116</sup>, naftenatos<sup>117</sup>, nitrogenados neutros<sup>118</sup>, asfaltenos<sup>119</sup> e geoquímica orgânica<sup>120</sup>.

Os desenvolvimentos dos últimos 20 anos nas técnicas de análise composicional descritas neste capítulo conseguiram superar em grande parte as

<sup>106</sup> Cohan, M. J.; Karasek, F. J. *J. Chromatogr. Sc.* **1970**, *8*, 330-337.

<sup>107</sup> Kanu, A. B.; Dwivedi, P.; Tam, M.; Matz, L.; Hill, H.H.Jr.; *J. Mass Spectrom.* **2008**, *43*, 1-22.

<sup>108</sup> Becker, C.; Qian, K.; Russell, D.H. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 8592-8597.

<sup>109</sup> Fernandez-Lima, F. A.; Becker, C.; McKenna, A. M.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; Russell, D. H. *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 9941-9947.

<sup>110</sup> Ahmed, A.; Cho, Y. J.; No, M.; Koh, J.; Tomczyk, N.; Giles, K.; Yoo, J.S.; Kim, S. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 77-83.

<sup>111</sup> Rodgers, R. P.; McKenna, A. M. *Anal. Chem.* **2011**, *83*, 4665-4687.

<sup>112</sup> a) Phillips, J. P.; Xu, J. *J. Chromatogr. A* **1995**, *703*, 327-334. b) McKenna, A. M.; Purcell, J. M.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2929-2938. c) McKenna, A. M.; Blakney, G. T.; Xian, F.; Glaser, P. B.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2939-2946.

<sup>113</sup> Li, N.; Ma, X.; Zha, Q.; Song, C. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 5539-5547.

<sup>114</sup> a) Liu, P.; Xu, C.; Shi, Q.; Pan, N.; Zhang, Y.; Zhao, S.; Chung, K. H. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 6601-6606. b) Heilmann, J.; Heumann, K. G. *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *393*, 393-397.

<sup>115</sup> a) Qian, K.; Mennito, A. S.; Edwards, K. E.; Ferrughelli, D. T. *Rap. Commun. Mass Spectrom.* **2008**, *22*, 2153-2160.

<sup>116</sup> a) Headley, J. V.; Peru, K. M.; Barrow, M. P. *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, *28*, 121-134. b) Fafet, A.; Kergall, F.; Da Silva, M.; Behar, F. *Organic Geochemistry* **2008**, *39*, 1235-1242.

<sup>117</sup> a) Shepherd, A. G.; Sorbie, K. S.; Thomson, G. B.; Westacott, R. E. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 4387-4395. b) Shepherd, A. G.; van Mispelaar, V.; Nowlin, J.; Genuit, W.; Grutters, M. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2300-2311.

<sup>118</sup> a) Zhang, Y.; Xu, C.; Shi, Q.; Zhao, S.; Chung, K. H.; Hou, D. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 6321-6326. b) Shi, Q.; Zhao, S.; Xu, Z.; Chung, K. H.; Zhang, Y.; Xu, C. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 4005-4011.

<sup>119</sup> Mullins, O. C.; Martinez-Haya, B.; Marshall, A. G. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 1765-1773.

<sup>120</sup> a) Mullins, O. C.; Ventura, G. T.; Nelson, R. K.; Betancourt, S. S.; Raghuraman, B.; Reddy, C. M. *Energy Fuels* **2008**, *22*, 496-503. b) Wei, Z.; Mankiewicz, P.; Walters, C. C.; Qian, K.; Phan, N. T.; Madincea, M. E.; Nguyen, P. T. *Org. Geochem.* **2011**, *42*, 121-133.

limitações na caracterização e petróleos discutidas por Altgelt e Boduszynski <sup>121</sup> em pelo menos quatro aspectos:

⇒ **Resolução inadequada das técnicas de separação**

1994- À medida que aumenta a temperatura de ebulição dos cortes, as separações cromatográficas (líquida e gasosa), embora úteis, tornam-se difíceis e menos eficientes;

2012- Estão disponíveis novas técnicas de ionização mais seletivas que em alguns casos possibilitam o acesso à composição química, mesmo que qualitativa dos cortes mais pesados, sem a necessidade de separação prévia. Esses dados utilizados em conjunto com as técnicas cromatográficas de separação dimensionais abrem uma área de estudo bastante promissora.

⇒ **Resolução instrumental insuficiente**

1994- As interferências na análise por espectrometria de massas aumentam rapidamente com o aumento do número de compostos possuindo a mesma fórmula molecular e estruturas diferentes, sendo impossível diferenciar estas espécies com os métodos tradicionais;

2012- Os equipamentos de FT-ICR MS fornecem rotineiramente resolução de cerca um milhão, possibilitando diferenciar com facilidade compostos de mesma massa nominal;

⇒ **Sensibilidade instrumental insuficiente:**

1994 – Embora a sensibilidade dos instrumentos tenha melhorado ordens de magnitude nos últimos 20 anos, estará sempre aquém das novas demandas e aplicações decorrentes dos avanços instrumentais;

---

<sup>121</sup> Altgelt, K. H. B., M.M., *Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions*. Marcel Dekker: New York, 1994

2012 – Com o desenvolvimento de novas tecnologias e com o melhoramento da eletrônica dos modernos espectrômetros de massa, análises de traços são rotineiras. É possível detectar analitos por espectrometria de massas em níveis de *fentomol*.

⇒ **Faixa para a qual o método analítico foi desenvolvido e é válido:**

1994 - Exemplo desta natureza são os vários métodos de análise por tipo de grupo utilizando espectrometria de massas. Esses métodos foram desenvolvidos para amostras de faixa de peso molecular e composição química específicas. Se esses limites são ultrapassados, os resultados obtidos não são necessariamente corretos;

2012 – A petroleômica, em franco desenvolvimento, surge com o propósito de disponibilizar toda informação composicional (hidrocarbonetos e polares) do petróleo, derivados e produtos em uma análise abrangente. O objetivo principal é, a partir desta composição, prever as propriedades, reatividade e comportamento do petróleo.

### **3.1 Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons com Transformada de Fourier**

**Resolução** de massa é a diferença de massa mínima,  $m_2 - m_1$ , entre duas massas de picos espectrais de modo que o vale entre sua soma seja uma fração especificada (e.g., 50%) da altura do menor pico individualmente. Para dois picos de mesma altura,  $m_2 - m_1 \approx \Delta m_{50\%}$ , sendo  $\Delta m_{50\%}$  a largura a meia altura de cada pico em separado. **Poder de resolução** é definido como  $m_2 / (m_2 - m_1)$ , onde  $(m_2 - m_1)$  é a resolução de massa; para um pico de massa isolado,  $m$ , o poder de resolução de massa é  $m / \Delta m_{50\%}$ , sendo para dois picos de alturas iguais,  $m_2 / \Delta m_{50\%}$

122

---

<sup>122</sup> Marshall, A. G.; Hendrickson, C. L. *Ann. Rev. Anal. Chem.* **2008**, 1, 579–599.

A habilidade de um analisador de massas em distinguir íons de composição elementar diferentes é determinada pela sua resolução de massa (e.g.,  $(m_2 - m_1) = 0,0034$  Da para íons diferindo em composição de  $C_3$  e  $SH_4$ ). Entretanto, o seu desempenho é geralmente expresso em termos de seu poder de resolução. Desta forma, um poder de resolução elevado é necessário para distinguir a mesma diferença de massa entre íons de massas maiores. Na prática, o termo alta resolução se aplica a analisadores de massas com poder de resolução  $m/\Delta m_{50\%} > 10\ 000$ .

A **exatidão** de massa é geralmente expressa como a raiz quadrada da diferença (em ppm) observada entre a massa medida e a massa exata (baseada na composição elementar). Na ausência de erro sistemático, a exatidão de massa e a precisão da medida se igualam.

Em um analisador de massa, o sinal detectado é digitalizado. A altura e a posição do pico são determinadas através de procedimentos de interpolação e ajustes<sup>123</sup>. A precisão da medida é expressa por  $m/\delta m$ , onde  $\delta m$  é a raiz quadrada do erro obtido a partir de um número grande de medidas repetidas e pode em geral ser estimado a partir do produto entre a razão sinal-ruído e a raiz quadrada do número de pontos pela largura do pico<sup>124</sup>. Desta forma, para uma determinada resolução, a precisão da medida de massa pode ser aumentada amostrando um número maior de pontos por largura de pico. Para o caso dos analisadores de tempo de voo, isto só se tornou possível quando digitalizadores mais rápidos tornaram-se disponíveis. Uma vez estabelecida a posição dos picos com precisão, o espectro é calibrado com base na massa exata de dois ou mais íons presentes na amostra de composição elementar conhecida. Calibrações externas também podem ser efetuadas, mas tipicamente levam a atribuições de massas cerca de 2 a 3 vezes menos exatas do que as calibrações internas com múltiplos íons.

Como resultado, analisadores com poder de resolução elevado são necessários para resolver dubletos de massa muito próximos em misturas complexas, tais como petróleo. Por exemplo, a resolução entre dois íons de

---

<sup>123</sup> a) Giancaspro, C.; Comisarow, M. B. *Appl. Spectrosc.* **1983**, 37, 153–166. b) Keefe, C. D.; Comisarow, M. B. *Appl. Spectrosc.* **1989**, 43, 605–607. c) Verdun, F. R.; Giancaspro, C.; Marshall, A. G. *Appl. Spectrosc.* **1988**, 42, 715–721.

<sup>124</sup> Liang, Z.; Marshall, A. G. *Appl. Spectrosc.* **1990**, 44, 766–775.

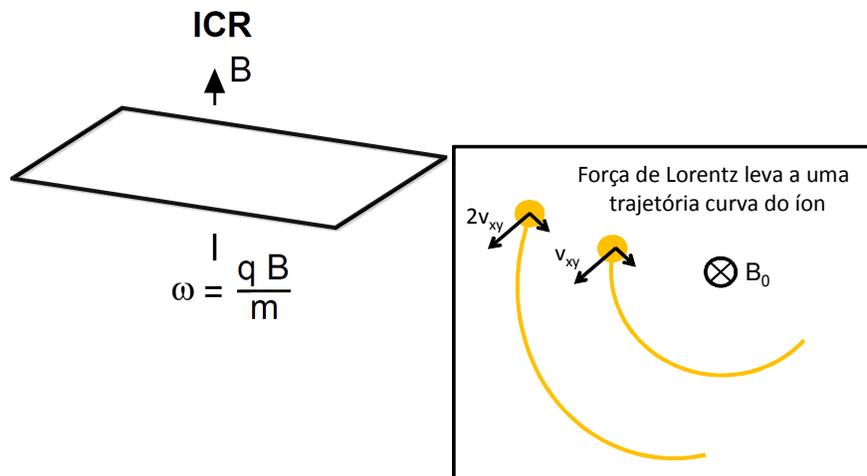
mesma massa nominal igualmente abundantes, separados por 3,4 mDa, em  $m/z$  700 requer um poder de resolução maior do que 200 000.

O analisador de massas de ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR MS)<sup>89,90</sup> apresenta o maior poder de resolução e a maior exatidão nas medidas de massas dentre todos os analisadores disponíveis atualmente<sup>125</sup>. Aliando a estas características ímpares a disponibilidade comercial de equipamentos com analisadores de ICR, medidas de  $m/z$  com exatidão e resolução sem igual tornaram-se rotina nos laboratórios de espectrometria de massas das empresas de petróleo.

Fundamentalmente, o FT-ICR MS mensura a frequência do movimento de rotação de um íon em um campo magnético, conhecido como movimento ciclotrônico. O movimento de íons na presença de um campo magnético gera um componente radial da força, o que causa uma deflexão na direção do movimento iônico. Supondo um campo magnético perpendicular a esta página, a trajetória de um íon carregado movendo-se através da página será curva devido a forças decorrentes do campo magnético que interagem com a partícula carregada (**Figura 10**). A força responsável por desenvolver essa trajetória circular do íon é conhecida como força de Lorentz. Sob certas condições do campo magnético, massa iônica, carga e velocidade, a trajetória do íon, chamada de trajetória ciclotrônica, torna-se circular. A velocidade ou energia cinética do íon não altera a frequência ciclotrônica, conforme ilustrado na **Figura 10**.

---

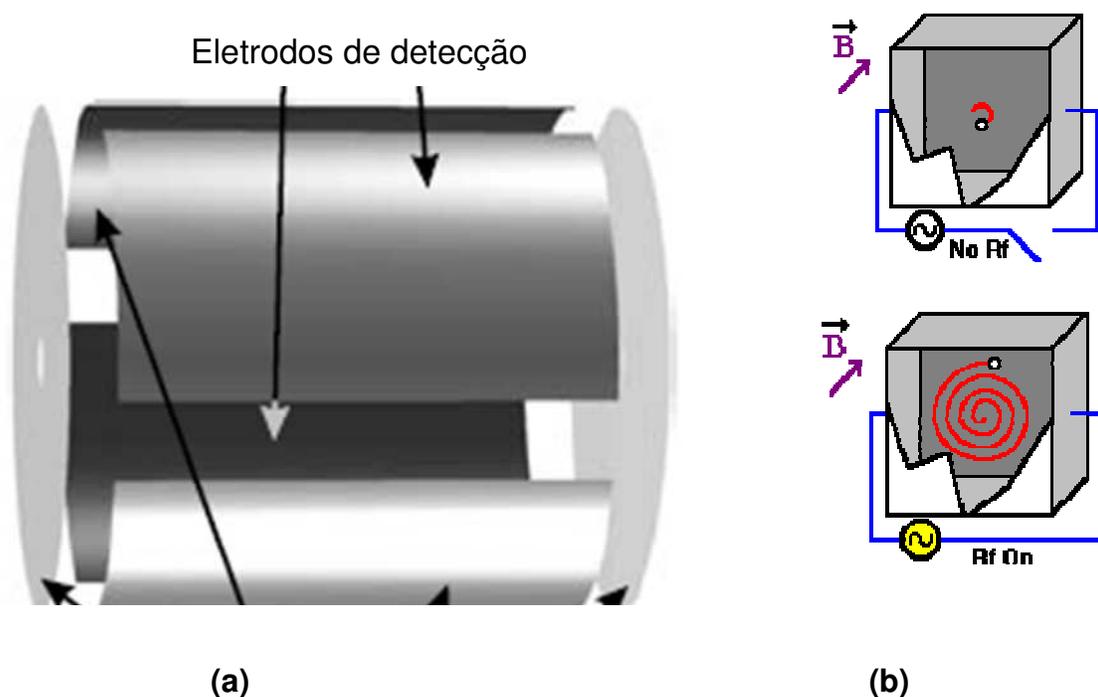
<sup>125</sup>Savory, J. J.; Kaiser, N. K.; McKenna, A. M.; Xian, F.; Blakney, G. T.; Rodgers, R. P.; Hendrickson, C. L.; Marshall, A. G. *Anal. Chem.* **2011**,83, 1732–1736.



**Figura 10.** Por convenção o campo magnético é definido no eixo  $z$ . Um íon movendo através de um campo magnético experimenta uma força, denominada força de Lorentz, responsável por tornar a trajetória do íon circular<sup>87</sup>.

Os íons entram no campo magnético na mesma direção do campo magnético. Os íons irão se manter em movimento ciclotrônico devido aos componentes do movimento iônico perpendiculares ao campo magnético. A combinação do movimento iônico e o movimento ciclotrônico resultam em um movimento de precessão do íon em seu próprio eixo de movimento, cuja frequência é proporcional ao campo magnético e à razão massa/carga do íon,  $m/z$ . Um campo elétrico adicional é requerido para confinar os íons no eixo  $z$ , pois o campo magnético confina os íons no plano  $xy$ . A **Figura 11** ilustra um tipo de cela de ICR e o uso dos eletrodos de aprisionamento para prover o campo elétrico necessário para aprisionar os íons.

Uma célula de ICR é composta de seis eletrodos. Dois deles serão responsáveis pelo aprisionamento dos íons, outros dois pelo pulso de excitação e os dois últimos pela detecção do sinal, sendo os pares dispostos em direções opostas. A **Figura 11** exemplifica a disposição da cela e o movimento dos íons mediante a aplicação do campo magnético.



**Figura 11** (a) Esquema de uma célula de ICR. (b) Comportamento dos íons frente à aplicação de um campo magnético B e de rádio frequência<sup>126</sup>.

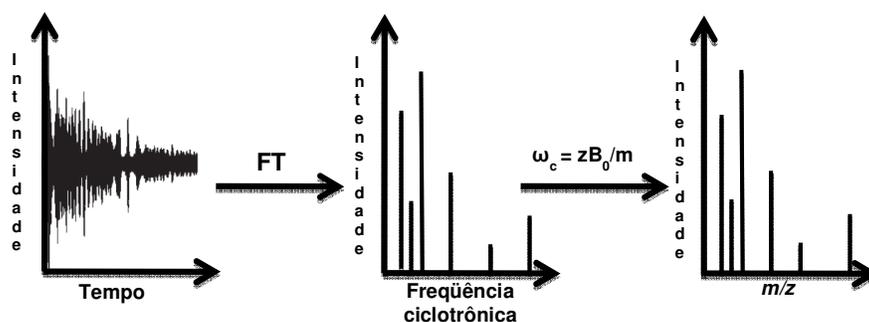
O ‘pacote’ de íons, previamente acumulados, ao entrar na célula de ICR são aprisionados pelos eletrodos de aprisionamento por meio da aplicação do campo magnético. Na presença do campo magnético, estes íons passam a executar uma trajetória circular. Para que haja detecção de sinal, pulsos de radiofrequência são emitidos pelos eletrodos de excitação<sup>90</sup>. A absorção de energia cinética pelos íons ocasiona o aumento do raio de sua trajetória. Esta excitação ocorrerá somente se a frequência da fonte for ressonante com a frequência ciclotrônica do íon.

Como a frequência do movimento ciclotrônico é independente da energia dos íons, aumentando a energia cinética aumenta-se o raio da órbita ciclotrônica do íon sem alterar a sua frequência ciclotrônica. Na prática, íons são excitados coerentemente aplicando uma voltagem RF, ou pulso de excitação entre os dois

<sup>126</sup> Ekman, R.; Silberring, J.; Westman-Brinkmalm, A.; Kraj, A.; Mass Spectrometry: Instrumentation, Interpretation, and Applications. New Jersey: Editora John Wiley & Sons Ltd, 2009.

eletrodos metálicos. Se o pulso de excitação aplicado apresentar uma magnitude constante, os íons serão excitados a órbitas de mesmo raio independentemente da frequência.

A frequência ciclotrônica associada ao movimento de rotação dos íons coerentemente excitados é determinada pela medida da corrente oscilante que o pacote de íons induz nos eletrodos metálicos à medida que os íons passam próximo de cada eletrodo. O sinal de íons de um determinado valor de  $m/z$  é linearmente proporcional ao número desses íons e ao raio ou amplitude do movimento dos íons<sup>93</sup>. A imagem de corrente é registrada em função do tempo e é conhecida como o transiente ou FID (do inglês *Free Induction Decay*). A transformada de Fourier (FT) das séries registradas ao longo do tempo da imagem de corrente corresponde à extração das séries de frequências para cada pacote de íons com valores iguais de  $m/z$ . Ou seja, o espectro no domínio da frequência é obtido a partir de transformações matemáticas do sinal no domínio do tempo. Funções de calibração simples convertem então estes valores de frequência em valores de  $m/z$ . O esquema usual de obtenção de um espectro de massas é apresentado na **Figura 12**.



**Figura 12:** Esquema usual de obtenção de um espectro de massas.

O poder de resolução do analisador de FT-ICR é limitado essencialmente pelo período de aquisição do transiente. Entretanto, a duração do transiente é limitada pelas imperfeições dos campos magnético e elétrico, colisões íons-moléculas neutras e interações íon-íon<sup>127</sup>.

Os principais parâmetros a serem controlados numa célula de ICR durante a aquisição de dados de modo a garantir o desempenho do analisador de FT-ICR são o número de íons presentes e a pressão. Uma quantidade de íons maior que ( $10^6 - 10^7$ ) pode ocasionar efeitos de repulsão coulômbica que acarretam deslocamento ou alargamento de sinal. Sendo assim, a quantidade de íons dentro da célula influencia diretamente a resolução, a exatidão e a relação sinal-ruído. Do mesmo modo, a pressão dentro da célula precisa ser a mais baixa possível para evitar a colisão dos íons com o gás residual presente no meio. A perda de íons por colisão interfere no tempo de aquisição, prejudicando também na resolução.

Como a introdução de íons é frequentemente contínua (e.g. ESI e APPI), e o analisador FT-ICR é um detector pulsado, os íons são tipicamente acumulados externamente durante a detecção dos íons que foram acumulados no período anterior.

O modo mais simples de melhorar o desempenho do FT-ICR é operar em campo magnético **B** maior. O poder de resolução e a taxa de aquisição aumentam proporcionalmente a **B**, enquanto que a exatidão, faixa dinâmica e limite superior de valores de *m/z* aumentam com **B**<sup>2</sup><sup>128</sup>.

O equipamento de FT-ICR de maior campo atualmente é o de 15T e encontra-se em construção um sistema de 21T no National High Magnetic Field Laboratory e no Pacific Northwest National Laboratory<sup>129</sup>. O sistema deverá estar operacional em 2013 e contempla melhorias de cerca de duas vezes no poder de resolução, cinco vezes na exatidão de massas e na faixa dinâmica, quando comparado ao desempenho do de 9,4 T. A **Figura 13** apresenta o poder de resolução do equipamento de 9,4T comparado ao projetado para o de 21T. O

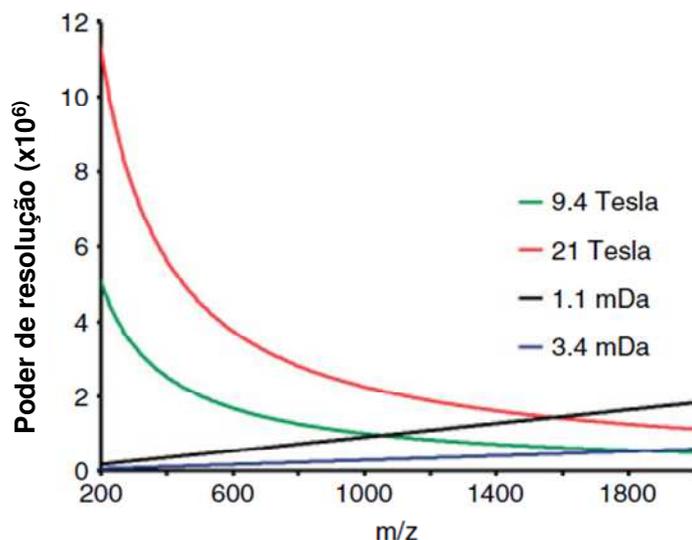
---

<sup>127</sup> Nikolaev, E. N.; Heeren, R. M. A.; Popov, A. M.; Pozdnev, A. V.; Chingin, K. S. *Rap. Commun. Mass Spectrom.* **2007**, *21*, 3527–3546.

<sup>128</sup>a) Marshall, A. G.; Guan, S. *Rap. Commun. Mass Spectrom.* **1996**, *10*, 1819–1823.

<sup>129</sup> Hsu, C. S.; Hendrickson, C. L.; Rodgers, R. P.; Mckenna, A. M.; Marshall, A. G. *J. Mass Spectrom.* **2011**, *46*, 337–343.

poder de resolução necessário para separar dois dubletos de massas muito próximas,  $^{12}\text{C}_4 \times ^{13}\text{CSH}_3$  (1,1 mDa) e  $^{12}\text{C}_3 \times \text{SH}_4$  (3,4 mDa) será alcançado para valores de m/z até 2000.



**Figura 13.** Comparação do poder de resolução de massa em função de m/z para analisadores de FT-ICR de 9,4T e 21 T (Modificado de Hsu et al.<sup>129</sup>).

### 3.2. Ionização por *Electrospray*

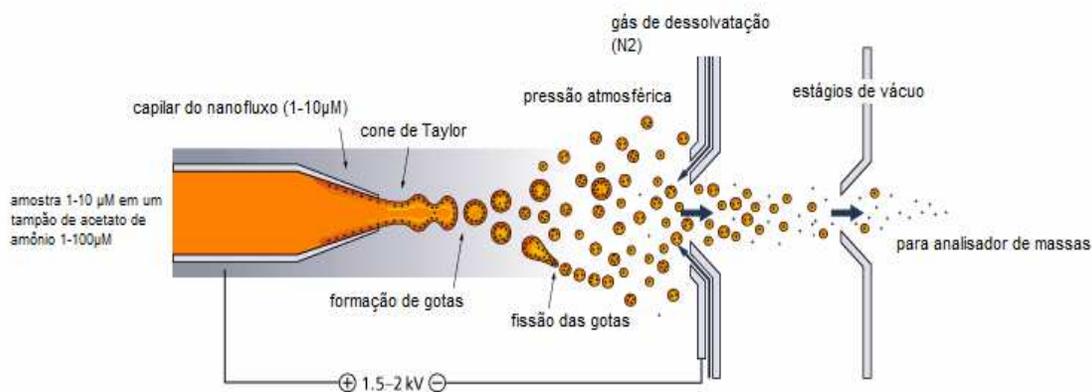
Na ionização por *electrospray* (ESI), moléculas de baixo ou alto peso molecular, alta polaridade e complexidade estrutural são facilmente ionizadas e analisadas por espectrometria de massas. Nesta técnica<sup>130</sup>, as espécies do analito são ionizadas em solução e transferidas para a fase gasosa como entidades isoladas, geralmente na forma de moléculas protonadas ou cátions (modo positivo), ou ainda moléculas desprotonadas ou ânions (modo negativo). A **Figura 14** ilustra um esquema típico de uma fonte de ESI.

A ionização por *electrospray* é produzida aplicando um campo elétrico forte, sob pressão atmosférica, ao líquido que passa pelo capilar em um fluxo contínuo

<sup>130</sup> Cole, R. B., *J. Mass Spectrom.* **2000**, 35, 763-772.

baixo ( $1-10 \mu\text{Lmin}^{-1}$ ). O campo elétrico é resultante da diferença de potencial aplicada ( $1-4 \text{ kv}$ ) entre o capilar e o contra-eletródo separado por  $0,3 - 2 \text{ cm}$ , o que produz um campo elétrico na ordem de  $10^6 \text{ Vm}^{-1}$ . Este campo induz o acúmulo de cargas na superfície do líquido ao final do capilar, onde gotas altamente carregadas serão formadas. Um gás injetado coaxialmente permite a dispersão das mesmas e a formação do *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<sup>131</sup>.

O solvente evapora e o volume das gotas é reduzido, o que provoca um aumento na repulsão entre os íons de mesma carga<sup>132</sup>. Como resultado, formam-se gotas contendo apenas um íon (modelo CRM – *Charged Residue Model*)<sup>133</sup> ou os íons evaporam (são “ejetados”) das gotas para a fase gasosa (modelo IEM – *Ion Evaporation Model*)<sup>134</sup>.



**Figura 14.** Ilustração esquemática de uma fonte de ionização por *Eletrospray*<sup>130</sup>.

As cargas dos íons gerados por ESI não refletem o estado de cargas dos compostos em solução, mas são o resultado do acúmulo de cargas nas gotas e da modificação de cargas pelo processo eletroquímico que ocorre no capilar. Isto foi

<sup>131</sup> Kebarle, P., A. J. *Mass Spectrom.* **2000**, 35, 804-817.

<sup>132</sup> Kebarle, P.; Tang, L. *Anal. Chem.* **1993**, 65, A972-A986.

<sup>133</sup> Watkins, P. F. E.; Jardine, I.; Zhou, J. X. G., *Biochem. Soc. Trans.* **1991**, 19, 957-960.

<sup>134</sup> Covey, T. R.; Huang, E. C.; Henion, J. D., *Anal. Chem.* **1991**, 63, 1193-97

claramente evidenciado por experimentos reportados por Kelly *et al.*<sup>135</sup>. Eles demonstraram que os íons negativos da mioglobina poderiam ser observados em pH 3, enquanto que os cálculos apontavam que somente uma molécula em cada 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 positivas estiver eletroquimicamente neutras no capilar.

### 3.3 Petroleômica

O petróleo, reconhecido atualmente como a mistura mais complexa na natureza<sup>129</sup>, tem sido um desafio para a comunidade analítica e petroquímica na busca de uma solução capaz de fornecer dados de caracterização de seus constituintes individuais ou em nível molecular. Esta caracterização tornou-se vital para entender a funcionalidade e as várias propriedades do petróleo, uma vez que elas são baseadas na elucidação de cada um dos milhares de componentes de uma amostra típica de óleo.

Os avanços em espectrometria de massas, cromatografia bidimensional e plataformas analíticas híbridas disponibilizaram o acesso a informações da composição de petróleos e derivadas em nível molecular. Os dados de composição fornecidos pelas diferentes técnicas analíticas elucidaram diversos aspectos que foram debatidos por décadas. O peso molecular do petróleo é hoje conhecido e as espécies de elevado peso molecular (>2000 Da) de fato resultam de agregação. A complexidade composicional do petróleo é imensa, chegando a mais de 250 picos identificados com a mesma massa nominal, sendo, porém, de fácil previsibilidade à medida que o ponto de ebulição aumenta<sup>129</sup>.

Dentre os espectrômetros de massas utilizados na análise de petróleo, o de FT-ICR MS é capaz de alcançar a resolução de pico necessária para analisar todos os seus componentes sem a utilização de etapas de preparação de

---

<sup>135</sup> Kelly, M. A.; Vestling, M. M.; Fenselau, C.; Smith, P. B., *Org. Mass Spectrom.* **1992**, 27, 1143-47.

amostra<sup>136</sup>. Essa habilidade da técnica de FT-ICR MS em detalhar os componentes do petróleo levou ao termo “Petroleômica”<sup>129,137</sup>.

A Petroleômica nasceu então de uma tentativa de proporcionar melhorias nos trabalhos pioneiros com a finalidade de correlacionar e prever o comportamento, a reatividade e as propriedades de petróleos, seus derivados e produtos a partir de dados detalhados de composição<sup>136</sup>.

Os dados de caracterização obtidos a partir de métodos mais avançados estão agora disponíveis e necessitam passar a ser incorporados aos modelos para determinar com confiabilidade o nível de informação composicional requerido para fazer a modelagem de um processo, seja ele de interesse do ponto de vista químico ou geoquímico.

O modo mais fácil de correlacionar o espectro medido a parâmetros específicos de interesse é através da utilização de calibração uni- e multivariada, sendo especialmente útil quando é difícil a medição de modo direto<sup>138</sup>. Muitas propriedades do petróleo e de seus produtos podem ser obtidas através de medidas indiretas e mais rápidas, como por exemplo, através do espectro de massas, dispensando o uso de procedimentos laboriosos. Esta abordagem minimiza os descartes e resíduos, a quantidade de materiais, reagentes e solventes, o consumo de energia e, conseqüentemente, o impacto ambiental<sup>10</sup>.

Existem diversos trabalhos mencionados na literatura com esta proposta. Ventura *et al.* demonstraram o uso de GCxGC para determinar similaridades entre óleos a partir da comparação do *fingerprinting* obtido e concluíram que só a avaliação dos biomarcadores hidrocarbonetos pode não ser confiável em alguns casos<sup>139</sup>. Recentemente, os autores acrescentaram melhorias na abordagem empregando a técnica de MPCA (do inglês Multiway Principal Components Analysis) em dados de quantificação de cerca de 3500 componentes<sup>140</sup>. Hu *et al.* aplicaram métodos estatísticos aos dados de FT-ICR MS de um conjunto de 40 amostras de petróleo, para uma interpretação abrangente da composição em nível

<sup>136</sup> a) Saab, J.; Mokbel, I.; Razzouk, A. C.; Ainous, N.; Zydowicz, N.; Jose, J. *Energy Fuels* **2005**, 19, 525-531. b) Islas-Flores, C. A.; Buenrostro-Gonzalez, E.; Lira-Galeana, C. *Energy Fuels* **2005**, 19, 2080-2088.

<sup>137</sup> Rodgers, R.P.; Schaub, T.M.; Marshall, A.G. Petroleomics: MS Returns to Its Roots. *Anal. Chem.* **2005**, 77, 20A-27A.

<sup>138</sup> Manly, B. F. J., *Multivariate Statistical Methods: A Primer*, Chapman and Hall/CRC, 3rd ed, **2004**.

<sup>139</sup> Ventura, G.T.; Hall, G.J.; Nelson, R.K.; Mullins, O.C.; Reddy, C.M. *Org. Geochem.* **2010**, 41, 1026-1035.

<sup>140</sup> Ventura, G. T.; Hall, G. J.; Nelson, R. K.; Fryfinger, G. S.; Raghuraman, B.; Pomerantz, A. E.; Mullins, O.C.; Reddy, C.M. *J. Chromatogr. A*, **2011**, 1218, 2584-2592.

molecular. Com o uso de técnicas quimiométricas tais como PCA (do Inglês *Principal Component Analysis*) e HCA (do inglês *Hierarchical Cluster Analysis*) as amostras foram agrupadas de acordo com a composição molecular, facilitando a visualização das diferenças e similaridades entre elas<sup>141</sup>. Klein *et al.* propuseram modelos cinéticos para diversos processos, tais como reforma catalítica, termólise de lignina e resíduo<sup>142</sup>. Um Modelo de predição da curva de distribuição de peso molecular versus ponto de ebulição para destilados médios com desvios médios da ordem de 3,2% foi proposto por Chen *et al.* empregando a técnica de GC-FIMS e atribuindo fatores de resposta para os diferentes tipos de hidrocarbonetos presentes<sup>143</sup>.

---

<sup>141</sup> Hu, M.; Yeo, I.; Park, E.; Kim, Y. H.; Yoo, J.; Kim, E.; No, M.; Koh, J.; Kim, S. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 211–218.

<sup>142</sup> Klein, M. T.; Virk, P. S. *Energy Fuels* **2008**, 22, 2175–2182.

<sup>143</sup> Chen, J.; Mclean, N.; Hager, D. *Energy Fuel* **2011**, 25, 719 -726.



## 4. DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA DE ANÁLISE E ESTUDOS DE PRECISÃO

A altíssima resolução e exatidão alcançadas empregando a técnica FT-ICR MS em associação a técnicas de ionização brandas tais como ESI<sup>144,145</sup> possibilita a análise da fração polar do petróleo, que apesar de corresponder a menos do que 5 % do petróleo, fornece dados relevantes para o conhecimento da sua composição de modo rápido e sem envolver etapas trabalhosas de preparo de amostra<sup>146</sup>. No entanto, uma questão pouco respondida em trabalhos publicados nos estudos de petroleômica é a confiabilidade ou precisão da técnica, uma vez que a intensidade relativa dos íons é utilizada para comparar amostras e para prever propriedades físicas, químicas e geoquímicas do petróleo<sup>147</sup>. Estudos para avaliar a repetibilidade de análises de ESI FT-ICR MS foram reportados por Sunghwan *et al.*<sup>148</sup>. Entretanto, a avaliação foi restrita à utilização do sistema automatizado baseado em *chip* de micro-ESI (Advion Nanomate, NY, USA).

A precisão e a exatidão determinam o erro de uma medida individual e estabelecem os critérios mais importantes para o julgamento de um procedimento analítico através dos resultados obtidos. A precisão descreve o erro aleatório da medida, *bias* ou tendência descreve o erro sistemático e a exatidão, que traduz o quão próximo o valor de uma única medida ou da média se encontra do valor verdadeiro, incorpora os dois tipos de erro<sup>149,150</sup>. No estabelecimento de um método analítico, a busca por valores adequados para estes parâmetros constituem o objetivo das etapas de otimização das condições de análises.

Respostas para perguntas tais como quais são os indicadores de qualidade para este método e quais os parâmetros que afetam a sua precisão, devem ser buscadas no desenvolvimento da metodologia.

---

<sup>144</sup> Fenn, J. B.; Mann, M.; Meng, C. K.; Wong, S. F.; Whitehouse, C. M. *Science* **1989**, 246, 64-71.

<sup>145</sup> Marshal Alan. *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, 331-356.

<sup>146</sup> Corilo Y. E, Vaz B. G.; Simas, R. C.; Nascimento, H. D. L.; Klitzke, C. F.; Pereira, R. C. L.; Bastos, W. L.; Santos Neto, E. V.; Rodgers, R. P.; Eberlin, M. N. *Anal Chem* **2010**, 82, 3990-3996.

<sup>147</sup> Manhoi Hur, I. Y.; Eunlyoung, K.; Myoung-han, N.; Jaesuk Koh, Y. J. C.; Lee, J. W.; Kim, S. *Energy Fuels*, **2012**, 24, 5524-5532.

<sup>148</sup> Sunghwan, K.; Rodgers, R.P.; Blakney, G.T.; Hendrickson, C.L.; Marshall, A. G.. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **2009**, 20, 263-268.

<sup>149</sup> Miller, J. C.; Miller, J. N. *Statistics for Analytical Chemistry*, 4th ed Ellis Horwood **1998**.

<sup>150</sup> ISO 3 534 Statistics — Vocabulary and symbols — Parts 1, 2 and 3. **1999**.

Sendo assim, a obtenção e a interpretação de um espectro de massas obtido por ESI FT-ICR MS, em uma matriz tão complexa como o petróleo, é um grande desafio para o químico analítico.

O espectro de massas obtido na resolução necessária para separar todos os componentes do petróleo apresenta milhares de íons, sendo muitos deles associados a uma única massa nominal, o que dificulta a sua detecção, análise e interpretação<sup>151,152</sup>. Diferenças significativas na eficiência de ionização dos compostos são observadas e algumas vezes esta é afetada pela presença de outras espécies, o que dificulta a correlação entre as abundâncias relativas observadas para as espécies iônicas com as das espécies neutras precursoras da amostra original. Este fenômeno é conhecido como supressão de sinal e está bem descrito na literatura<sup>153,154,155</sup>.

Outro aspecto a ser considerado diz respeito à exatidão da medida de massa, que para os experimentos de FT-ICR MS é extremamente dependente do número de íons utilizados na aquisição dos dados<sup>156,157,158</sup>. Como a população de íons formados no processo de ionização é variável, o controle do número de íons enviados para o analisador ICR não é uma tarefa simples. No FT-ICR MS, as maiores magnitudes de exatidão são obtidas com pequenas populações de íons, utilizando frequentemente um sinal que corresponde à média de vários *micro-scans*<sup>159,160</sup>.

As fontes de variação nos experimentos de ESI FT-ICR MS incluem interações íon-íon dentro da cela de ICR, ruído de fundo causado por efeitos térmicos, supressão iônica e dessolvatação incompleta da amostra. Melhorias na relação sinal-ruído (SRN do inglês *Signal to Noise Ratio*) de um espectro podem ser alcançadas adquirindo um número maior de *scans*. A magnitude do ruído branco aumenta com  $n^{1/2}$  (onde  $n$  é o número de *scans* adquiridos), enquanto que

---

<sup>151</sup> Teräväinen, M. J.; Pakarinen, J. M. H.; Wickström, K.; Vainiotalo, P. *Energy Fuels*, **2007**, 21, 266-273.

<sup>152</sup> Marshall Alan. *Accounts Chem. Res.*, **2004**, 37, 53-59.

<sup>153</sup> Sterner, J. L.; Johnston, G. R.; Ridge, D. P. *J. Mass. Spectrom.* **2000**, 35, 385-391.

<sup>154</sup> King, R.; Bonfiglio, R.; Fernandez-Metzler, C.; Miller-Stein, C.; Olah, T. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **2000**, 11, 942-950.

<sup>155</sup> Marjo, J.; Teravainen, J. M. H.; Pakarinen, K. W.; Pirjo, V. *Energy Fuels* **2007**, 21, 266-273.

<sup>156</sup> Ruddy, B. M.; Beu, S. C.; Kaiser, N. K.; Hendrickson, C.; Marshall, A. G. *Inter. J. Mass Spectrom.* **2011**, 301, 220-223.

<sup>157</sup> Simin, D.; Maleknia, K. M. *Int. J. Mass. Spectrom.* **2005**, 246, 1-9.

<sup>158</sup> Wang, Y.; Gu M. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 7055-7060.

<sup>159</sup> Masselon, C.; Tolamchev, A.; Anderson, G.; Harkewicz R.; Smith R. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **2002**, 13, 99-106.

<sup>160</sup> Marshal, Alan. *Anal. Chem.* **1979**, 51, 1710-1714.

o sinal aumenta com  $n$  e o valor de SRN total, em princípio, é proporcional a  $n^{1/2}$ . Na prática, o valor SRN resultante é também influenciado por outros tipos de ruídos, incluindo desde pequenas alterações nos parâmetros do instrumento até mudanças na composição da amostra, que podem contribuir para aumentar a variabilidade das intensidades medidas durante o tempo de análise<sup>161,162</sup>. Na etapa de tratamento dos dados, é crucial a utilização de critérios de aceitação. Por exemplo, limiares para área ou para intensidade do sinal devem ser estabelecidos de modo que os ruídos sejam descartados e apenas os picos que excedam estes valores sejam mantidos no espectro.

Diante do exposto acima, surgem os seguintes questionamentos: quão confiáveis são os dados obtidos por ESI FT-ICR MS para comparar amostras na busca de similaridades ou diferenças ou para serem utilizados em modelos de estimação de propriedades ou predição de comportamento físico, químico ou geoquímico do petróleo? Os resultados de análise obtidos para uma mesma amostra, preparada e adquirida por operadores diferentes e em dias diferentes, mostram a mesma distribuição de classes, de DBE e de número de átomos de carbono, fornecendo uma caracterização confiável, repetitiva e reprodutiva?

Para responder a estas perguntas, foi realizado um estudo avaliando a precisão do sistema analítico, incluindo diferentes operadores e laboratórios e empregando ferramentas estatísticas tais como Análise de variância (ANOVA), e testes de hipóteses  $t$ , por exemplo,  $t$  pareado.

## 4.1 Desenvolvimento da Metodologia

Os principais parâmetros de análise a serem considerados na análise empregando a técnica FT-ICR MS são: a voltagem de trapeamento na cela de ICR, a amplitude de pós-excitação dos íons na cela de ICR e a uniformidade na transmissão dos pacotes de íons entre o *trap* e a cela de ICR. Estes parâmetros foram otimizados, definindo assim as condições de análise.

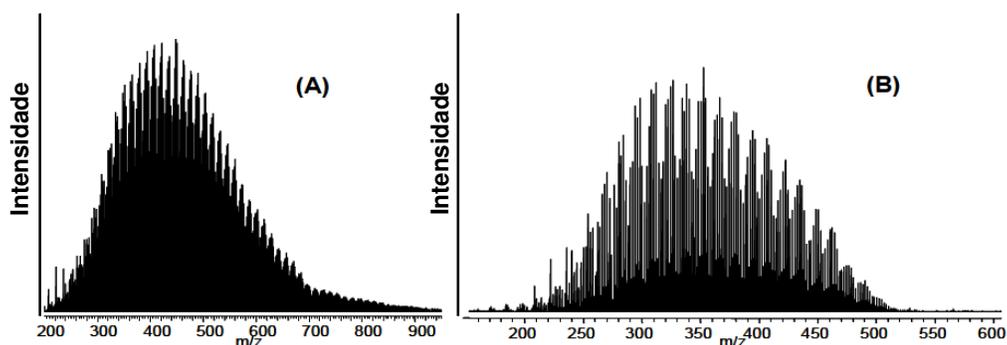
---

<sup>161</sup> Payne, T. G.; Southam, A. D.; Arvanitis, T. N. and Viant, M. R. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* **2009**, 20, 1087–1095.

<sup>162</sup> Koch, B. P.; Dittmar, T.; Witt, M.; Kattner, G. *Anal. Chem.* **2007**, 79, 1758-1763.

Indicadores de qualidade foram então estabelecidos para avaliar o espectro de massas obtido e a adequação do sistema analítico, monitorando assim o método desenvolvido. Os principais indicadores foram: formato do espectro, que deve ser o mais próximo possível de uma Gaussiana e com distribuição similar à obtida no *trap* linear, e o sinal do transiente, que deve apresentar um decaimento suave, indicando que o número de íons na cela de ICR está apropriado.

A **Figura 15** ilustra dois espectros de petróleo obtido no LTQ FT Ultra, que foi o equipamento utilizado neste trabalho e possui um magneto de 7.2 T. Para  $m/z$  400, obteve-se uma resolução de 410.000 e exatidão inferior a 1.0 ppm para as fórmulas atribuídas. Tal desempenho indica que os resultados adquiridos neste equipamento são comparáveis aos resultados obtidos em equipamentos de 9.4 e 12 T<sup>163</sup>.



**Figura 15.** Espectros ESI-FT-ICR MS de amostra de petróleo (A)-ESI (+) (B)-ESI(-).

#### 4.1.1 Condições de análise

Todas as análises realizadas nesta avaliação e demais estudos descritos neste trabalho foram realizadas no equipamento 7.2T LTQ-FT Ultra (Thermo Scientific, Bremen, Alemanha) com fonte ESI nos modos negativo e positivo, infusão direta e resolução 400.000 para  $m/z$  400. Este equipamento é um equipamento híbrido que pode apresentar na sua configuração um *ion trap* linear (IT) e uma cela de *Ion Cyclotron Resonance* (ICR) que une alta sensibilidade do *ion trap* com altíssima resolução do analisador de ICR, cujo princípio está baseado

<sup>163</sup> Corilo Y.E.; Vaz, B. G.; Lalli F.M.; Simas, R. C.; Nascimento, H.D.L.; Klitzke, C. F.; Pereira, R. C. L.; Bastos W. L.; Eberlin, M.N. Presented at the 58<sup>th</sup> ASMS Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics, May 2010. Salt Lake City, UT.

na determinação da  $m/z$  dos íons pela frequência ciclotrônica de íons em um campo magnético fixo. As condições gerais empregadas após seleção dos parâmetros são ilustradas na **Tabela 01**.

**Tabela 01:** Condições de análise ESI FT-ICR MS

<b>Preparo da amostra:</b>	Cerca de 5 mg de amostra foi dissolvida em 10 mL de tolueno. Um volume de 0,5 mL desta solução foi transferido para um <i>vial</i> de 1 mL e diluído com 0,5 mL de metanol contendo 0,2 % de hidróxido de amônia (modo negativo) ou ácido fórmico (modo positivo)	
<b>Equipamento:</b>	LTQ FT Ultra ( ThermoScientific, Bremen, Germany)	
<b>Fonte de Ionização:</b>	<i>Electrospray</i> – modo positivo e negativo	
<b>Condições de ESI</b>		
<b>Parâmetros</b>	<b>Modo negativo</b>	<b>Modo positivo</b>
<i>Spray Voltage</i>	3.10 kV	3.10 Kv
<i>Tube Lens</i>	-39 V	35 V
Voltagem do Capilar	-100 V	120 V
Temperatura do Capilar	275 °C	275 °C

#### 4.1.2 Processamento dos dados

A análise de petróleo empregando ESI FT-ICR MS evidencia a complexidade composicional desta matriz, haja vista a necessidade de identificar milhares de íons. Um fator de complicação adicional está associado ao aumento do número de íons de mesma massa nominal observado com o aumento da massa, resultando em diversas possibilidades de fórmulas moleculares<sup>164</sup>. A atribuição de fórmulas moleculares para os íons presentes nos espectros de massas depende, então, não somente da altíssima exatidão, mas também do tratamento adequado dos dados através de softwares especializados, *PetroMS*<sup>163</sup> e *Composer*® (Sierra Analytics, CA, EUA).

Os resultados foram processados utilizando o software comercial *Composer*®, onde informações diretas sobre distribuição em porcentagem das

<sup>164</sup> Rodgers, R. P.; Blumer, E. N.; Hendrickson, C. L.; Marsahall, A. G. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, **2000**, 835-840.

classes de heteroátomos presentes, número de carbonos, deficiência em hidrogênio expressa como DBE (*double bond equivalents*) e peso molecular médio foram obtidos.

Resumidamente, para o processamento dos dados, o espectro de massas na escala de massas IUPAC (massa atômica do  $^{12}\text{C}$  é exatamente 12Da) é convertido para a escala de massa Kendrick (massa do  $\text{CH}_2 = 14.0000$  Da e não 14.01565 Da). A massa na escala Kendrick é obtida a partir da equação (1) abaixo<sup>165,166</sup>.

$$\text{Massa Kendrick} = \text{Massa IUPAC} \times (14.00000/14.01565) \quad (1)$$

Os membros pertencentes a uma mesma série homóloga, ou seja, compostos que apresentam o mesmo número de heteroátomos e de DBE, mas que diferem com relação ao número de unidades de  $\text{CH}_2$ , possuem defeito de massa Kendrick (KMD do inglês *Kendrick Mass Defect*) idêntico e podem ser facilmente selecionados a partir de uma lista contendo todas as massas observadas utilizando a equação (2).

$$\text{KMD} = (\text{Massa nominal Kendrick} - \text{Massa exata Kendrick}) \quad (2)$$

As séries homólogas são então separadas com base na massa nominal de Kendrick (KNM do inglês *Kendrick Nominal Mass*), par ou ímpar, e nos defeitos de massas obtidos. A massa nominal Kendrick é obtida a partir da aproximação da massa Kendrick ao número inteiro mais próximo<sup>165,167</sup>.

A composição molecular do petróleo assim obtida é então expressa pela fórmula química mostrada a seguir:



onde,  $n$  é o número de carbonos,

$z$  é a deficiência de hidrogênio (DBE) e

$X$  é o heteroátomo (NSO) presente na molécula.

<sup>165</sup> Hughey, C. A.; Hendrickson, C. L.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; Qian, K. N., *Anal Chem*, **2001**, 73, 4676-4681.

<sup>166</sup> Kendrick, E. *Anal. Chem.* **1963**, 35, 2146-2154.

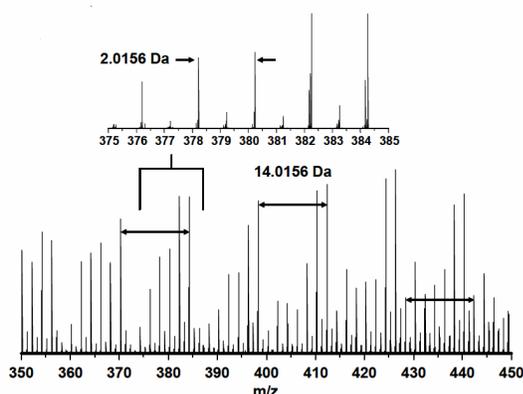
<sup>167</sup> Hsu, C. S.; Qian, K.; Chen, Y. C. *Anal. Chim. Acta* **1992**, 264, 79-89.

O valor de DBE (do inglês *Double Bond Equivalent*) é calculado pela equação (3) abaixo, e quanto mais alto for o valor de DBE, maior a deficiência em hidrogênio do composto:

$$\text{DBE} = [n] - [\text{número de hidrogênios}/2] + [\text{número de heteroátomos}/2] + 1 \quad (3)$$

Por exemplo, o ácido *n*-hexadecanoico tem fórmula molecular  $[\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2]$  e, portanto  $\text{DBE}=1,0$ .

A **Figura 16** apresenta 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  $\text{CH}_2$ ). Estas espécies devem, portanto, ser íons de uma mesma **classe** (mesmo número de heteroátomo  $\text{N}_n$ ,  $\text{S}_s$ ,  $\text{O}_o$ ) e mesmo **tipo** (mesmo número de anéis mais duplas ligações, mas com diferentes números de grupos  $-\text{CH}_2$ ). 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 mesmo **número de carbono**, mas de diferentes **tipos** (diferentes números de anéis mais duplas ligações).

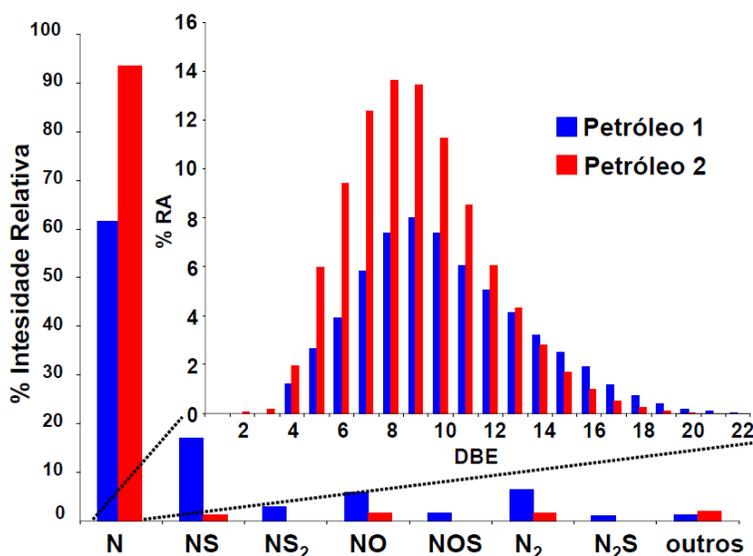


**Figura 16.** Duas expansões de um espectro de ESI(-) FT-ICR MS para análise de petróleo. Na expansão inferior, as séries de sinais estão espaçadas em 14.01565 Da. A expansão superior ilustra os espaçamentos dos sinais em 2.01565 Da<sup>167</sup>.

Estes dois tipos de espaçamentos<sup>90</sup> contribuem para facilitar a alocação dos picos do espectro de massas, pois permitem que uma vez identificados para alguns compostos, o perfil da distribuição possa ser estendido para massas maiores. Isso possibilita uma atribuição confiável para íons cujas massas são elevadas demais para que a atribuição seja baseada apenas na medida da massa de um íon. Desse modo, é possível atribuir, com confiança, fórmulas moleculares para íons de valores de  $m/z$  elevados, pela extrapolação a partir dos primeiros membros de uma série atribuída a partir de íons com valores de  $m/z$  mais baixos.

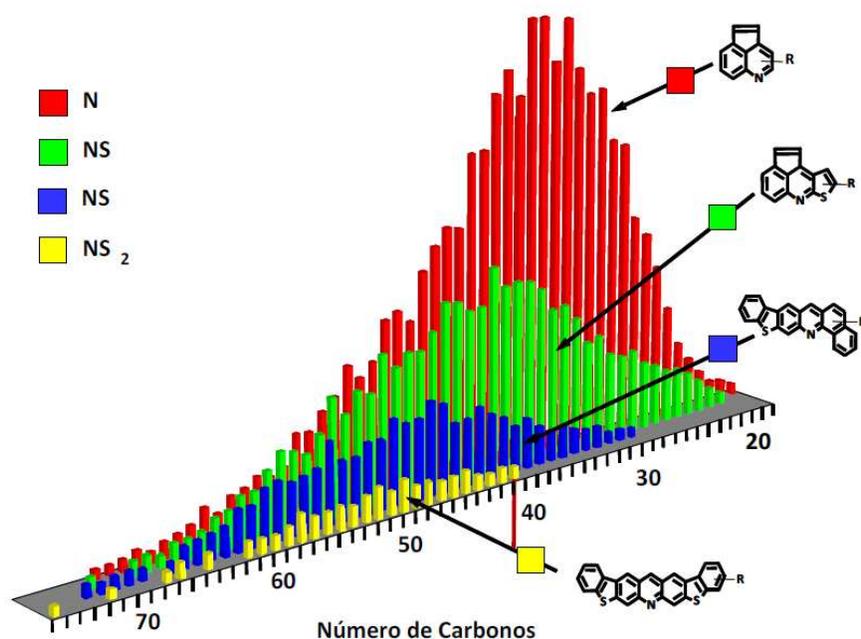
Para cada classe existe uma distribuição de DBE associada e para cada valor de DBE existe uma distribuição de compostos que diferem pela adição de um grupo  $\text{CH}_2$ , disponibilizando assim três níveis de distribuição possíveis para a comparação entre as amostras, a saber: classe, séries e número de átomos de carbono.

Para facilitar a compreensão, normalmente, os inúmeros dados existentes nas tabelas de atribuição são dispostos na forma de histogramas que mostram a percentagem relativa das classes de compostos identificados e também a intensidade relativa das séries de compostos dentro de uma classe, classificados agora em relação ao valor de DBE (**Figura 17**)<sup>100</sup>.



**Figura 17.** Histograma mostrando as classes identificadas em duas diferentes amostras de petróleo. Observa-se também a distribuição dos compostos em relação ao DBE para a classe N.

Histogramas, além de serem úteis para representar a intensidade relativa das classes e das séries de compostos identificados por uma análise de ESI FT-ICR MS, são úteis para representar a intensidade da distribuição de carbonos para uma determinada classe e séries de compostos como ilustrados na **Figura 18**. A atribuição de fórmulas estruturais é apenas uma sugestão das várias possibilidades para uma mesma fórmula molecular<sup>164</sup>.

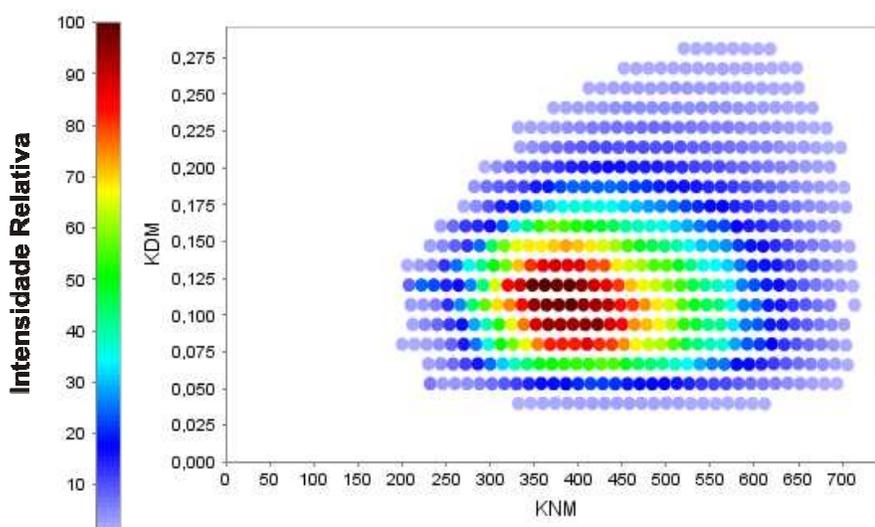


**Figura 18.** Distribuição do número de carbonos para quatro classes de compostos identificados em uma amostra de petróleo por ESI FT-ICR MS<sup>164</sup>.

Outros tipos de gráficos tais como o gráfico de Kendrick<sup>165,166</sup>, o diagrama de Van Krevelen<sup>168</sup> e os diagramas de número de carbono *versus* DBE são também empregados com a finalidade de sumarizar, visualizar e interpretar os dados de petroleômica. Devido à imensa complexidade dos dados, a utilização de gráficos e diagramas facilita assim a visualização e permite, por um modo simples, analisar e destacar as diferenças e similaridades existentes entre amostras de petróleo.

<sup>168</sup> a) van Krevelen, D. W. *Fuel* **1950**, 29, 269-284. b) Kim, S.; Kramer, R. W.; Hatcher, P. G. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 5336-5344.

No gráfico de Kendrick, compostos de uma mesma série homóloga (compostos contendo mesmo número de heteroátomos e valor de DBE, mas com diferentes números de unidades de CH<sub>2</sub>) terão o mesmo defeito de massa de Kendrick e, como ilustrado na **Figura 19** ficarão todos agrupados em uma mesma linha. O defeito de Kendrick para dois átomos de H é de 0.01340 Da. Portanto, as espécies 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 valor de DBE, mais alta será a posição da linha no eixo das ordenadas.

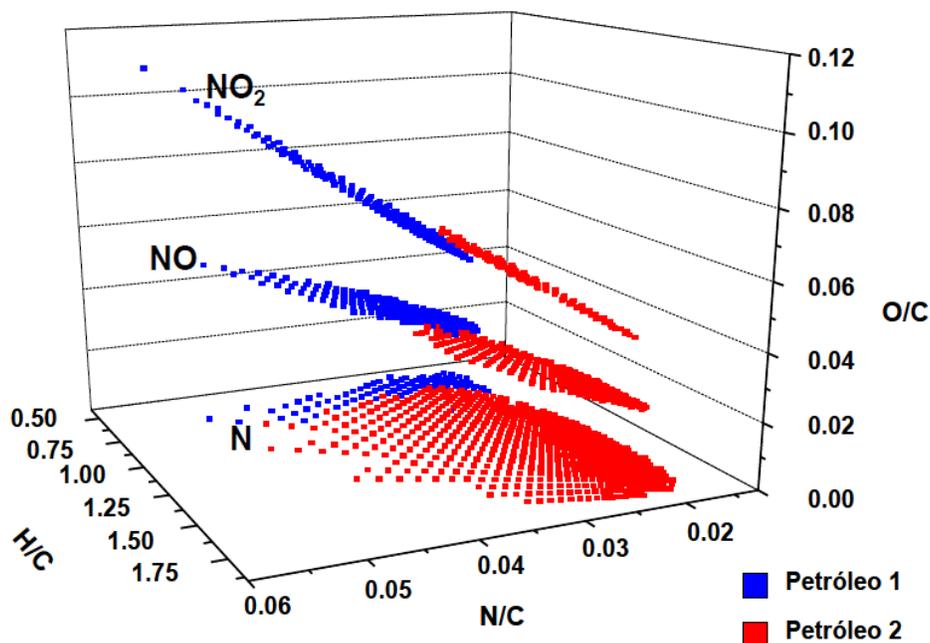


**Figura 19.** Gráfico de Kendrick para classe N dos constituintes polares obtidos a partir dos dados de ESI(+) FT-ICR MS de uma amostra de petróleo<sup>146</sup>.

Nos diagramas de Van Krevelen<sup>169</sup>, 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 20**). A razão H/C separa compostos de acordo com o grau de deficiência de hidrogênio (DBE) dos mesmos. Já a razão O/C ou N/C separa os mesmos em relação ao conteúdo de O ou N. Este gráfico fornece, portanto, uma comparação visual das classes em função do

<sup>169</sup> Kim, S.; Kramer, R. W.; Hatcher, P. G. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 5336–5344.

tipo de heteroátomos e do DBE, e é um gráfico clássico utilizado pelos geoquímicos na comparação de petróleos.



**Figura 20.** Comparação entre duas amostras de petróleo por ESI(+). Relação H/C, N/C e O/C para as classes N, NO e NO<sub>2</sub><sup>169</sup>.

Os diagramas de número de carbono *versus* DBE<sup>164</sup> mostram como varia o grau de alquilação dos componentes associados a diferentes valores de DBE. Este gráfico é útil para comparação de amostras de petróleo, visto que, por uma simples análise visual, é possível identificar diferenças tanto em termos de DBE quanto do grau de alquilação dos componentes de uma determinada classe.

Nas discussões e nos gráficos apresentados neste trabalho, os valores de DBE correspondem aos das moléculas neutras e não aos dos íons, de modo a facilitar o entendimento dos tipos de compostos presentes nas amostras analisadas. Da mesma forma, por uma questão de conveniência, quando necessário, as fórmulas moleculares serão abreviadas de acordo com o tipo, DBE e classe. Por exemplo, o carbazol cuja fórmula é C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N será expresso como 9N.

## 4.2 Estudos de precisão

O estudo de avaliação da precisão do sistema analítico foi realizado focando os seguintes aspectos:

- **Precisão do sistema analítico:** a repetibilidade e precisão intermediária foram avaliadas através da análise de duas amostras típicas de petróleo em dias diferentes e por diferentes operadores. Variações devidas às amostras e aos operadores foram avaliadas utilizando três amostras e dois operadores. A avaliação dos resultados foi feita usando-se ANOVA (análise de variância)<sup>170</sup>;

- **Comparação interlaboratorial:** a reprodutibilidade do método foi avaliada pela análise de amostras representativas de petróleo em laboratórios diferentes e avaliando-se os resultados através do teste estatístico t pareado<sup>171,172</sup>, onde a hipótese nula levantada é de que não há diferença entre os pares. Foram analisadas oito amostras para o modo negativo e dez para o modo positivo.

### 4.2.1 Precisão do sistema analítico

Após o desenvolvimento do método onde foram alcançados os critérios de aceitação estabelecidos para os indicadores de qualidade determinados, foi realizado então o estudo da precisão da metodologia. Os resultados estatísticos obtidos para a precisão intermediária utilizando-se as amostras 04 e 27 analisadas em quatro dias diferentes para os modos positivo e negativo são mostrados na **Tabela 02**. Na análise por ESI(+), os maiores coeficientes de variação (CV) encontrados foram 15,6% (amostra 04) e 17,8% (amostra 27) para a classe N2 e os menores 5,3% (amostra 04) e 3,6% (amostra 27) para a classe N. Os coeficientes de variação observados na análise por ESI(-) foram menores do que os observados para o modo positivo, sendo os mais altos 6,6% (amostra 04) para

---

<sup>170</sup> ISO 5725-2 Accuracy (correctness and precision) of measurement methods and results. Part 2. Basic method for determining repeatability and reproducibility of standard measurement method.

<sup>171</sup> Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry James N Miller and Jane C Miller, 5ª edition, Pearson Prentice Hall, 2005.

<sup>172</sup> Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical. A survey of Statistical and Mathematical Techniques - Procedures Desire L. Massart, Auke Dijkstra, Leonard Kaufman Elsevier Scientific Publishing Company, 1978.

a classe NO2 e 4,9% (amostra 27) para a classe NO, e os mais baixos 1,9% (amostra 04) na classe NO e 1,9 % (amostra 27) na classe O2.

**Tabela 02:** Resultados do estudo de precisão das classes ESI(+) e ESI(-)

n = 8		CLASSES MODO POSITIVO				CLASSES MODO NEGATIVO				
Amostra	Valor (%)	N	N2	NO	NOS	N	NO	NO2	O	O2
04	Repetibilidade	10,2	7,8	2,8	8,0	7,5	1,4	2,8	2,4	2,6
	Reprodutibilidade	15,5	5,9	6,0	12,9	10,5	2,8	6,0	8,2	4,4
	CV	<b>5,3</b>	<b>15,6</b>	6,6	12,0	2,2	<b>1,9</b>	<b>6,6</b>	4,5	3,5
	MÉDIA	57,6	15,0	12,7	19,9	23,7	22,2	12,7	16,2	22,1
27	Repetibilidade	8,3	6,8	3,2		4,6	2,6		1,6	1,6
	Reprodutibilidade	9,0	10,4	2,9	ND*	7,2	2,9	ND*	7,4	1,6
	CV	<b>3,6</b>	<b>17,8</b>	4,9		4,2	<b>4,9</b>		2,2	<b>1,9</b>
	MÉDIA	68,3	11,3	19,4		32,8	16,1		21,6	25,3

(\*) Não detectado

Os resultados individuais utilizados para o tratamento estatístico dos dados de análise do modo positivo estão apresentados na **Tabela 03**, enquanto que para o modo negativo na **Tabela 04**.

**Tabela 03:** Resultados individuais obtidos em quatro dias diferentes por ESI(+)

Amostra	N (%)	N2 (%)	NO (%)	NOS (%)
04_A1	57,70	12,40	11,00	22,60
04_A2	65,90	17,70	12,00	18,40
04_B3	57,90	16,30	12,40	17,60
04_B4	56,20	15,20	13,10	16,00
04_C5	57,10	14,90	10,50	15,20
04_C6	56,10	13,80	12,30	20,20
04_D7	54,20	12,90	14,60	24,80
04_D8	56,00	16,50	15,50	24,20
27_A1	69,80	10,10	20,20	ND*
27_A2	71,40	9,00	19,60	
27_B3	68,20	10,70	20,00	ND*
27_B4	66,20	8,40	18,30	
27_C5	70,00	10,70	19,30	ND*
27_C6	68,70	10,90	20,40	
27_D7	69,30	12,80	17,90	ND*
27_D8	62,90	17,90	19,60	

(\*) não detectado

**Tabela 04:** Resultados individuais obtidos em quatro dias diferentes por ESI(-)

Amostra	N (%)	NO (%)	NO2 (%)	O (%)	O2 (%)	OS3 (%)
04_A1	26,40	22,40	11,00	18,20	22,10	ND*
04_A2	26,30	22,50	12,00	18,00	22,00	
04_B3	26,10	22,40	12,40	15,70	23,40	ND*
04_B4	20,10	21,60	13,10	14,00	22,10	
04_C5	26,30	23,10	10,50	18,60	21,60	ND*
04_C6	24,30	22,30	12,30	18,10	20,20	
04_D7	20,30	21,30	14,60	13,00	23,20	ND*
04_D8	20,10	21,60	15,50	14,00	22,10	
27_A1	35,70	16,40	3,60	22,70	25,10	4,70
27_A2	35,00	16,60	12,00	22,00	25,60	1,00
27_B3	35,00	16,60	5,00	22,80	25,60	2,00
27_B4	31,50	16,80	3,00	22,90	24,60	5,00
27_C5	31,40	17,20	8,00	23,30	24,60	3,00
27_C6	31,10	15,00	2,00	22,30	25,30	2,00
27_D7	30,60	15,30	2,00	18,60	25,60	1,00
27_D8	32,10	15,10	6,00	18,00	25,80	5,00

(\*) não detectado

A contribuição de diferentes operadores e a possível interação entre os operadores e as amostras foram avaliadas utilizando ANOVA de dois fatores com replicação para as classes detectadas nos modos positivo (**Tabela 05**) e negativo (**Tabela 06** e **Tabela 07**). Foram analisadas três amostras (A, B e C) por dois operadores diferentes em triplicata, e os dados obtidos foram comparados com os valores críticos tabelados.

**Tabela 05:** Análise de variância (ANOVA) ESI(+) Classes N, NO e N2

Fonte	CLASSE N				CLASSE NO				CLASSE N2				F crítico
	SQ <sup>1</sup>	DF <sup>2</sup>	MQ <sup>3</sup>	F	SQ	DF	MQ	F	SQ	DF	MQ	F	
<b>Amostra</b>	237,52	2	118,76	<b>36,34</b>	70,95	2	35,47	<b>8,169</b>	69,42	2	34,71	<b>25,64</b>	<b>3,885</b>
<b>Entre</b>	2,275	1	2,275	0,6964	39,60	1	39,60	9,111	16,05	1	16,05	11,86	<b>4,747</b>
<b>Interações</b>	21,87	2	10,93	3,347	3,763	2	1,881	1,432	15,86	2	7,933	<b>5,862</b>	<b>3,885</b>
<b>Dentro</b>	39,20	12	3,267		52,11	12	4,342		16,24	12	1,356		
<b>Varição total</b>	300,87	17				17			177,5	17			

(1)- soma dos quadrados (2)- graus de liberdade (3)-Média quadrática

Os resultados apresentados na **tabela 05** mostram que a variabilidade no modo positivo é devida às diferenças entre as amostras, uma vez que os valores de  $F_{\text{calculado}}$  para as classes N (36,3496), NO (8,1692465) e N2 (25,648194) foram maiores do que o  $F_{\text{crítico}}$  (3,8852938) como era esperado, já que as amostras são realmente distintas. Em classes de menor abundância, caso das classes N2 e NO, diferenças devidas às interações entre a amostra e/ou operadores (entre) são observadas ( $F_{\text{calculado}}$  maior do que o  $F_{\text{crítico}}$ ).

Os resultados da análise no modo negativo (**Tabela 06** e **Tabela 07**) evidenciam apenas variações devidas às diferenças entre as amostras, mostrando que a análise no modo negativo pode ser mais discriminatória e, portanto, melhor para comparar amostras. Classes minoritárias como a O3S podem levar a diferenças entre operadores e mesmo para o mesmo operador.

**Tabela 06:** Análise de variância (ANOVA) ESI(-) Classes N, NO e NO2

Fonte	CLASSE N				CLASSE NO				CLASSE NO2				F crítico
	SQ <sup>1</sup>	DF <sup>2</sup>	MQ <sup>3</sup>	F	SQ	DF	MQ	F	SQ	DF	MQ	F	
<b>Amostra</b>	2103,9	2	1051,9	24,82	387,8	2	193,8	151,5	84,73	2	42,36	4,011	<b>3,885</b>
<b>Entre</b>	107,55	1	107,55	2,537	0,4355	1	1,4355	0,3404	4,013	1	4,013	0,3800	<b>4,747</b>
<b>Interações</b>	39,94	2	19,97	0,4713	4,301	2	2,150	1,680	0,1944	2	0,0972	0,00921	<b>3,885</b>
<b>Dentro</b>	508,5	12	42,37		15,35	12	1,279		126,7	12	10,56		
<b>Varição total</b>	2759,9	17			407,8	17			215,6	17			

(1)- soma dos quadrados (2)- graus de liberdade (3)-Média quadrática

**Tabela 07:** Análise de variância (ANOVA) ESI(-) Classes O, O2 e O3S

Fonte	CLASSE O				CLASSE O2				CLASSE O3S				F crítico
	SQ <sup>1</sup>	DF <sup>2</sup>	MQ <sup>3</sup>	F	SQ	DF	MQ	F	SQ	DF	MQ	F	
Amostra	1054,0	2	527,0	<b>112,7</b>	7357,7	2	36,78	<b>52,73</b>	4,663	2	2,331	0,891	<b>3,885</b>
Colunas	17,40	1	17,40	3,724	237,6	1	237,6	34,06	3,125	1	3,125	1,203	<b>4,747</b>
Interações	8,943	2	4,471	0,9588	64,11	2	32,05	0,4595	4,663	2	2,331	0,891	<b>3,885</b>
Dentro	56,08	12	4,673		837,1	12	69,75		31,15	12	2,596		
Varição total	1136,4	17			8496,6	17			43,60	17			

(1)- soma dos quadrados (2)- graus de liberdade (3)-Média quadrática

Os resultados individuais utilizados no cálculo da ANOVA estão mostrados na **Tabela 08** para o modo positivo e na **Tabela 09** para o modo negativo.

**Tabela 08:** Resultados da análise de três amostras por dois operadores por ESI(+)

Amostra	Operador	N (%)	NO (%)	N2 (%)
A	1	91,6	3,2	3,6
		90,2	5,4	1,6
		90,5	2,1	3,0
	2	92,5	1,6	5,9
		91,6	2,0	5,5
		91,8	1,7	6,5
<b>Média</b>		<b>91,4</b>	<b>2,7</b>	<b>4,4</b>
B	1	83,6	7,9	3,9
		84,3	4,1	6,3
		82,4	7,9	3,9
	2	87,4	2,8	5,8
		83,7	3,7	9,5
		88,6	1,3	8,4
<b>Média</b>		<b>85,0</b>	<b>4,6</b>	<b>6,3</b>
C	1	85,8	7,8	2,2
		81,4	10,6	1,7
		84,5	8,7	1,8
	2	84,1	7,4	1,2
		81,9	8,9	0,0
		79,1	1,6	2,2
<b>Média</b>		<b>82,8</b>	<b>7,5</b>	<b>1,5</b>

**Tabela 09:** Resultados da análise de três amostras por dois operadores por ESI(-)

Amostra	Operador	N (%)	NO (%)	NO2 (%)	O (%)	O2 (%)	O3S (%)
A	1	21,2		14,1		64,7	
		29,3	ND*	5,8	ND*	64,9	ND*
		27,5		4,8		67,7	
	2	14,7		10,6		74,6	
		18,4	ND*	7,1	ND*	74,5	ND*
		32,3		4,0		63,7	
<b>MÉDIA</b>		23,9	ND*	7,7	ND*	68,4	ND*
B	1	45,5	4,2	7,2	7,1	36,0	
		56,1	5,2	4,6	10,1	24,1	ND*
		45,3	4,0	7,1	7,0	36,6	
	2	44,1	5,0	8,4	5,7	36,8	0,0
		29,2	0,0	0,0	0,0	64,0	6,8
		47,1	3,5	7,0	8,8	33,6	0,0
<b>MÉDIA</b>		44,6	3,7	5,7	6,5	38,5	1,1
C	1	49,6	11,6	2,9	19,8	16,1	
		52,1	10,3	2,5	21,3	13,8	ND*
		46,5	10,5	3,0	18,3	21,6	
	2	51,6	11,7	2,5	18,9	15,3	0,0
		44,8	11,8	3,9	16,9	21,9	0,7
		46,9	11,0	0,0	15,6	26,5	0,0
<b>MÉDIA</b>		48,6	11,2	2,5	18,5	19,2	0,1

(\*)- não detectado

#### 4.2.2 Comparação interlaboratorial

Um conjunto de amostras de petróleo possuindo características bem distintas entre elas, foi analisado por ESI(+) e por ESI(-) em dois laboratórios diferentes, utilizando procedimento de análise similar e equipamentos iguais. Os resultados foram analisados utilizando o teste estatístico t pareado onde a hipótese nula levantada é de que as diferenças entre os pares é zero.

O teste t pareado permite comparar os resultados de um conjunto de amostras analisado em dois laboratórios diferentes. Através da comparação dos valores de  $t_{\text{calculado}}$  e  $t_{\text{crítico}}$ , podemos dizer se as diferenças são significativas considerando o nível de confiança de 95%.

Os resultados das análises obtidos em dois laboratórios diferentes para dez amostras no modo positivo são reportados na **Tabela 10** e para oito amostras no

modo negativo são reportados na **Tabela 11**.

**Tabela 10:** Resultados da análise de dez amostras em dois laboratórios por ESI(+)

AMOSTRA	CLASSE N (%)		CLASSE NO (%)		CLASSE N3O2 (%)	
	LAB1	LAB 2	LAB1	LAB 2	LAB1	LAB 2
14	72,7	75,8	7,5	9,8	2,5	
19	91,0	83,2	1,8	11,7	3,3	
20	80,2	83,6	10,0	10,6	0,0	
21	81,3	80,2	7,3	13,5	4,2	
23	81,3	80,2	12,2	16,2	0,0	ND*
24	89,9	82,2	0,0	12,4	4,7	
25	82,2	77,4	11,6	19,9	4,0	
27	85,7	78,8	7,2	19,2	2,6	
28	66,0	58,2	15,0	21,2	4,2	
29	81,4	89,7	5,1	1,9	0,0	

(\*)- não detectado

**Tabela 11:** Resultados da análise de oito amostras em dois laboratórios por ESI(-)

AMOSTRA	CLASSE N (%)		CLASSE NO (%)		CLASSE O (%)		CLASSE O2 (%)	
	LAB1	LAB2	LAB1	LAB2	LAB1	LAB2	LAB1	LAB2
14	42,2	54,7	11,6	8,4	14,7	21,8	8,2	9,5
19	77,9	83,3	8,9	4,2	13,2	12,5	0,0	0,0
20	52,6	62,1	14,4	8,4	22,1	23,7	7,3	5,8
21	46,2	37,9	3,7	0,0	12,0	10,1	37,0	51,9
23	44,2	42,0	11,0	8,2	11,3	8,0	32,1	41,8
25	40,9	63,0	21,7	10,7	10,3	16,0	22,3	7,7
27	51,6	58,4	11,7	3,9	18,9	21,7	14,3	15,9
28	29,2	26,6	11,6	5,1	21,4	21,7	28,4	39,9

Os resultados do teste t pareado para o modo positivo (**Tabela 12**) mostram que o  $t_{\text{calculado}}$  para a classe N é menor do que o  $t_{\text{critico}}$ , a diferença não é significativa no nível de confiança escolhido e a hipótese nula é aceita. O mesmo não é verificado para a classe NO e a hipótese nula é rejeitada.

**Tabela 12:** t pareado para ESI (+) n=10

Resultados	N		NO	
	LAB1	LAB2	LAB1	LAB2
Média (%)	81,24	77,81	7,77	13,64
Variância (%)	55,33	77,37	21,70	33,44
t calculado	1,631		-3,136	
t crítico	2,262		2,262	

Resultados semelhantes são verificados para a comparação entre os laboratórios no modo negativo (**Tabela 13**). À exceção da classe NO, existe boa concordância entre os dados, sendo o t calculado menor do que o t crítico para as demais classes.

**Tabela 13:** t pareado para ESI (-) n=8

Resultados	N		NO		O		O2	
	LAB1	LAB2	LAB1	LAB2	LAB1	LAB2	LAB1	LAB2
Média (%)	48,10	53,5	11,82	6,112	15,48	16,93	18,82	21,56
Variância (%)	197,6	310,9	25,64	11,82	21,82	37,41	174,6	392,7
t calculado	-1,575		5,878		-1,133		-0,83227	
t crítico	2,364		2,364		2,364		2,364	

### 4.3 Conclusões

As condições analíticas para a caracterização de compostos polares (NSO) presentes em amostras de petróleo através da espectrometria de massas utilizando ionização por *electrospray* e ressonância ciclôtrica de íons com transformada de Fourier (ESI FT-ICR MS) foram estabelecidas com êxito.

A precisão das análises por ESI FT-ICR MS foi estudada e os resultados mostraram coeficientes de variação entre 5 e 18% para o modo positivo e entre 2 e 7% para o modo negativo. Estes resultados mostram que o modo negativo apresenta-se como mais adequado para utilização na comparação de amostras, já que consegue distinguir melhor as diferentes classes e ainda provê melhor precisão. A precisão (repetibilidade e reprodutibilidade) mostrou ser influenciada por efeitos de diferença de matriz, considerando especialmente a eficiência de ionização.

Os resultados obtidos pelos dois laboratórios apresentaram boa concordância, mas ainda há espaço para melhorias com o estabelecimento de procedimentos padronizados.

Os estudos de precisão mostraram que, com condições analíticas padronizadas, monitoramento do sistema analítico, e balizados por indicadores de qualidade estabelecidos, tais como perfil do espectro, quantidade de íons na cela ICR, dentre outros, a técnica de ESI FT-ICR MS permite estabelecer correlações retrospectivas e prospectivas entre amostras com confiabilidade.

A tecnologia é promissora e seu custo, embora considerado inicialmente alto, tem como perspectiva prover a médio e longo prazo informações que já a colocam como uma ferramenta de enorme potencial em diversos estudos correlatos a petróleos e seus derivados.

## 5. ESTUDOS DE HIDROPIRÓLISE: GERAÇÃO DE PETRÓLEO

### 5.1 Considerações iniciais

Processos de maturação artificial de matéria orgânica para geração de petróleo em laboratório têm sido exaustivamente estudados na área de exploração de petróleo. O principal objetivo é definir os diferentes mecanismos envolvidos durante a transformação da matéria orgânica sob condições de gradientes geotérmicos, além de possibilitar estudos da composição molecular dos produtos gerados através de diversas técnicas analíticas.

A pirólise pode ser definida como a decomposição da matéria orgânica por aquecimento na ausência de oxigênio. Ela simula, em laboratório, o processo de geração de petróleo que ocorre na natureza e tem por finalidade estudar geoquimicamente a origem do petróleo, pois fornece informações sobre a qualidade da matéria orgânica e seu comportamento cinético<sup>173</sup>. A técnica da pirólise permite o aumento artificial da maturação de uma rocha geradora, fornecendo, desta forma, informações sobre as mudanças composicionais que ocorrem no querogênio, betume e óleo gerado durante o processo de maturação.

A pirólise pode ser realizada de diferentes maneiras, de acordo com o objetivo. Os principais tipos são divididos em dois grandes grupos: Sistemas Abertos (pirólise Rock-Eval e pirólise convencional) e Sistemas Fechados (hidropirólise, tubos de ouro selados e tubos de vidro selados-MSSV).

Neste trabalho será descrita apenas a hidropirólise, por ser o tipo de pirólise utilizado para obtenção das amostras de petróleo e extrato para o estudo de avaliação da composição em função do grau de evolução térmica da matéria orgânica.

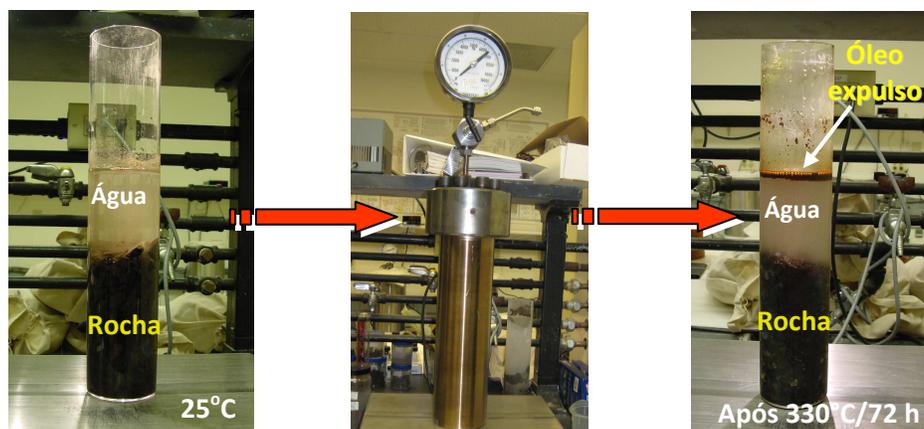
A hidropirólise é um tipo de experimento hidrotérmico no qual as amostras são aquecidas em contato com água no estado líquido. Esse experimento é realizado em condições específicas de massa de rocha potencialmente geradora,

---

<sup>173</sup> Espitalié, J.; Deroo, G.; Marquis, F. *R. Rev. Inst. Fr. Pét.*, **1986**, 41, 1, 73-89.

massa de água adicionada, volume do reator e temperatura de reação, para garantir a fase líquida da água durante o aquecimento <sup>174,175</sup> (**Figura 21**).

Se forem empregadas condições adequadas de tempo e temperatura, um óleo fluido similar em composição ao petróleo natural será gerado e expelido da rocha. O óleo expulso se acumula na superfície da água, onde pode ser quantitativamente coletado no final do experimento, como ilustrado na **Figura 21**.



**Figura 21:** Reator utilizado para os experimentos de hidropirólise.

A presença de água parece ser um fator importante na simulação da geração de petróleo em laboratório. Lewan e Ruble<sup>176,177</sup> estudaram a influência da água em diferentes experimentos de hidropirólise de rochas geradoras. Eles observaram diferenças significativas nos produtos gerados em temperaturas acima de 330°C na presença e na ausência de água no estado líquido. Essas diferenças podem ser explicadas pela água ser uma fonte exógena de hidrogênio, a qual reduz a taxa de decomposição térmica, promove o craqueamento térmico e inibe as reações de ligação cruzada (*cross-linking*).

Para descrever a evolução térmica da matéria orgânica sedimentar, geoquímicos orgânicos desenvolveram diversos parâmetros químicos, óticos e moleculares para definição do grau de evolução térmica da matéria orgânica de uma rocha geradora<sup>178</sup>. Os métodos geoquímicos convencionais incluem

<sup>174</sup>Lewan, M. D. *Geochim. Cosmochim. A.* **1983**, 47, 1471-1479.

<sup>175</sup> Lewan, M. D. Laboratory Simulation of Petroleum Formation. In: Engel, M. H. Macko, S. A. *Organic Geochemistry – Principles and Applications*, New York, **1993**.

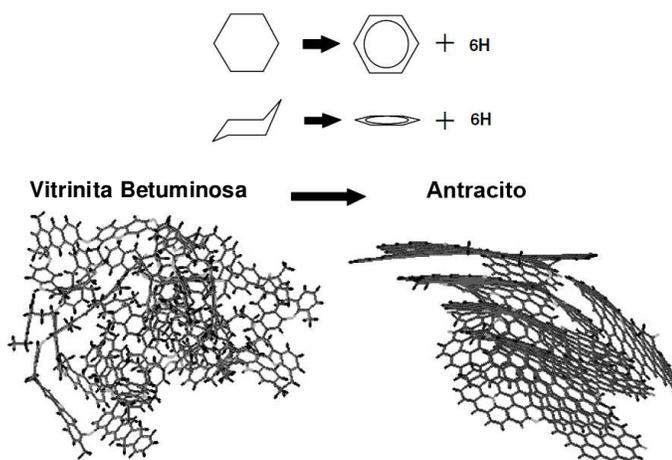
<sup>176</sup>Lewan, M. D.; Ruble, T. E. *Org. Geochem.* **2002**, 33, 1457-1475.

<sup>177</sup> Lewan, M. D., *Geochim. Cosmochim. A.* **1997**, 61, 17, 3691-3723.

<sup>178</sup> Espitalié, J.; Laporte, J. L.; Madec, M.; Marquis, F.; Leplat, P.; Paulet, J.; Boutefeu, A., *Rev. Inst. Fr. Pét.* **1977**, 32, 23-42.

principalmente a pirólise de Rock-Eval<sup>179</sup> e a medida da reflectância da vitrinita (%Ro)<sup>180</sup>.

A reflectância de vitrinita (%Ro)<sup>179</sup>, desenvolvida originalmente para o estudo de carvões, consiste na determinação do poder refletor das partículas de vitrinita (parte do tecido 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 aromáticos<sup>181</sup> por exposição ao aquecimento. Esta conversão é similar à aromatização do ciclohexano ao benzeno (**Figura 22**)<sup>181</sup>.



**Figura 22.** Simples reação de aromatização do ciclohexano ao benzeno (topo). Transformação das estruturas cíclicas da vitrinita em estruturas poliaromáticas durante a evolução térmica<sup>182</sup>.

Existem na literatura muitos trabalhos reportados envolvendo a técnica de hidropirólise com o objetivo principal de avaliar o comportamento dos hidrocarbonetos gerados<sup>183,184,185,186,176,187,188</sup> principalmente para realizar as

<sup>179</sup> Peters, K. E. *AAPG Bulletin*, **1986**, 70, 318–29.

<sup>180</sup> Bostick, N. H.; Alpern, B. *J. Microsc.* **1977**, 109, 41–7.

<sup>181</sup> 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.

<sup>182</sup> Faulon, J. L.; Carlson, G. A.; Hatcher, P. G. *Energy Fuels*, **1993**, 7, 1062–72.

<sup>183</sup> Li, R.; Jin, K.; Lehmann, D. J. *Int. J. Coal Geol.* **2008**, 73, 1, 88-97.

<sup>184</sup> Wei, Z.; Moldowan, J. M.; Zhang, S.; Hill, R.; Jarvie, D. M.; Wang, H.; Song, F.; Fago, F. *Org. Geochem.* **2007**, 38, 2, 227-249.

tradicionais correlações óleo-rocha geradora utilizando biomarcadores, hidrocarbonetos apolares<sup>189,190</sup>. No entanto, no que tange ao estudo dos compostos polares gerados artificialmente, o número de estudos é drasticamente reduzido<sup>191</sup>. A distribuição de carbazóis foi correlacionada pela primeira vez em 1998 com a evolução térmica por Clegg *et al.*<sup>192</sup>, que comparou a composição e concentração de metil carbazóis 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 *et al.*<sup>193</sup> utilizaram a técnica de ESI FT-ICR MS para avaliar o comportamento de compostos ácidos e neutros contendo heteroátomos frente a uma tendência de evolução térmica. Eles observaram diferenças nas distribuições das classes destes compostos com relação à distribuição de DBE e do número de carbonos. O aumento da maturação refletiu-se 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 carbonos destes compostos, o que corrobora com a mesma tendência observada para os hidrocarbonetos saturados. Entretanto, esses estudos contemplaram a análise de três amostras de petróleo com distintos graus de evolução térmica e a técnica não foi aplicada em estudos de geração artificial de petróleo.

A carência de trabalhos publicados desta natureza torna a relevância deste estudo ainda maior, uma vez que proporciona uma abordagem completamente inovadora dos óleos gerados artificialmente por hidropirólise.

---

<sup>185</sup> Lewan, M. D.; Kotarba, M. J.; Curtis, J.B.; Wieclaw, D.; Kosakowisiki, P. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, **2006**, 70, 13, 3351-3368.

<sup>186</sup> Curtis, J. B.; Kotarba, M. J.; Lewan, M. D.; Wiedaw, D. *Org. Geochem.* **2004**, 35, 11–12, 1573-1596.

<sup>187</sup> Koopmans, M. P.; Carson, F.C.; Sinninghe Damsté, J.; Lewan, M. D. *Org. Geochem.* **1998**, 29, 1395-1402.

<sup>188</sup> Knauss, K. G.; Copenhaver, S. A.; Braun, R. L.; Bunham, A. K. *Org. Geochem.*, **1997**, 27, 477-496.

<sup>189</sup> Tissot, B. P.; Welte, D. H. *Petroleum Formation and Occurrence*. **1984**, 2a. ed. Berlin, Springer-Verlag.

<sup>190</sup> Peters, K. E.; Moldowan, J. M. *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. **1993**, New Jersey, Prentice-Hall Inc.

<sup>191</sup> Simoneit, B. R. T.; Ishiwata, R. *Org. Geochem.* **1996**, 24, 377-388.

<sup>192</sup> Clegg, H., Horsfield, B., Wilkes, H., Sinninghe Damsté, J., Koopmans M.P., Effect of artificial maturation on carbazole distributions, as revealed by the hydrous pyrolysis of an organic-sulphur-rich source rock (Ghareb Formation, Jordan), *Organic Geochemistry*, **1998**, 29, 8, 1953-1960

<sup>193</sup> 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. *Organic Geochemistry* **2004**, 35, 863.

## 5.2 Amostras

Visando estudar as alterações na composição dos compostos polares que ocorrem durante o processo de hidropirólise, foram analisados os produtos (óleo e extrato) provenientes de ensaios realizados em rochas contendo querogênios dos tipos I e III.

Para a realização dos experimentos relativos ao querogênio tipo I<sup>194</sup>, foi utilizada uma amostra de rocha potencialmente geradora enriquecida em matéria orgânica de idade Oligocênica, proveniente da Bacia de Taubaté (Formação Tremembé), coletada na mineradora Santa Fé, São Paulo. Os óleos e extratos foram obtidos em diferentes experimentos variando a temperatura (**T**) e o tempo de hidropirólise (**t**), conforme listados a seguir:

**Exp 1:** fixando **t**=72h e variando **T** (300,310,320,340,350,355,360)°C

**Exp 2:** fixando **T**= 300°C e variando **t** (72,96,120,140) h

**Exp 3:** fixando **T**= 320°C e variando **t** (36,72,96) h

**Exp 4:** fixando **T**= 340°C e variando **t** (36,48,72,108) h

**Exp 5:** fixando **T**= 360°C e variando **t** (18,36,72,96) h

Já para a amostra de querogênio tipo III, foram realizados experimentos de hidropirólise com o folhelho proveniente da Formação Mamu que representa a seção do Cretáceo Superior (Maastrichtiano) da Bacia *Benin Flank* (Nigéria). Neste caso, foram analisados nove extratos obtidos nos experimentos de hidropirólise mantendo **T**= 340°C e tempos de pirólise (**t**) de 1 a 200 horas. A **Tabela 14** apresenta os resultados de reflectância de vitrinita das amostras.

---

<sup>194</sup> Binotto, R.; Rondón, N. D. F.; Lewan, M. D.; Santos Neto, E. V.; Mendonça Filho, J. G.; Spigolon, A. L. D. Insights on biomarker parameters of the Tremembé Formation (Type I kerogen), Brazil, based on hydrous pyrolysis experiments, 27<sup>th</sup> Annual Meeting of The Society for Organic Petrology (TSOP), Denver, Colorado, USA, 2010.

**Tabela 14:** Resultados de Reflectância de vitrinita da rocha do querogênio Tipo III  
Temperatura de hidropirólise de 340°C

Tempo de hidropirólise (h)	VR%
original	0,31
1	0,59
2,5	0,68
5	0,68
10	0,66
20	0,87
50	1,04
100	1,01
200	1,26

Os extratos dos experimentos com os querogênios dos tipos I e III foram obtidos a partir da extração com diclorometano da rocha residual pulverizada até o tamanho de 0,177 mm (80 mesh) após cada experimento de hidropirólise, utilizando Extração Acelerada por Solvente (*Accelerated Solvent Extraction (ASE®)* - Dionex). Neste tipo de extração, a amostra é embebida em solvente e aquecida sob pressão por diversos ciclos. A solução obtida é submetida à evaporação para retirada do solvente e obtenção do extrato.

## 5.3 Resultados e Discussão

### 5.3.1 Querogênio tipo I

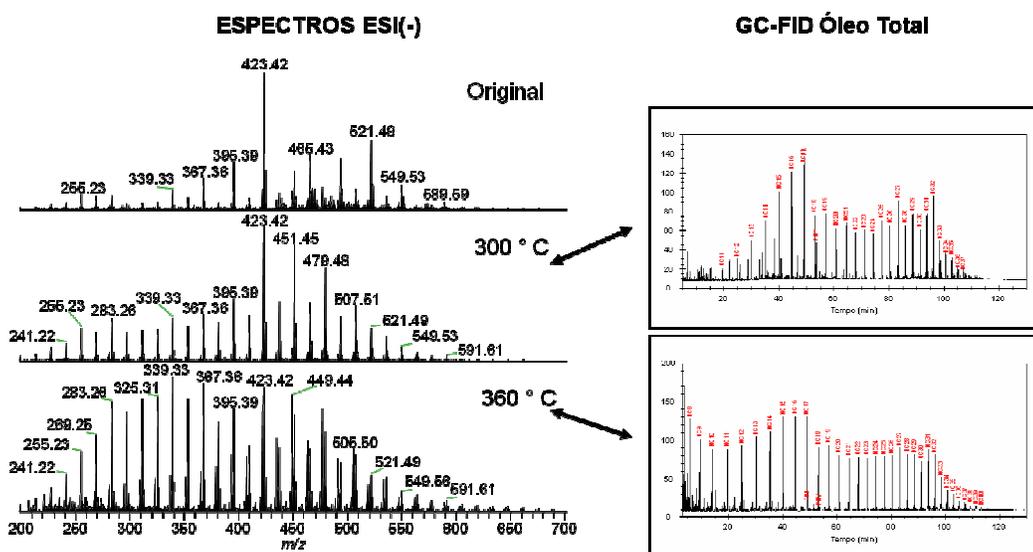
Os espectros de ESI(-) FT-ICR MS obtidos para os óleos gerados no **Exp1** em diferentes temperaturas quando comparados ao extrato original da rocha são mostrados na **Figura 23**. Nota-se claramente um aumento relativo dos compostos com menor peso molecular. Este aumento é explicado considerando o conjunto de reações químicas<sup>195,196,197,198</sup> que ocorrem durante a evolução térmica do petróleo

<sup>195</sup> Price L. C. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **1993**, 57, 3261–3280.

<sup>196</sup> Seewald, J. W. *Nature* **1994**, 370, 285–287

<sup>197</sup> Behar, R.; Vandenbroucke, M.; Tang, Y.; Marquis, F.; Espitalie, J. *Org. Geochem.* **1997**, 26, 321–339

como: descarboxilação (eliminação de CO<sub>2</sub>), desaminação (perda de amônia e nitrogênio), desidratação (eliminação de água), dessulfurização (perda de enxofre e H<sub>2</sub>S), desmetilação (perda de metano) e quebra de ligação C-C. Todas estas reações contribuem simultaneamente para a diminuição da abundância dos compostos polares e para a formação de hidrocarbonetos leves, os quais são os principais produtos deste conjunto de reações.

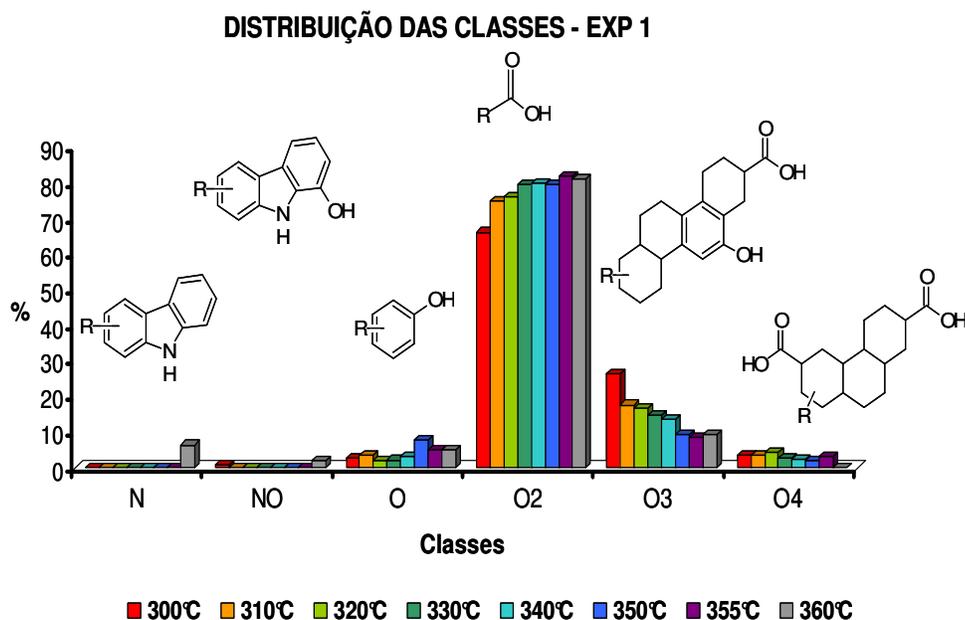


**Figura 23.** Espectros de ESI(-) FT-ICR MS para amostras de extrato original e dos óleos gerados nas temperaturas de 300 e 360°C (**Exp 1**)

Além das alterações verificadas na distribuição de peso molecular, a distribuição das classes nos óleos obtidos nas diferentes temperaturas de hidropirólise também se alterou, conforme mostrado na **Figura 24** (dados na **Tabela 15**). Verifica-se uma tendência ao aumento relativo das classes **O2** e **O** e uma diminuição das classes **O3** e **O4** com o aumento da temperatura de hidropirólise. As alterações observadas para as classes contendo oxigênio representam o resultado de diversas reações que são favorecidas pela quebra de ligações fracas do tipo C-O e ocorrem simultaneamente, como por exemplo, reações de desidratação ou descarboxilação<sup>198</sup>.

<sup>198</sup> 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 *Geochimica and Cosmochimica Acta* **2009**, 73, 594–695.

O aparecimento da classe **N** nos óleos a temperaturas mais elevadas deve ser melhor investigado e pode estar associado tanto à redução da supressão iônica resultante da diminuição da concentração dos compostos contendo oxigênio, quanto ao processo genético propriamente dito.



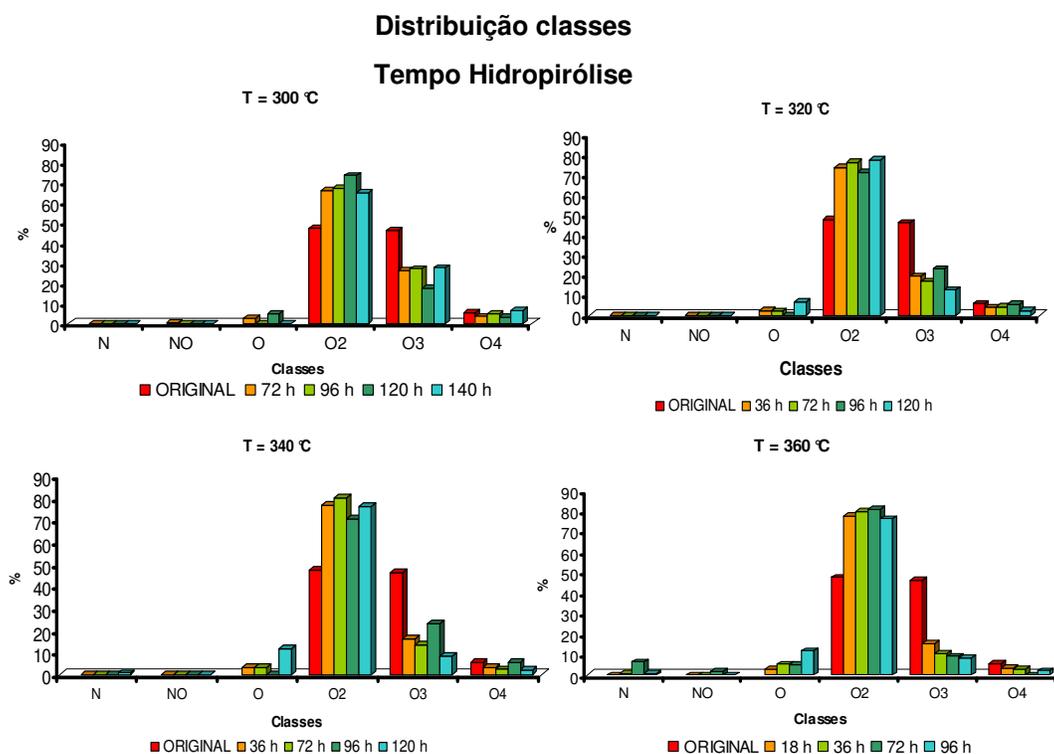
**Figura 24.** Distribuição das classes para os óleos do **Exp1**

**Tabela 15:** Distribuição das classes (%) para os óleos do **Exp1**

	DISTRIBUIÇÃO DAS CLASSES (%)							
	72	72	72	72	72	72	72	72
Tempo (h)	72	72	72	72	72	72	72	72
Temperatura (°C)	300	310	320	330	340	350	355	360
<b>NO</b>	0,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	2,06
<b>O</b>	2,66	3,45	2,08	2,21	3,15	7,81	5,23	5,27
<b>O2</b>	66,42	75,13	76,42	79,97	80,29	79,91	82,16	81,26
<b>O3</b>	26,36	17,75	16,92	14,8	13,78	9,37	8,57	9,22
<b>O4</b>	3,56	3,48	4,33	2,76	2,54	1,97	3,13	0,00
<b>N</b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	6,46

Comportamento semelhante ao descrito anteriormente para a distribuição das classes no **Exp1** (t fixo e T variável) foi também observado nos demais experimentos fixando a temperatura e variando o tempo de pirólise (**Exps 2, 3, 4 e**

5). Na **Figura 25** estão apresentados os resultados obtidos nas temperaturas de 300, 320, 340 e 360°C.



**Figura 25.** Distribuição das classes ESI(-)FT-ICR-MS para o extrato original e óleos gerados nas temperaturas de 300, 320, 340 e 360°C.

Em consequência do aumento da temperatura e da capacidade catalítica dos constituintes inorgânicos presentes nos sedimentos em uma rocha geradora<sup>199</sup>, 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 maiores valores de DBE.

Alguns cenários podem ser discutidos para explicar a formação térmica ou termocatalítica de compostos com maiores valores DBE<sup>200</sup>. Em princípio, esses

<sup>199</sup> Espitalié, J.; Madec, J.; Tissot, B. *AAPG Bull.* **1980**, 64, 59-56.

<sup>200</sup> Smirnov, M. B.; Poludetkina, E. N.; Vanyukova, N. A. *Petrol. Chem.* **2010**, 50, 202-211.

compostos podem ser produtos craqueados das moléculas aromáticas presentes no petróleo em um reservatório ou eles foram produzidos diretamente na geração do óleo a partir de uma série de reações com os componentes heteroatômicos da matéria orgânica, caso deste estudo.

Nos sedimentos há metais de transição, principalmente nos minerais argilosos<sup>201</sup>. São esses metais, em especial níquel, ferro e cobalto, que diminuem a energia de ativação das reações envolvidas. Mango<sup>202</sup>, através de uma série de trabalhos, detalhou um conjunto de reações catalisadas por estes metais que são responsáveis pela formação de hidrocarbonetos leves a partir dos pesados, bem como pela 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.

Com o intuito de avaliar o comportamento na distribuição de DBE das classes de compostos presentes, vários gráficos retratando a intensidade relativa de cada uma das séries foram obtidos. O perfil da distribuição das séries de compostos das classes **O** (fenólicos) e **O2** (ácidos carboxílicos) são apresentados a seguir.

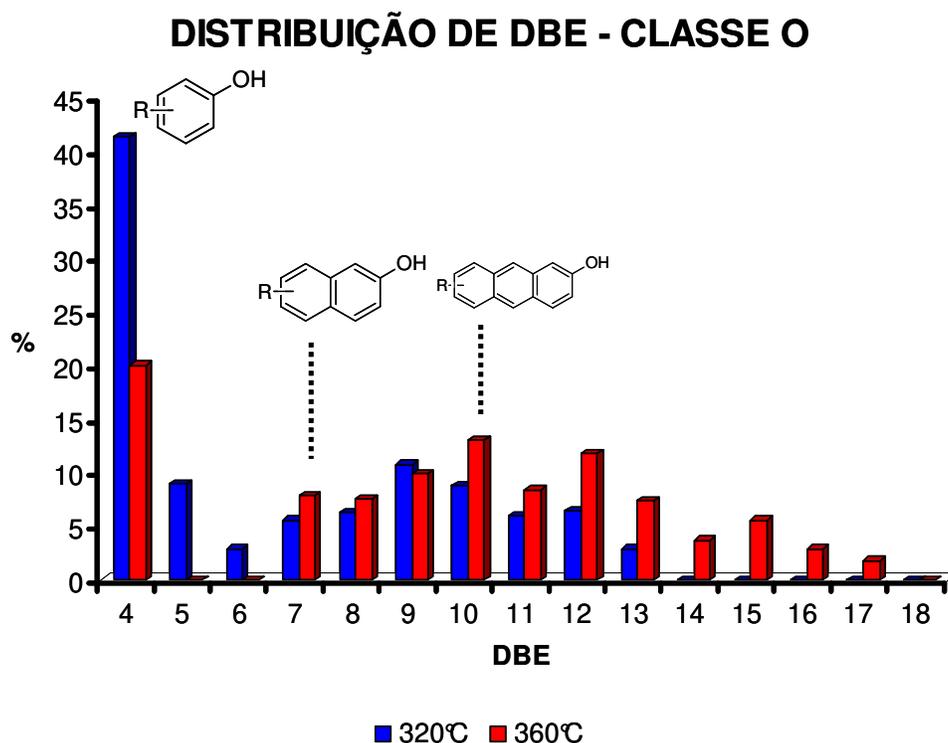
Para a classe **O** foi observado um aumento da aromatização com o aumento da temperatura de hidropirólise. A comparação das distribuições das séries para os óleos gerados no **Exp1** em duas temperaturas extremas (T=320 e 360°C) mostra claramente diferenças atribuídas ao efeito da temperatura (**Figura 26**). À exceção da série DBE 4, que foi a majoritária em todas as temperaturas estudadas, as séries mais abundantes observadas no óleo obtido na menor temperatura são aquelas atribuídas aos compostos contendo menos núcleos aromáticos e naftênicos (DBE 5 a 13). Já para o óleo de maior temperatura, existe um deslocamento para a região de valores de DBE maiores, região que

---

<sup>201</sup> Petrov, Al. A., *Petroleum Hydrocarbons* (Nauka, Moscou) **1984**.

<sup>202</sup> a) Mango, F. D. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **1994**, 58, 895-901. b) Mango, F. D. *Geochim. Cosmochim. Ac.* **2000**, 64, 1265-1277.

corresponde a compostos com um número maior de núcleos aromáticos e naftênicos (DBE de 7 a 17).



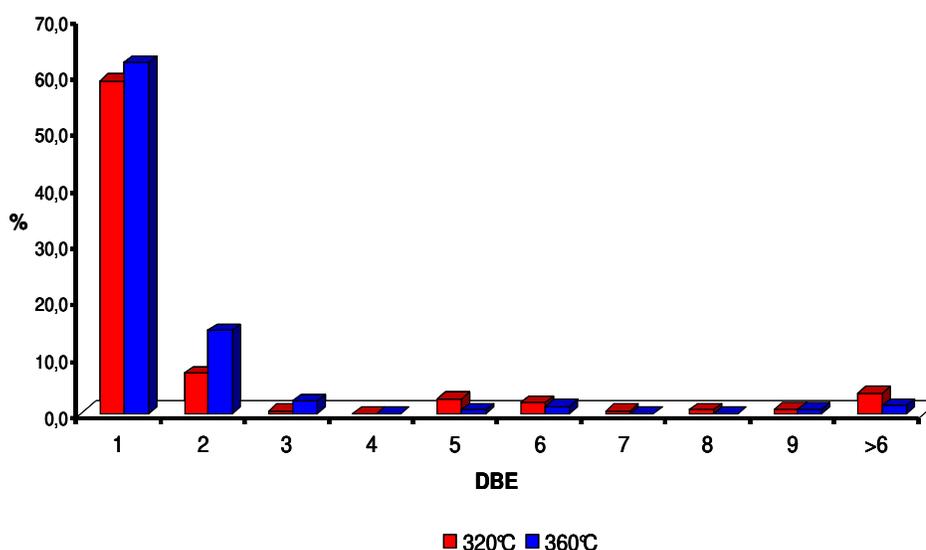
**Figura 26.** Distribuição de DBE da classe **O** hidropirolisados gerados a temperaturas de 320°C e 360°C e t=72h ( **Exp1**)

Este resultado pode ser explicado pela ocorrência das reações de aromatização, que justificam o aumento das séries com maiores valores de DBE a temperaturas mais elevadas, além de reações de descarboxilação e desidratação, que também são favorecidas. Assim, os compostos destas classes são transformados, conseqüentemente, em hidrocarbonetos cicloparafínicos, parafínicos e cicloaromáticos pela desfuncionalização dos mesmos, sendo que os de DBE 4 (fenóis) se mostraram os mais resistentes a estas transformações.

Os resultados obtidos para a distribuição das séries (DBE) da classe **O2** para os mesmos óleos (**Exp1**, T=320 e 360°C ) estão reportados na **Figura 27**. Neste caso, a abundância relativa das séries de menores valores de DBE (1 e 2) são maiores para o experimento em temperatura mais elevada. Estes resultados nos

levam a duas observações. Primeira, indicam que as reações de aromatização não estão sendo privilegiadas, e o que se observa provavelmente é o resultado de reações de desfuncionalização envolvendo compostos das classes **O4**, **O3**, que reduzem em abundância à medida que a classe **O2** aumenta. Segundo, a abundância elevada da série de DBE 1 pode estar relacionada ao tipo de querogênio. No querogênio tipo I, a matéria orgânica é derivada principalmente de algas e bactérias, sendo rica em lipídeos, especialmente os de cadeias alifáticas longas.

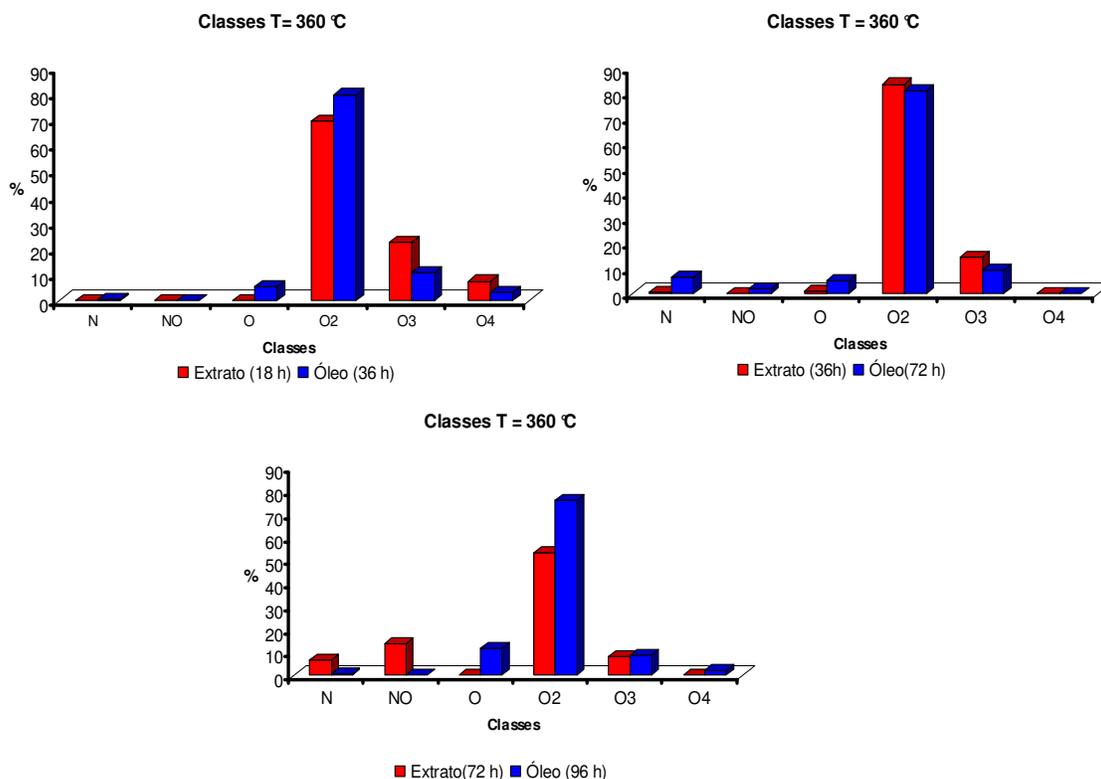
#### DISTRIBUIÇÃO DE DBE - CLASSE O2



**Figura 27.** Distribuição de DBE da classe **O2** para hidropirolisados gerados a temperaturas de 320°C e 360°C t=72h ( **Exp1**)

A análise dos extratos do material que permaneceu retido na rocha após a realização de cada experimento variando o tempo de exposição da matéria orgânica à temperatura de 360°C corrobora as observações anteriores. Pelo exposto na **Figura 28**, verifica-se que há um aumento relativo das classes **O** e **O2** nos óleos nos tempos de 36 e 96h quando comparados aos extratos de 18 e 72 h a partir dos quais eles foram parcialmente gerados. Também se verifica um empobrecimento relativo das classes **O3** e **O4** no extrato de 72h que fica mais enriquecido nas classes **N** e **NO**, em relação ao extrato de 18 h. Nestas condições

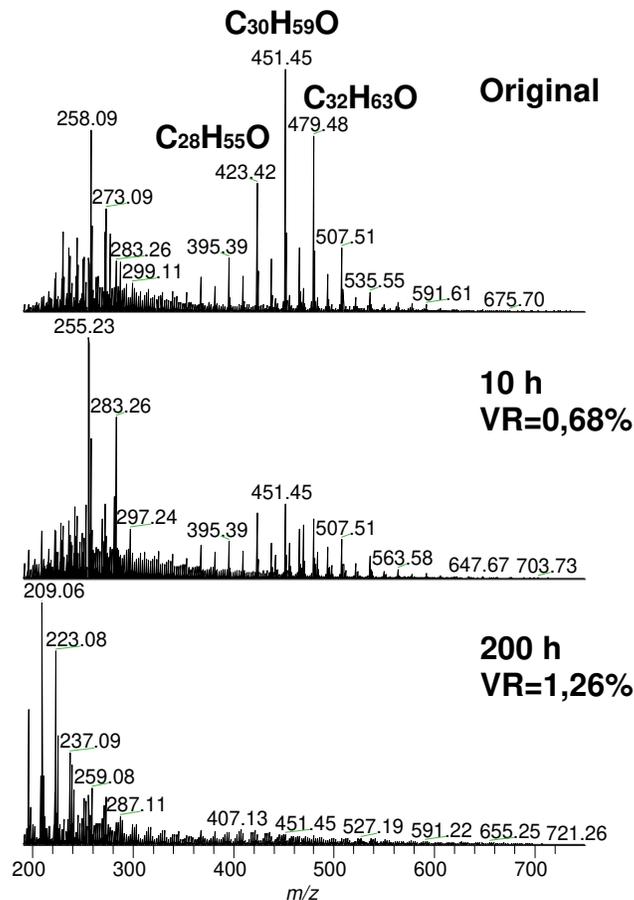
iniciam-se reações de degradação do tipo craqueamento e desfuncionalização, diminuindo a porcentagem dos compostos polares no óleo.



**Figura 28.** Distribuição das classes de extratos e óleos na T= 360°C em diferentes tempos de reação.

### 5.3.2 Querogênio tipo III

Para o estudo do querogênio tipo III, os extratos dos tempos diferentes de hidropirólise na temperatura de 340°C foram comparados. Os espectros de ESI(-) FT-ICR MS do extrato original e dos tempos de 10h e 200h são mostrados na **Figura 29**. As alterações no peso molecular dos compostos são bem visíveis. À medida que aumenta o tempo de hidropirólise, verifica-se uma redução drástica e gradual dos compostos de maior peso molecular (região de  $m/z$  300 a 600).



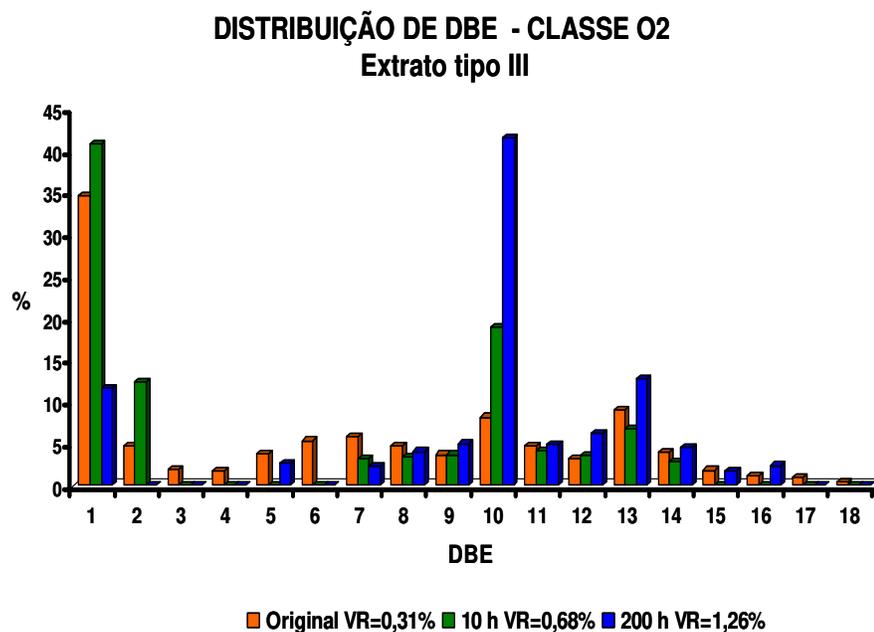
**Figura 29.** Espectros de ESI(-) FT-ICR MS para amostras de extrato original e dos extratos gerados a tempos de hidropirólise de 10 e 200h na temperatura de 340°C

A **Figura 30** compara a distribuição de DBE obtida para a classe **O2** do extrato original (VR=0,31%) com as dos extratos relacionados aos tempos de 10 horas (VR=0,68%) e 200 horas (VR=1,26%).

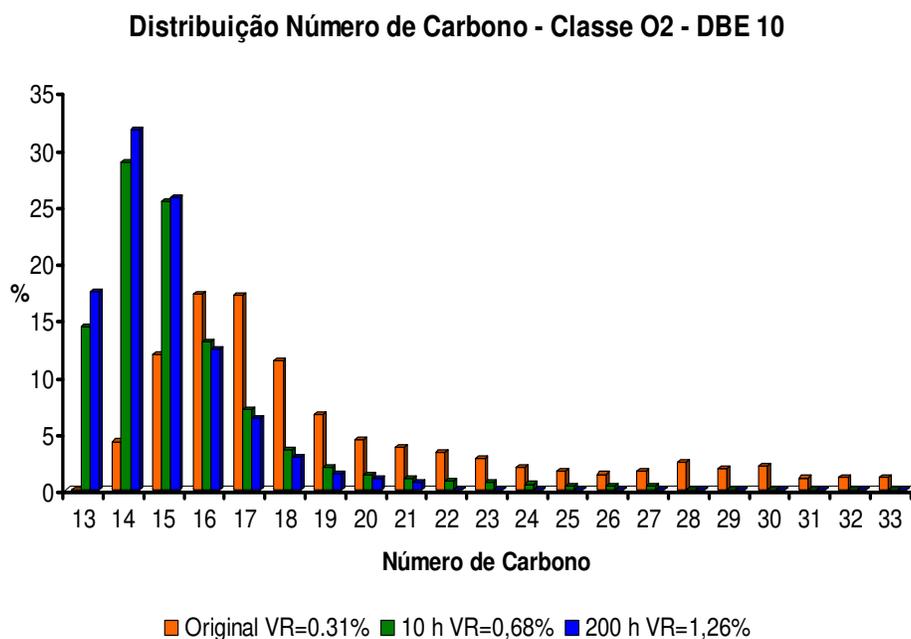
Os resultados mostram claramente um aumento da aromatização, confirmado pelos valores de refletância de vitrinita (VR%), com o tempo de hidropirólise. Para o extrato de 200h, o de maior valor de VR, predominam as séries com DBE de 10 a 14. Estes compostos devem ter sido formados a partir de reações de aromatização e abertura de anel de estruturas naftênicas de pelo menos quatro anéis.

Para investigar esta possibilidade, as distribuições de número de carbono para os valores de DBE 10 e 13 foram obtidas e são retratadas nas **Figura 31 e 32**, respectivamente. Estes resultados evidenciam a formação de estruturas

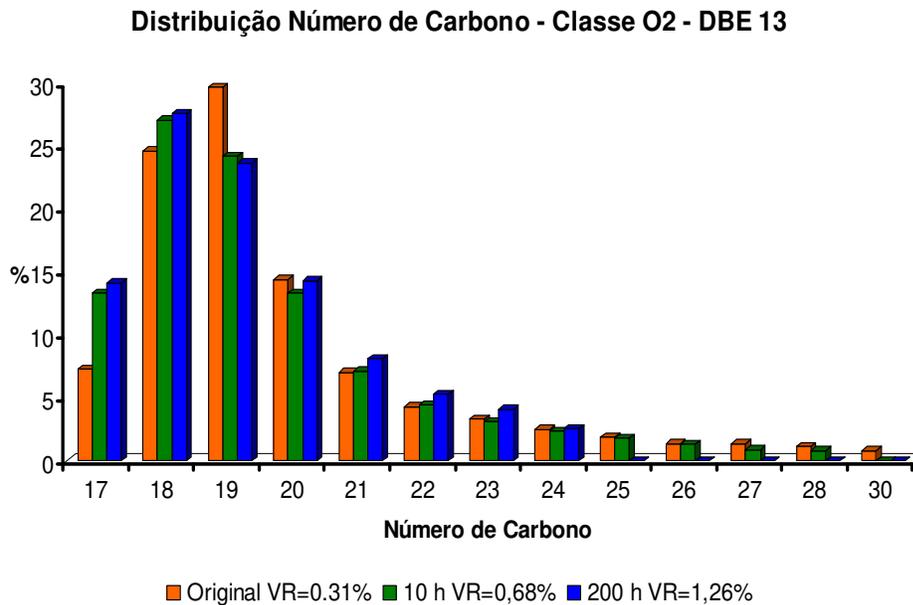
altamente aromáticas e de grau de alquilação pequeno e reforçam a explicação anterior.



**Figura 30.** Distribuição DBE da classe **O2** para os extratos de diferentes tempos de hidropirólise e T= 340°C



**Figura 31.** Distribuição de número de carbonos para classe **O2** DBE 10 para os extratos de diferentes tempos de hidropirólise e T= 340°C

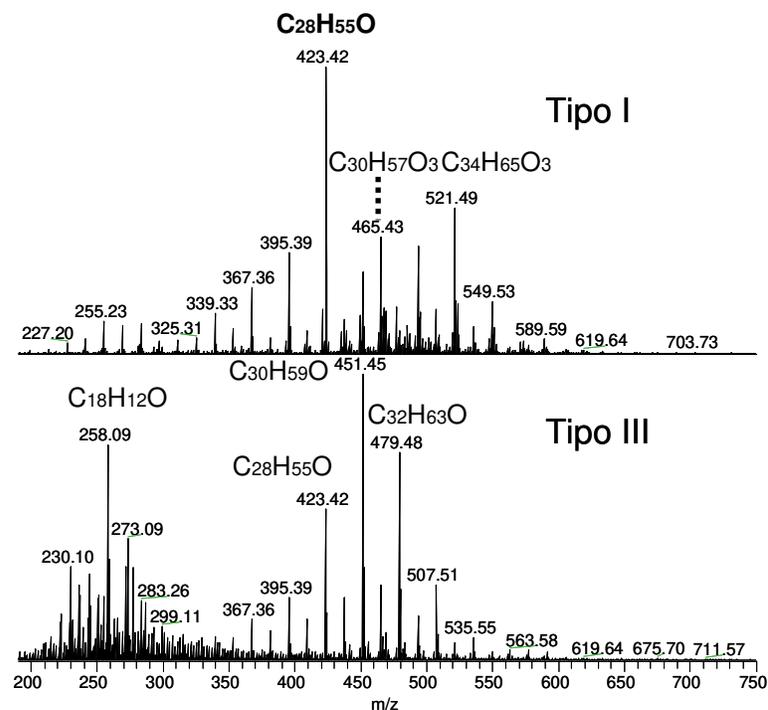


**Fig 32.** Distribuição de número de carbonos para classe O2 DBE 13 para os extratos de diferentes tempos de hidropirólise e T= 340°C

### 5.3.3 Comparação entre os querogênios tipo I e III

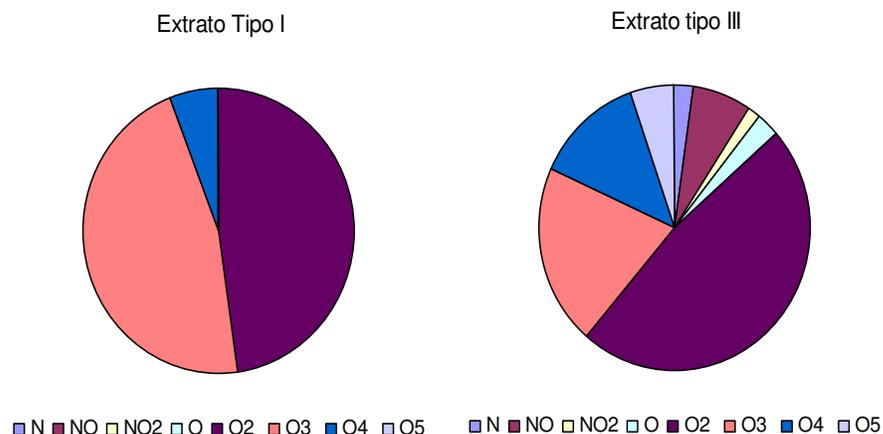
Os espectros de ESI(-) FT-ICR MS dos extratos originais obtidos a partir de rochas contendo tipos diferentes de matéria orgânica, mostrados na **Figura 33**, evidenciam diferenças composicionais significativas. O extrato associado ao querogênio tipo III apresenta uma distribuição de compostos de baixo peso molecular não verificada para o extrato associado ao tipo I. Na distribuição em massa elevada, os espectros são dominados por compostos contendo de 26 ( $m/z$  395,39) a 36 ( $m/z$  521,49) átomos de carbono, em proporções distintas. Resultados semelhantes foram relatados por Elodis Salmon *et al.*<sup>203</sup> nos estudos de caracterização molecular por ESI(-)FT-ICR MS de amostra de querogênio tipo I da formação Green River.

<sup>203</sup> Salmon, E.; Behar, F.; Hatcher, P. G. *Org. Geochem.* **2011**, 42, 301-3015.



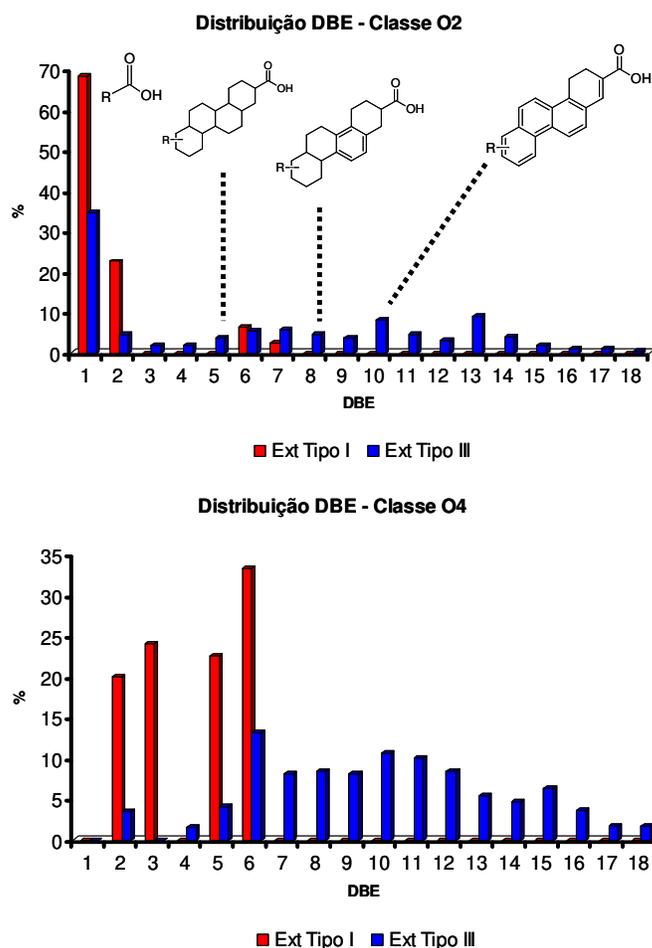
**Figura 33.** Espectros de ESI(-) FT-ICR MS para extratos originais tipo I e tipo III

Os espectros refletem as diferenças observadas na distribuição das classes presentes nos dois tipos de extratos, conforme pode ser verificado na **Figura 34**. O extrato tipo III se caracteriza por uma diversidade maior de classes de compostos, apresentando, além das classes contendo oxigênio, compostos contendo nitrogênio.



**Figura 34.** Distribuição das classes ESI(-)FT-ICR-MS extratos originais do Tipo I e III

Além disso, dentro de uma mesma classe, verifica-se que o tipo III apresenta valores mais elevados de DBE, ou seja, os compostos apresentam maior grau de aromatização. A distribuição de DBE obtida para as classes O2 e O4 presentes nos extratos dos querogênios tipo I e III está ilustrada na **Figura 35**.



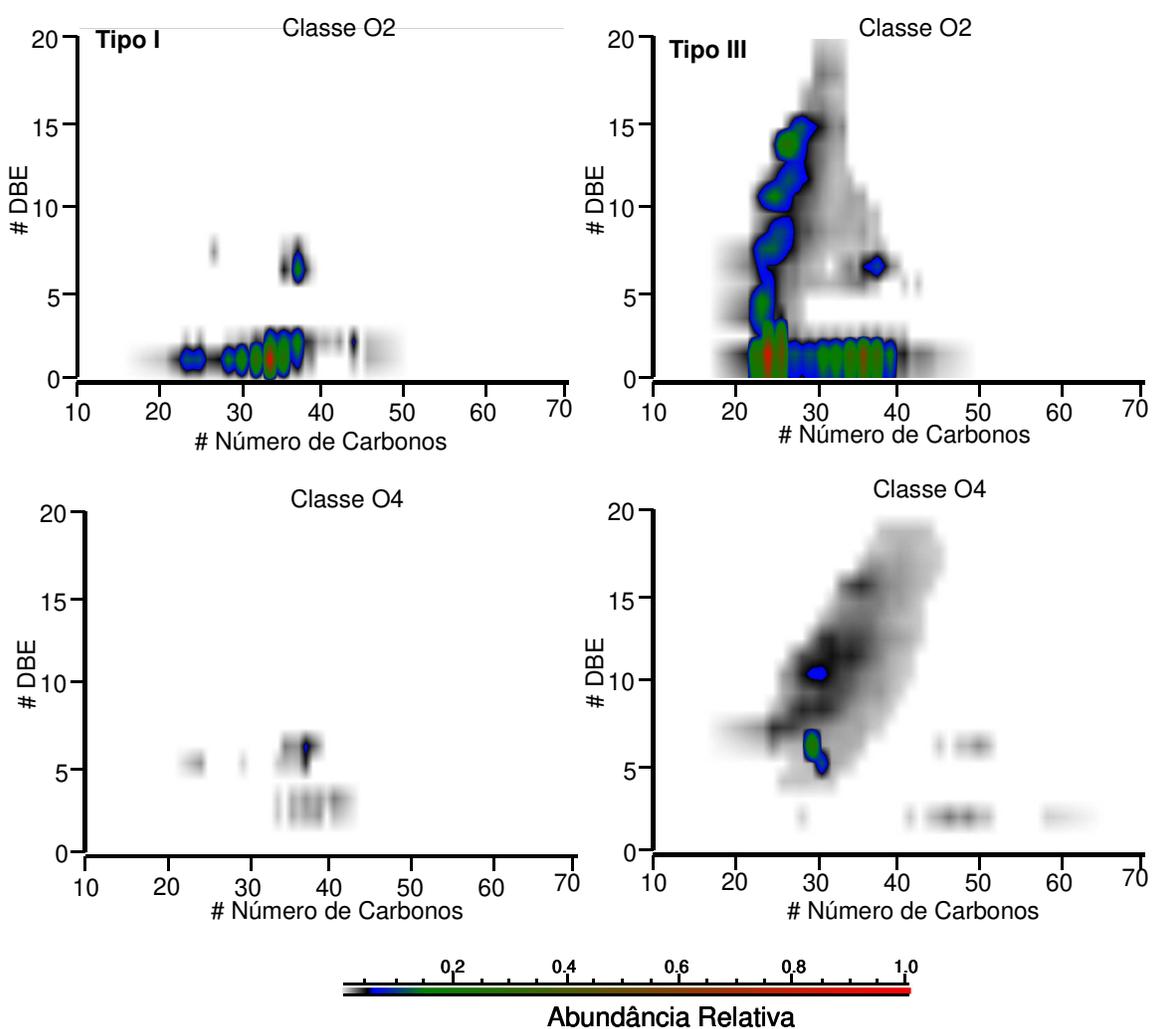
**Figura 35.** Distribuição de DBE das classes O2 e O4 dos extratos originais Tipo I e III

Os resultados obtidos reforçam o mencionado em Killops&Killops<sup>204</sup> em que o querogênio do tipo III apresenta relação H/C (<1.0) inferior à do tipo I, resultando em valores de DBE mais elevados para as diferentes classes observadas. São também mais ricos em compostos contendo oxigênio (ácidos carboxílicos, cetonas, ésteres e éteres) e nitrogênio. Já o querogênio tipo I, que apresenta grande contribuição de material lipídico, especialmente de cadeias

<sup>204</sup> Killops, S. D.; Killops, V. J. *Introduction to organic geochemistry*, second ed. John Wiley & Sons, 2005.

alifáticas longas, apresenta teores de heteroátomos e de unidades aromáticas inferiores quando comparado ao tipo III.

Com os diagramas de distribuição de DBE vs número de carbonos das classes **O2** e **O4** dos extratos originais tipo I e tipo III, mostrados na **Figura 36**, o que foi discutido fica mais evidente. Compostos com cadeia alifática longa estão presentes para a série DBE 1 da classe O2 nos dois tipos de extratos. Contudo o extrato tipo III apresenta também estruturas com elevado grau de aromatização nas duas classes O2 e O4 e com cadeias laterais pequenas.



**Figura 36.** Distribuição de carbonos e DBE para as classes **O2** e **O4** dos extratos originais de matérias orgânicas de tipos I e III

## 5.4 Conclusões e perspectivas

As alterações composicionais de óleos e extratos obtidos em experimentos de maturação artificial por hidropirólise de matéria orgânica dos tipos I e III foram avaliadas por ESI FT-ICR-MS, sendo possível acompanhar o aumento relativo da classe O2 e a redução das classes O3 e O4 com o aumento da temperatura e do tempo de pirólise, verificar as alterações na distribuição de peso molecular, no grau de aromaticidade e de alquilação, evidenciando o potencial da técnica para utilização em estudos cinéticos.

A comparação dos dados dos extratos obtidos por hidropirólise no que concerne à gênese e aos diferentes graus de evolução térmica de matéria orgânica dos tipos I e III foi realizada e as diferenças observadas foram condizentes com as reportadas na literatura em estudos que utilizaram técnicas e abordagens diferentes.

## 6. ESTUDOS DE BIODEGRADAÇÃO: ALTERAÇÃO SECUNDÁRIA DO PETRÓLEO

### 6.1 Considerações sobre a biodegradação de petróleo

Desde o início da produção comercial de petróleo, a indústria tem se deparado com problemas relacionados à ação de microorganismos nas diversas etapas de seu refino e beneficiamento. Estes são os responsáveis pela degradação do petróleo, corrosão dos equipamentos de transferência e dos tanques de estocagem<sup>205</sup>.

A biodegradação envolve os processos de destruição seletiva do petróleo por ação dos microorganismos, com conseqüente alteração da sua composição química.

Segundo Röling *et al.*<sup>206</sup>, a maioria das reservas de petróleo do mundo apresenta algum grau de biodegradação. Por isso, é comum nas grandes empresas petrolíferas avaliar os riscos de exploração de óleos degradados. Assim, reservas de óleos menos lucrativas requerem estudos a respeito da estimativa do grau de biodegradação esperado. Entretanto, estas atividades dependem de conhecimentos sobre o mecanismo de degradação dos hidrocarbonetos nos reservatórios de petróleo, os microorganismos envolvidos e as condições favoráveis para a ocorrência do processo de biodegradação.

Durante o processo de biodegradação, observa-se a remoção gradativa de algumas classes de compostos orgânicos e conseqüente aumento da densidade, teor de enxofre, acidez e viscosidade<sup>206</sup>, e isso se traduz na necessidade crescente de desenvolvimento de tecnologias para produção e refino de petróleos mais pesados, mais ácidos, com teores mais elevados de enxofre e metais.

Microorganismos de diferentes espécies, isoladamente ou em consórcios, possuem capacidade enzimática e preferências diferenciadas para degradar os constituintes do petróleo. Existem os microorganismos que degradam

<sup>205</sup> Cord-Ruwich, R.; Kleinitz, W.; Widdel, F. *J. Petrol. Technol.* **1987**, 1, 97-106.

<sup>206</sup>Röling, W. F. M.; Head, I. M.; Larter, S. R. *Res. Microbiol.* **2003**, 154, 321-328.

preferencialmente alcanos de cadeia normal, ramificadas ou cíclicas, outros que preferem monoaromáticos ou poliaromáticos, e existem ainda aqueles que degradam tanto alcanos quanto aromáticos<sup>207,208,209,210</sup>.

Compostos contendo heteroátomos geralmente são mais resistentes ao metabolismo microbiano do que hidrocarbonetos. Alguns compostos, tais como vanadil-porfirinas<sup>211</sup>, aparecem remanescentes mesmo dentro dos óleos mais severamente biodegradados. Outros compostos NSO, tais como carbazóis<sup>212</sup>, quinolinas<sup>213</sup>, dibenzotiofenos<sup>214</sup> e geomacromoléculas<sup>215</sup> maiores são biomineralizados, variando o grau de biodegradação em laboratório ou sistemas naturais.

Já existem vários relatos na literatura que explicitam as principais vias metabólicas de biodegradação de hidrocarbonetos saturados e aromáticos por microrganismos aeróbios<sup>216,217,209,210</sup> e, em menor proporção, trabalhos que relatam a ação de microrganismos em petróleos em ambientes anóxicos<sup>210</sup>.

O que se sabe é que os ácidos carboxílicos estão intimamente associados aos processos de biodegradação de petróleo, sejam os mesmos resultantes de neoformação ou pela simples remoção preferencial de moléculas neutras, provocando aumento relativo na concentração de compostos ácidos<sup>218</sup>.

Embora a presença de petróleos ácidos não constitua um fato novo, os ácidos carboxílicos não fazem parte das análises de rotina nos estudos de exploração de petróleo. Entretanto, tais compostos podem fornecer informações complementares e fundamentais para um melhor entendimento dos mecanismos de biodegradação em determinadas áreas de estudo, tendo em vista que o número de variáveis que podem influenciar nos resultados composicionais é muito

---

<sup>207</sup> Atlas, R. M. *Marine Pollut. Bull.* **1995**, Oxford, 31, 178-182.

<sup>208</sup> van Hamme, J. D.; Singh, A.; Ward, O. P. *Microbiol. Mol. Biol. R.* **2003**, 67, 503-549.

<sup>209</sup> Wentzel, A.; Ellingsen, T. E.; Kotlar, H-K.; Zóchev, S. B.; Throne-Holst, M. *Appl. Microbiol. Biot.* **2007**, 76, 1209-1221.

<sup>210</sup> Cruz, G. F. Biodegradação aeróbia e anaeróbia de petróleo do campo Pampo Sul, bacia de Campos, RJ, *Tese de Doutorado*, **2009**, Universidade Estadual de Campinas.

<sup>211</sup> Sundararaman, P.; Hwang, R. J. *Geochim. Cosmochim. A.* **1993**, 57, 2283-2290.

<sup>212</sup> Huang, H.; Larter, S. R.; Bowler, B. F. J.; Oldenburg, T. P. B. *Organ Geochem.* **2004**, 35, 299-316.

<sup>213</sup> Benedik, M. J.; Gibbs, P. R.; Riddle, R. R.; Wilson, R. C. *Trends in Biotechnology* **1998**, 16, 390-395.

<sup>214</sup> Budzinski, H.; Raymond, N.; Nadalig, T.; Gillewicz, M.; Garrigues, P.; Bertrand, J. C.; Caumette, P. *Org. Geochem.* **1998**, 28, 337-348.

<sup>215</sup> Jenisch-Anton, A.; Adam, P.; Albrecht, P. *Geochim. Cosmochim. A.* **2000**, 64, 3525-3537.

<sup>216</sup> Atlas, R. M. *Microbiol. Rev.* **1981**, 45, 180-209.

<sup>217</sup> Berthe-Corti, L.; Fetzner, S. *Acta Biotechnol.* **2002**, 3-4, 299-336.

<sup>218</sup> Meredith, W.; Kelland, S. J.; Jones, D. M. *Organ. Geochem.* **2000**, 31, 1059-1073.

amplo, passando desde geometria do reservatório, área de contato óleo-água, temperatura, salinidade, recarga, entre tantos outros.

Os principais parâmetros globais e geoquímicos que podem ser alterados em função da biodegradação são bem difundidos na literatura com destaque para: grau API, Número de acidez total (NAT), teor de enxofre e viscosidade, além do perfil de hidrocarbonetos saturados (*n*-alcanos e isoprenoides) e algumas razões de biomarcadores<sup>1,219,220</sup>.

A primeira sistematização entre mudanças observadas na composição molecular de petróleos associadas a diferentes graus de biodegradação foi apresentada por Connan em 1984<sup>221</sup> (**Esquema 04**).

<b>NIVEL</b>	<b>CARACTERÍSTICAS</b>	<b>Nível BIODEGRADAÇÃO</b>
<b>0</b>	óleo parafínico	<b><i>não biodegradado</i></b>
<b>1</b>	<i>n</i> -alcanos C <sub>1</sub> a C <sub>15</sub> depletados	<b><i>baixo</i></b>
<b>2</b>	90% dos <i>n</i> -alcanos C <sub>1</sub> a C <sub>35</sub> removidos	<b><i>leve</i></b>
<b>3</b>	alquilociclohexanos e alquilbenzenos removidos, isoalcanos (incluindo isoprenóides) reduzidos	<b><i>moderado</i></b>
<b>4</b>	Isoprenóides e metilnaftalenos removidos, aromáticos depletados com o aumento do peso molecular e substituição alquil	<b><i>moderado</i></b>
<b>5</b>	alcanos bicíclicos C <sub>14</sub> a C <sub>16</sub> removidos	<b><i>extensivo</i></b>
<b>6</b>	esteranos menores removidos, esteranos maiores alterados, e 25-norhopanos formados	<b><i>pesado</i></b>
<b>7</b>	Todos os esteranos removidos, 25-norhopanos mais abundantes	<b><i>pesado</i></b>
<b>8</b>	Hopanos alterados	<b><i>muito pesado</i></b>
<b>9</b>	Hopanos removidos, diasteranos alterados	<b><i>severo</i></b>

**Esquema 04.** Escala de Connan - Mudanças na composição molecular e níveis de biodegradação aeróbica (modificado de Connan<sup>221</sup>)

<sup>219</sup> Tissot, B. P. e Welte, D.H. *Petroleum Formation and Occurrence*. 1984, Springer-Verlag. Berlim Heidelberg New York.

<sup>220</sup> Hunt, M. J., *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2<sup>nd</sup>., 1986, New York, W.H. Freedman.

<sup>221</sup> Connan, J. In: *Advances in Petroleum Geochemistry*. 1984, Vol. 1 (J. Brooks & D. H. Weltes, eds.), Academic Press, London, p. 299-335.



Em 2002, Wenger<sup>223</sup> e colaboradores publicaram uma nova sistematização, ainda que qualitativa, para o ordenamento do grau de biodegradação de óleos levando-se em consideração alguns compostos específicos, dentro de uma determinada faixa de átomos de carbono, obtendo uma melhor aplicação para óleos considerados moderadamente biodegradados, de acordo com a escala de PM (Esquema 05).

### Ordem de alteração

	Nenhuma	Leve	Médio/leve	Moderada	Pesada	Severa
1. Propano	•					
2. n-alcenos C <sub>6-15</sub>	•					
3. Ácidos carboxílicos	•					
4. n-alcenos e isoalcenos C <sub>15+</sub>	•					
5. isoalcenos C <sub>6-15</sub>		•				
6. metano		•				
7. alcenos isoprenoides C <sub>6-15</sub>			•			
8. n-butano			•			
9. pentanos			•			
10. aromáticos BTEX				•		
11. naftalenos				•		
12. isobutano				•		
13. etano				•		
14. fenantrenos, dibenzotiofenos				•		
15. alquilciclohexanos				•		
16. isoprenoides C <sub>15+</sub>				•		
17. crisenos					•	
18. alquilcarbazóis					•	
19. esteranos regulares					•	
20. hopanos C <sub>30+</sub>					•	
21. hopanos C <sub>27-29</sub>					•	
22. esteróides triaromáticos						•
23. esteróides monoaromáticos						•
24. gamacerano						•
25. oleanano						•
26. esteranos C <sub>21-22</sub>						•
27. Terpanos tricíclicos						•
28. diasteranos						•
29. diahopanos						•
30. 25-norhopanos						•

Esquema 05. Escala Wenger et. al., 2002: Mudanças na composição molecular e níveis de biodegradação (modificado de Wenger et al.<sup>223</sup>).

<sup>223</sup> Wenger, L. M.; Davis, C. L.; Isaksen, G. H. *SPE Reserv. Eval. Eng.* **2002**, 5, 375–383.

Apesar das escalas de biodegradação qualitativas serem muito difundidas dentre os trabalhos de pesquisas na área de Geoquímica Orgânica, a distinção numérica do grau de biodegradação de petróleos é uma informação de grande relevância para a cadeia de negócios das empresas de petróleo e, por conta disto, vários autores já vêm trabalhando neste sentido<sup>224</sup>, sendo mais recentemente publicado por Behar e colaboradores<sup>225,226</sup> uma metodologia para calcular a intensidade de biodegradação em função da perda de massa de hidrocarbonetos aplicada a uma série de doze óleos de diferentes graus de biodegradação da Bacia Potiguar.

Em 2012, acaba de ser publicada uma escala de biodegradação baseada na distribuição de alguns compostos aromáticos, A Escala de Manco<sup>227</sup>, cuja aplicação se dá a uma enorme gama de óleos cuja classificação de acordo com outras escalas de biodegradação não era compatível com o que se observava em termos de diferenças físico-químicas, uma vez que todas apresentavam o mesmo índice de biodegradação e, no entanto, algumas propriedades globais, mas fortemente influenciadas pela composição, como por exemplo a viscosidade, eram extremamente distintas.

A petroleômica, que ao longo dos últimos dez anos vem se destacando como uma ferramenta essencial na avaliação de compostos polares presentes em óleos crus, também já fornece alguns parâmetros correlacionáveis com o grau de biodegradação de óleos, sendo o trabalho de Kim e colaboradores<sup>228</sup>, em 2005, um dos pioneiros na utilização de ESI (-) FT-ICR para análise direta de petróleos com diferentes graus de biodegradação. Neste trabalho eles demonstram que, com o avanço do processo de biodegradação, a quantidade de ácidos carboxílicos de cadeia cíclica aumenta, enquanto a de ácidos carboxílicos de cadeia aberta diminui (**Figura 38**). Essas observações foram convertidas num novo parâmetro para avaliação qualitativa do grau de biodegradação denominada razão A/C, a qual foi comparada a outros parâmetros que normalmente são utilizados para

<sup>224</sup> Larter, S.; Wilhelms, A.; Head, I.; Koopmans, M.; Aplin, A.; DI Primio, R.; Zwach, C.; Erdmann, M.; Telnaes, N. *Org. Geochem.* **2003**, 34, 601-613.

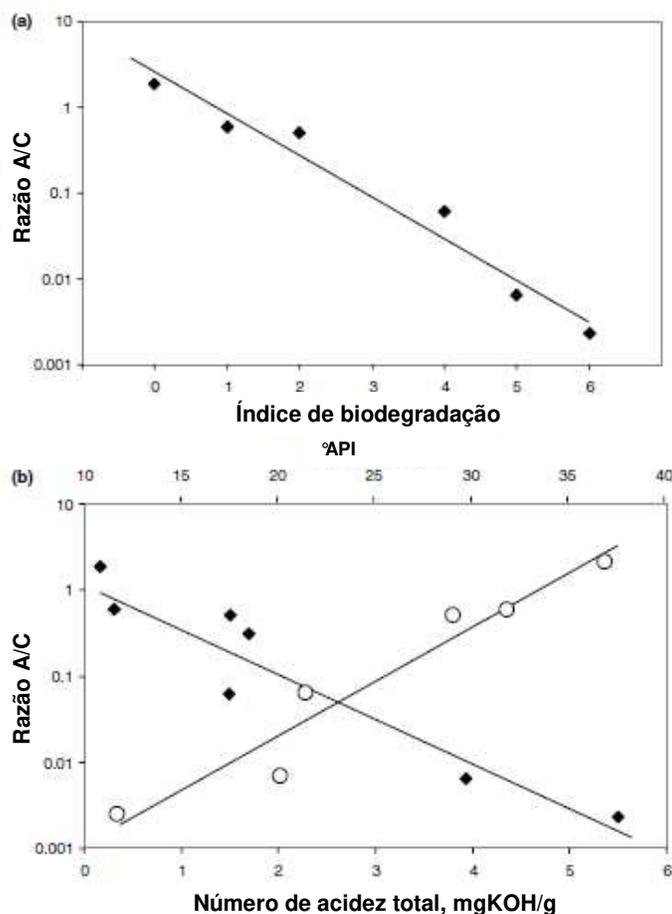
<sup>225</sup> Behar, F.; de Barros Penteado, H. L.; Lorant, F.; Budzinski, H. *Org. Geochem.* **2006**, 37, 1042-1051.

<sup>226</sup> de Barros Penteado, H.L.; Behar, F.; Lorant, F.; Oliveira, D. C. *Org. Geochem.* **2007**, 38, 1197-1211.

<sup>227</sup> Larter, S.; Huang, H.; Adams, J.; Bennett, B.; Snowdon, L.R. *Org. Geochem.* **2012**, 45, 66-76.

<sup>228</sup> Kim, S.; Stanford, L.A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A.G.; Clifford, W.; Qian, K.; Wenger, L. M.; Mankiewicz, O. *Org. Geochem.* **2005**, 36, 1117-1134

avaliar o grau de biodegradação como °API e NAT (**Figura 38**). A razão A/C é calculada a partir da quantidade total de compostos O2 acíclicos, dividida pelo somatório das quantidades dos compostos O2 que contêm de dois a quatro anéis.



**Figura 38. a)** Razão A/C x PMI e **b)** TAN x Razão A/C x °API (Petróleos analisados em ESI(-) FT-ICR). Adaptado de Kim *et al.*<sup>228</sup>

Observações desta mesma natureza já eram realizadas no passado, através da utilização de outras técnicas analíticas, como por exemplo: FAB-MS<sup>229</sup> (do inglês *Fast Atom Bombardment – Mass Spectrometry*) ou o próprio GC/MS<sup>230,231</sup> aplicado à análise dos correspondentes ácidos carboxílicos reduzidos a

<sup>229</sup> Fan, T. P. *Energy Fuels* **1991**, 5, 371-375.

<sup>230</sup> Lopes, J. A. D., **1995**, Estudo de Biomarcadores em Óleos do Campo Fazenda Belém, Bacia Potiguar: Identificação de 3-Alquil- e 3-Carboxialquil Esteranos, Constituintes de uma Nova Classe de Biomarcadores, *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas.

<sup>231</sup> Machado, S.S., **1995**, Aspectos Moleculares das Frações Neutra e Ácida de Petróleos da Bacia de Sergipe-Alagoas. Síntese de Biomarcadores Aromáticos Derivados de Esteróis, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas.

hidrocarbonetos, que demandavam maiores tempos de análises e processos de derivatização, os quais invariavelmente acarretavam a perda de algumas informações moleculares, mas que respondiam e respondem até o presente momento questões específicas a respeito de algumas moléculas, em especial os biomarcadores.

A busca por informações globais dentre os compostos polares, obtidas de modo expedito e confiável, cruzadas às informações específicas de sistemas petrolíferos bem documentados em termos de caracterização geoquímica e história de preenchimento dos reservatórios, certamente conduzirão a um maior êxito os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento de exploração e produção de petróleo.

## 6.2 Aspectos geológicos da Bacia Potiguar

A Bacia Potiguar está localizada na margem equatorial brasileira e cobre uma área aproximada de 50.000 km<sup>2</sup>, incluindo um segmento emerso e outro submerso<sup>232</sup>. É uma das bacias petrolíferas mais prolíficas do Brasil, sendo sua exploração de petróleo iniciada na década de 60. A gênese da bacia está associada à separação dos continentes sul-americano e africano e a formação do oceano Atlântico Sul a partir do final do Jurássico<sup>233,234,235</sup>.

Dentro do contexto de sistemas petrolíferos, as acumulações de petróleo nas porções *onshore* (Terra adentro, designação dos levantamentos geofísicos realizados em terra firme) e *offshore* (Mar adentro, Região de plataforma continental com lâmina d'água superior a 10 metros) na Bacia Potiguar são correlacionadas às rochas geradoras de duas unidades litoestratigráficas: Formação Pendência e Formação Alagamar<sup>236,237,238,239,240</sup>. Uma unidade

---

<sup>232</sup> Pessoa Neto, O. C.; Soares, U. M.; Silva J. G. F.; Roesner, E.H., Bacia Potiguar. *Bol. Geocien. Petrobras* **2007**, 15, 2, 357-369.

<sup>233</sup> Szatmari, P.; Françolin, J. B. L.; Zanotto, O.; Wolf S. *Rev. Bras. Geocien.* **1987**, 17, 180–188.

<sup>234</sup> Françolin, J.B.L., Szatamari, P. *Rev. Bras. Geocien.* **1987**, 17, 196–207.

<sup>235</sup> Matos, R. M. D. *Tectonics* **1992**, 11, 766–791.

<sup>236</sup> Rodrigues, R., Utilização de marcadores biológicos na correlação dos óleos da bacia do Ceará e parte emersa da bacia Potiguar. *Bol. Tec. Petrobras* **1983**, 26, 163–179.

<sup>237</sup> a) Mello, M. R., Geochemical and molecular studies of the depositional environments of source rocks and their derived oils from the Brazilian marginal basins, **1988**, *PhD. Thesis*, University of Bristol. (b)Mello, M. R.; Gaglianone, P. C.; Brassel, S. C.; Maxwell, J. R. *Mar. Pet. Geol.* **1988**, 5, 205–222. (c)Mello, M. R.; Telnaes, N.; Gaglianone, P.C.; Chicarelli, M. I.;

litoestratigráfica pode ser entendida como um pacote de rocha sedimentar definido, exclusivamente, com base em atributos litológicos.

A Formação Pendência, de idade Eocretácica, corresponde à fase rifte (Fissura crustal aberta e de longa extensão, resultante de esforços tensionais) e é composta por pelitos de paleoambiente lacustre ricos em querogênio tipo I (**Figura 39**).

A Formação Alagamar, de idade Neoptiana, representa a fase transicional dentro de cenário tectono-sedimentar continental para um cenário tectono-sedimentar marinho de evolução da bacia. A Formação Alagamar é composta por folhelhos e calcilutitos ricos em querogênio do tipo I e II (**Figura 39**).

---

Brassel, S. C.; Maxwell, J. R.; Organic geochemical characterisation of depositional palaeoenvironments of source rocks and oils in Brazilian marginal basins. In: Katz, B.J., Pratt, L.M. (Eds.), *Advances in Org. Geochem.* **1988** Pergamon Press, Oxford, 31–45.

<sup>238</sup> a) Santos Neto, E. V.; Mello, M. R.; Rodrigues, R. Caracterização Geoquímica dos óleos da Bacia Potiguar, *Congr. Bras. Geol.* **1990**, 2, 974-985. b) Santos Neto, E. V, Isotopic characterization of the Cretaceous lacustrine and marine-evaporitic sequences and related oils from the Potiguar basin, northeastern Brazil. **1996**, *PhD. Thesis*, Indiana University. c) Santos Neto, E. V.; Hayes, J. M.; Takaki, T. *Org. Geochem.* **1988**, 28, 361-381. (d) Santos Neto, E.V.; Hayes, J. M.; Takaki, T. *Rev. Latinoam. Geol. Org.* **1988**, 4, 5-24. (e) Santos Neto, E. V.; Hayes, J. M.; *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* **1999**, 83, 496–518.

<sup>239</sup> a) Trindade, L. A. F. Geochemical assessment of petroleum migration and mixing in the Potiguar and Sergipe-Alagoas Basins, Brazil, **1992**, *PhD. Thesis*, University of Stanford. b) Trindade, L. A. F., Brassel, S. C.; Santos Neto, E. V.; *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* **1992**, 76, 1903–1924.

<sup>240</sup> Penteado H.L.B., Caracterização por geoquímica orgânica das Camadas Ponta do Tubarão na porção noroeste da Bacia Potiguar, *Dissertação de Mestrado*, **1995**, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

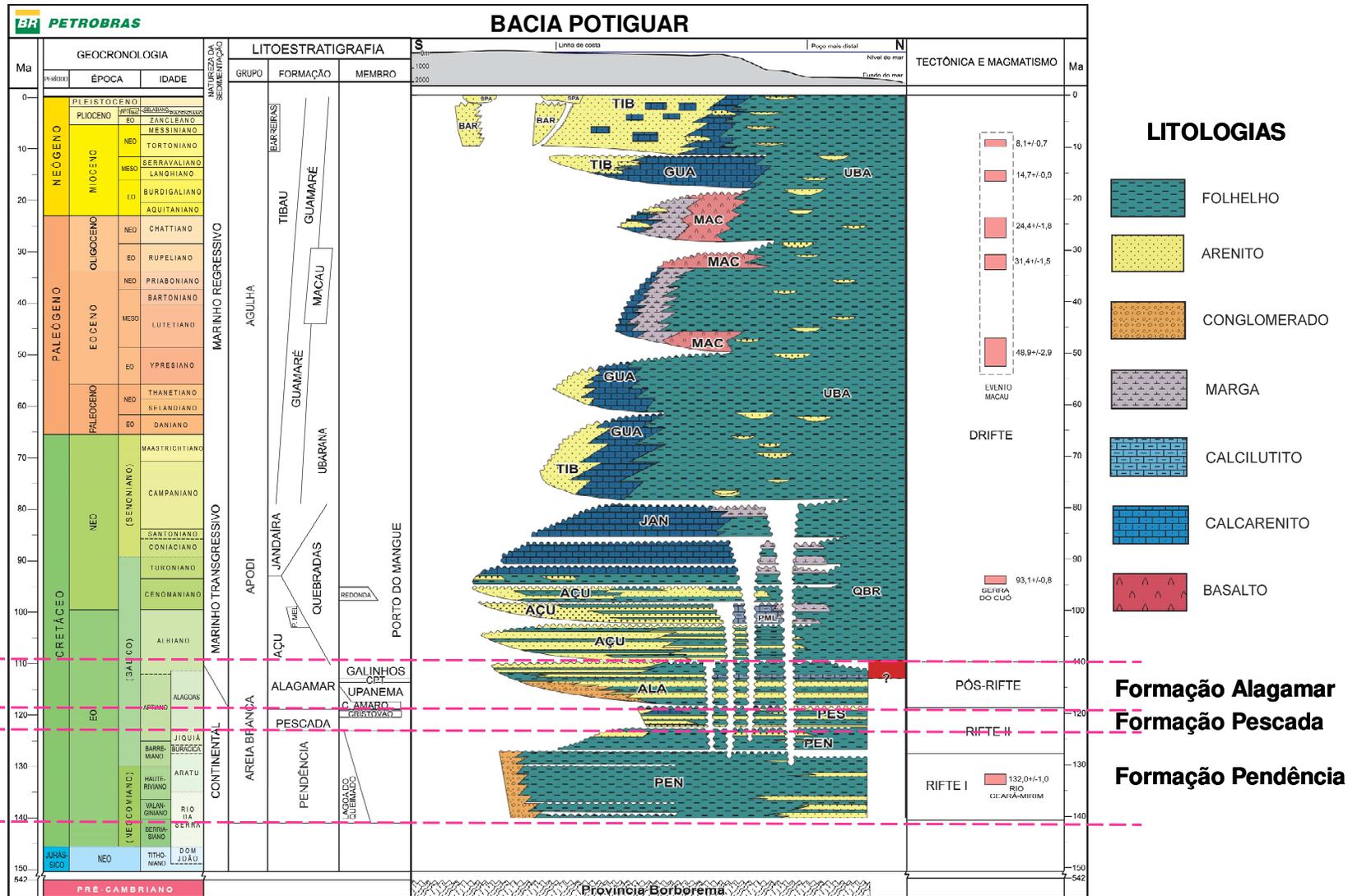


Figura 39: Carta Estratigráfica da Bacia Potiguar. Adaptado de Pessoa Neto<sup>232</sup>

Justifica-se a escolha da Bacia Potiguar para esse estudo devido ao fato dos óleos nela produzidos terem herdado diferenças composicionais de dois sistemas petrolíferos muito distintos. Isso é devido às heterogeneidades dos ambientes deposicionais das respectivas rochas geradoras e, em parte, também às alterações pós-genéticas relacionadas às variações da intensidade da preservação dos óleos.

Isso propicia a existência de um material para estudo com variações composicionais muito significativas, tanto nas frações quimicamente apolares, onde se enquadram os biomarcadores saturados, quanto nas frações quimicamente polares, onde se encontram diversas famílias de compostos relativamente pouco exploradas do ponto de vista geoquímico.

Deste modo, a utilização de óleos provenientes da Bacia Potiguar demonstra elevado potencial para avaliação e aplicação de técnicas analíticas modernas no intuito de acessar os processos de geração, migração, acumulação e principalmente biodegradação de óleos dos sistemas petrolíferos explorados na bacia.

Os óleos recuperados na Bacia Potiguar já vêm sendo estudados por inúmeros pesquisadores ao longo de mais de trinta anos e, basicamente, foram classificados em três classes: óleos lacustres gerados pela Formação Pendência, óleos marinho evaporíticos gerados pela Formação Alagamar, e óleos resultantes da mistura desses dois últimos<sup>236,237,238,239,241</sup>.

Essas classificações foram originadas com base nos resultados de diversas análises químicas comumente empregadas na caracterização geoquímica de óleos e rochas geradoras. Ao longo do tempo, com o avanço e aprimoramento das técnicas analíticas disponíveis e, mais recentemente, com a aplicação de técnicas de inteligência artificial no auxílio à determinação das classes genéticas em amostras de óleo provenientes da Bacia Potiguar (porção terrestre), esta classificação foi sendo refinada. Atualmente, já são reconhecidas sete feições distintas de óleos nesta área de estudo, sendo elas: Lacustre siliciclástico A,

---

<sup>241</sup> Morais, E. T. Aplicações de Técnicas de Inteligências Artificial para Classificação Genética de Amostras de óleo da Porção Terrestre, Bacia Potiguar, Brasil, 2007, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Lacustre siliciclástico B, Lacustre A, Lacustre B, Misto *Trend* de Areia Branca, Misto *Trend* Carnaubais e Marinho evaporítico<sup>241</sup>. No entanto, de modo geral, a maioria dos trabalhos ainda retrata os principais óleos da Bacia Potiguar como sendo lacustres, marinho-evaporíticos ou mistos, e estas classificações são realizadas através de características moleculares globais como teor de enxofre ou razão isotópica entre  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ( $\delta^{13}\text{C}$ ) para o óleo total e características moleculares dadas por alguns biomarcadores.

### 6.2.1. Óleos Gerados pela Formação Pendência

Os óleos gerados por esta formação estão concentrados principalmente na porção sudoeste da parte emersa da Bacia Potiguar, limitada pelo alinhamento estrutural de orientação aproximada leste-oeste, que passa ao sul da cidade de Mossoró e norte dos Campos de Serraria e Janduí, sendo caracterizados como óleos lacustres de água doce. Os óleos que caracterizam este ambiente ocorrem também nas Bacias do Ceará, Sergipe-Alagoas e Bahia Sul, nas margens equatorial e nordeste do Brasil.

As principais características geoquímicas desse tipo de óleo são: elevada abundância relativa de hidrocarbonetos saturados (> 60%); baixo teor de enxofre (< 0,1%) e valores isotópicos de carbono  $\delta^{13}\text{C}$  menores que -28,0‰; e distribuição simétrica de *n*-alcanos com valores da relação pristano/fitano superior a dois (2,0); dentre os terpanos, observa-se a ausência ou baixa razão bisnorhopano/hopano; baixa proporção relativa do gamacerano em relação ao hopano; baixa concentração de esteranos, com predomínio dos isômeros  $\text{C}_{29}$  sobre os homólogos  $\text{C}_{27}$  e  $\text{C}_{28}$ ; e ausência dos  $\text{C}_{30}$ -esteranos (2-, 3- e 4-metil esteranos), dinosteranos e  $\beta$ -carotano.

### 6.2.2. Óleos Gerados pela Formação Alagamar

São aqueles que foram gerados principalmente pelos folhelhos transicionais da Formação Alagamar (Membro Galinhos) e margas da camada Ponta do Tubarão. Os óleos pertencentes a essa classe apresentam como principais características geoquímicas, uma porcentagem de hidrocarbonetos saturados em torno de 55%, teor de enxofre consideravelmente elevado para os óleos brasileiros (>0,5%) e valores de  $\delta^{13}\text{C}$  maiores que  $-26,6\text{‰}$ ; predominância dos *n*-alcanos de baixo peso molecular (<*n*-C<sub>19</sub>); maior abundância de fitano relativamente ao pristano; ligeira predominância par/ímpar na distribuição dos *n*-alcanos; baixa razão hopano/esterano; presença de C<sub>30</sub>-esteranos (2-, 3- e 4-metil esteranos) e dinosteranos; alta abundância relativa de  $\beta$ -carotano e gamacerano; razão 18 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorneohopano/17 $\alpha$ (H)-22,29,30-trisnorhopano = Ts/Tm <1; Razão C<sub>35</sub>/C<sub>34</sub>-hopano  $\geq 1$ ; alta abundância de C<sub>27</sub> esteranos relativamente aos homólogos C<sub>29</sub>.

### 6.2.3. Óleos Mistos

Os óleos mistos são resultantes da mistura dos óleos marinho-evaporíticos com óleos gerados a partir de folhelhos lacustres de água doce do Membro Upanema da Formação Alagamar. Apresentam predominância de características geoquímicas ora relacionadas a ambiente lacustre de água doce, ora a ambiente marinho evaporítico.

Os óleos mistos e marinho-evaporíticos apresentam graus variáveis de evolução térmica, ou seja, foram originados a partir de rochas geradoras com diferentes graus de maturação. Aqueles de maior evolução térmica ocorrem ao longo de uma faixa balizada pela linha de charneira de Areia Branca, ao Norte da cidade de Mossoró, estendendo-se até a plataforma continental.

É comum os óleos marinho-evaporíticos e os mistos apresentarem biodegradação. Em alguns, a biodegradação é incipiente, notando-se apenas um decréscimo relativo aos *n*-alcanos de baixo peso molecular. Já em outros, a

biodegradação agiu severamente, eliminando quase que todos os *n*-alcanos e desmetilando boa parte dos hopanos.

### 6.3 Amostras

Os estudos de biodegradação foram conduzidos utilizando um conjunto de 30 amostras de óleos da Bacia Potiguar, previamente caracterizados pela Gerência de Geoquímica Orgânica do Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES) como óleos de origem lacustre com similares graus de evolução térmica e diferentes níveis de biodegradação, com grau API variando entre 22,6 e 42,6, classificados segundo escala de Peters e Moldowan<sup>222</sup> como leve (PM=1) a moderadamente biodegradados (PM=4) (**Tabela 16**).

**Tabela 16.** Amostras de petróleos analisadas por ESI (-) FT-ICR MS e suas correspondentes classificações conforme o grau de biodegradação

Número PD	Classificação PM
183,189,190,191, 192, 193,171,200, 224,187 132, 92,93,88, 94, 95,89,85	PM 1/2
223,117,230, 231,166, 184,188,195,194	PM 2/3
98, 106, 137	PM 3/4

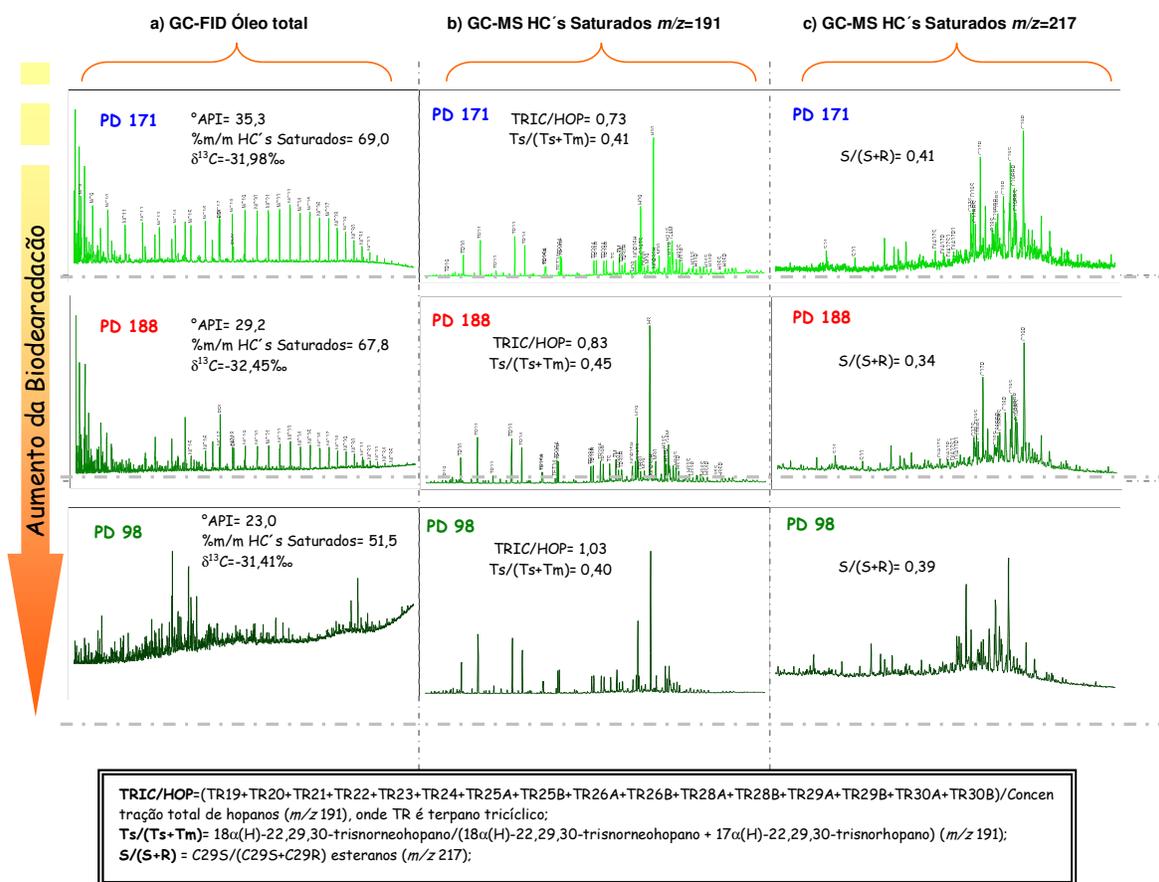
A **Figura 40** exemplifica algumas características geoquímicas como, por exemplo, perfis GC/FID de óleo total, GC/MS de hidrocarbonetos saturados nas razões *m/z* características de triterpanos (*m/z*=191) e esteranos (*m/z*=217), razão isotópica entre <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C ( $\delta^{13}\text{C}$ ) para o óleo total; e características globais como, por

exemplo, grau API e percentual em massa de hidrocarbonetos saturados presentes no óleo, de algumas das amostras utilizadas no estudo, representativas dos diferentes níveis de biodegradação, sendo: PD171, representante de PM 1/2; PD188, representante de PM 2/3 e PD98 representante de PM 3/4.

Observando-se a **Figura 40**, em termos de propriedades globais, pode-se destacar a acentuada diminuição do grau API com o aumento da biodegradação, ao passo que do ponto de vista molecular, nota-se um incremento relativo de terpanos tricíclicos quando comparados aos terpanos pentacíclicos, com base na razão TRIC/HOP, conforme já vem sendo descrito por diversos autores na literatura. Existem várias outras características químicas e geoquímicas, principalmente relacionadas aos hidrocarbonetos saturados e aromáticos, que se alteram de acordo com os processos de biodegradação.

O foco deste trabalho é aplicar a técnica de ESI FT-ICR MS e, com base nos dados obtidos e o que já se tem descrito na literatura, avaliar de maneira mais detalhada as alterações que ocorrem na composição dos compostos polares ácidos à medida que os processos de biodegradação se tornam mais severos.

Deste modo, trinta amostras foram analisadas por ESI(-) FT-ICR MS e os dados processados conforme descrito no capítulo 4.



**Figura 40.** (a) Cromatogramas de alguns dos óleos estudados (GC-FID Óleo total, sendo o eixo x tempo de análise, em minutos, na faixa entre 5-120 min e o eixo y abundância relativa, em pico ampere (pA), na faixa entre 0-300 pA); (b) Cromatogramas de íons seletivos das frações de hidrocarbonetos saturados  $m/z$  191 (triterpanos) (c) Cromatogramas de íons seletivos das frações de hidrocarbonetos saturados  $m/z$  217 (esteranos), sendo o eixo x tempo de análise, em minutos, na faixa entre 20-120 min e o eixo y abundância relativa na faixa entre 0-400 pA.

## 6.4. Resultados e discussão

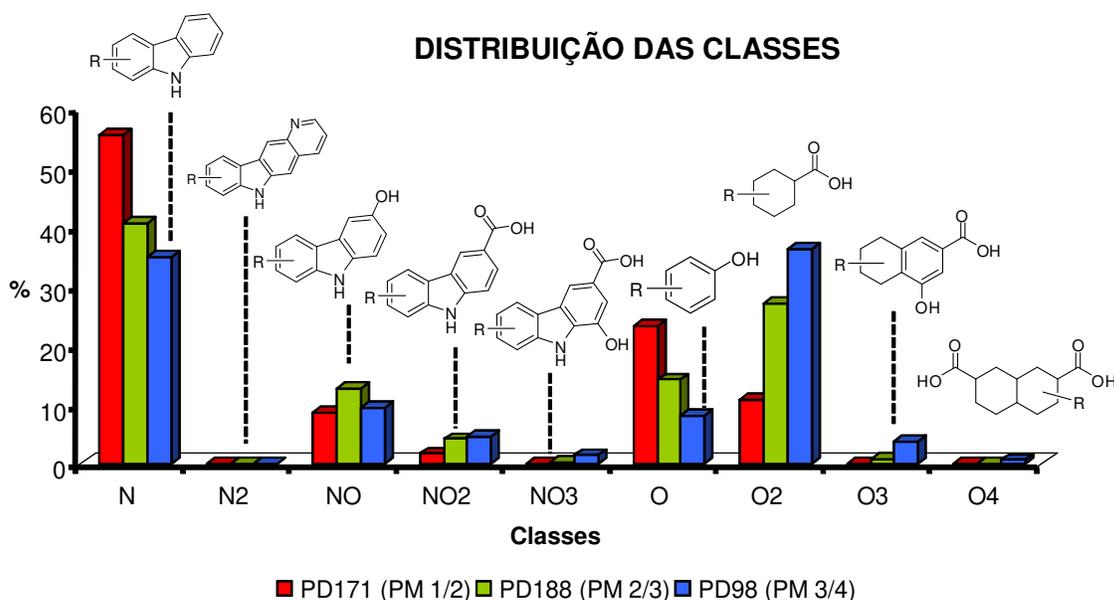
### 6.4.1 Alterações nas classes O2, O e N

A biodegradação altera a distribuição dos hidrocarbonetos saturados e aromáticos através da remoção seletiva, conforme já discutido anteriormente,

enquanto que a distribuição dos compostos de caráter ácido é resultado da combinação da remoção seletiva, da preservação e da geração<sup>242,243</sup>.

Devido à imensa quantidade de dados contidas nos espectros de ESI FT-ICR MS, as discussões a seguir serão baseadas nas três amostras **PD171**, **PD188** e **PD98**, as quais representam a classificação mencionada anteriormente. Cabe salientar que as tendências retratadas para estas amostras são estendidas a todo o conjunto das amostras analisadas.

Os resultados obtidos para as amostras foram comparados em função das classes presentes, em função da distribuição por DBE, e apenas para a classe **O2** em função do número de carbonos. A **Figura 41** ilustra os resultados obtidos para a distribuição das classes das amostras em ordem de nível de biodegradação: **PD171 < PD188 < PD98**.



**Figura 41.** Distribuição das classes em função do grau de biodegradação

A classe **N** é a mais abundante nestes óleos e seus compostos correspondem aos análogos do carbazol<sup>244</sup>. A classe **O** é relativamente abundante na amostra mais preservada e a ela atribuem-se os análogos dos fenóis<sup>244</sup>.

<sup>242</sup> Kim, S.; Stanford, L.A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A.G.; Clifford, W.; Qian, K.; Wenger, L. M.; Mankiewicz, O. *Org. Geochem.* **2005**, 36, 1117-1134.

<sup>243</sup> Behar, F. H., Albrecht, P., *Org. Geochem.* **1984**, 6, 597-604, b) Jaffé, R., Gallardo, M. T., *Org. Geochem.* **1993**, 20, 973-984

<sup>244</sup> Hughey, C. A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A.G.; Quian, K.; Robbins, W. K. *Org. Geochem.* **2002**, 33, 743-759

Entretanto, a biodegradação altera a distribuição de classes em níveis diferentes conforme aumenta o nível de biodegradação na escala de PM. É visível o aumento da abundância relativa dos compostos das classes **O2** e **NO2** e a redução relativa dos compostos das classes **N** e **O**.

O aumento da classe **O2** é mais acentuado para a amostra com o maior nível de biodegradação estudado (**PD98**) e este aumento pode ser atribuído à geração de ácidos naftênicos através da oxidação parcial dos hidrocarbonetos. A degradação bacteriana de *n*-alcanos, por exemplo, envolve a oxidação de um grupo metila terminal produzindo um álcool que, após desidrogenação, transforma-se em ácido carboxílico, passando anteriormente por aldeído. Sendo assim, ácidos carboxílicos são gerados durante a biodegradação de óleos crus tanto sob condições aeróbicas quanto anaeróbicas<sup>243</sup>.

A redução observada para os compostos da classe **N** pode não ser real. De fato, os compostos da classe **N** podem permanecer inalterados em abundância absoluta e a redução pode estar atribuída à diluição resultante da adição de espécies da classe **O2**, ao consumo microbiológico ou a redução da eficiência de ionização na presença de espécies ácidas.

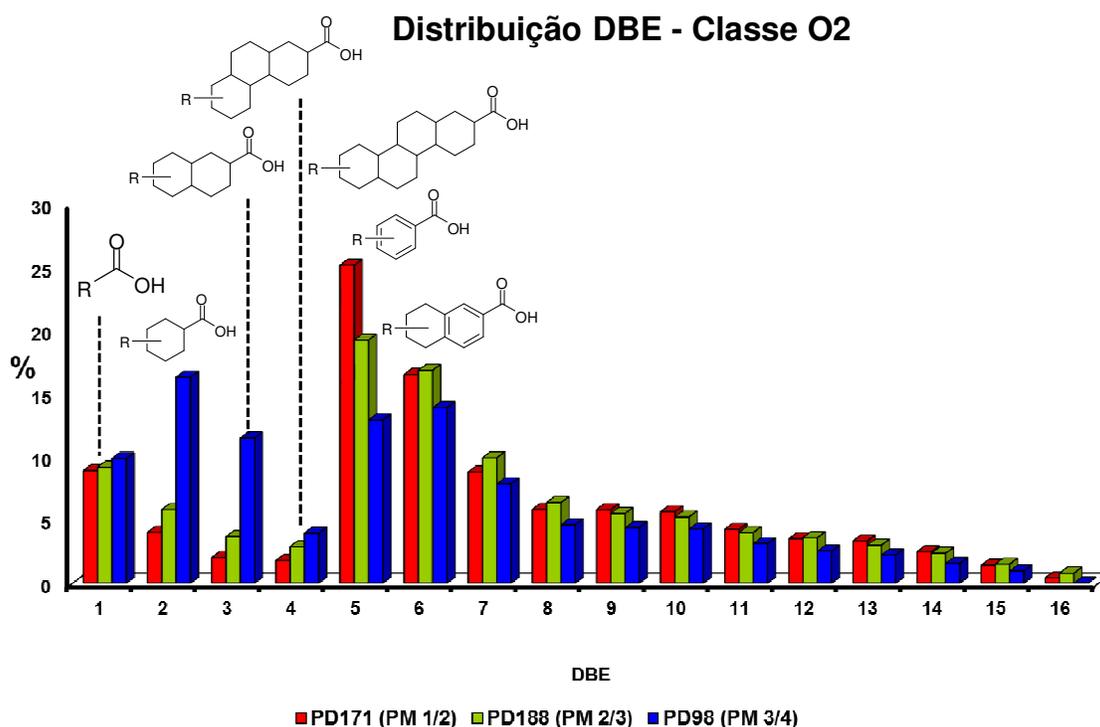
A degradação anaeróbica dos compostos alquil-nitrogenados introduz grupos funcionais fenólicos (classe **NO**). Entretanto, estes compostos podem ser consumidos com o avanço da biodegradação, que pode ocorrer em condições aeróbicas ou anaeróbicas, resultando nos compostos das classes **NO<sub>x</sub>**<sup>36</sup>

Na análise por *electrospray* no modo negativo, a eficiência de ionização tende a ser maior à medida que aumenta a acidez das espécies e, portanto, os ácidos carboxílicos são ionizados de modo mais eficiente<sup>244</sup>. Visto que os compostos possuem eficiências de ionização distintas, a quantificação neste caso não é possível, e o estudo será focado apenas em avaliar como se comportam compostos similares frente aos diferentes níveis de biodegradação.

Não somente a abundância relativa dos compostos da classe **O2** aumenta com a biodegradação, como também uma alteração no perfil de distribuição das séries é observada. A comparação na distribuição das séries (diferentes valores

de DBE) da classe **O2** para as amostras **PD171**, **PD188** e **PD98**, ilustrada na **Figura 42**, mostra claramente diferenças atribuídas ao efeito da biodegradação.

Na amostra preservada, verifica-se uma abundância relativa elevada para os ácidos tetracíclicos e pentacíclicos (DBE 5 e 6 respectivamente). À medida que aumenta o nível da biodegradação, o máximo vai se deslocando inicialmente para a região de DBE 1 (ácidos acíclicos) e DBE 2 (ácidos monocíclicos) até a região de DBE de 3 e 4 (ácidos dicíclicos e tricíclicos) em amostras mais biodegradadas. Curiosamente, verifica-se um decréscimo para a abundância relativa das séries com DBE >6. Este decréscimo é possível que esteja associado à menor eficiência de ionização destes compostos, visto os valores de  $K_a$  inferiores quando comparados com os dos ácidos de menor número de anéis.



**Figura 42.** Distribuição de DBE da classe O2 em função da biodegradação

A técnica de ESI(-) FT-ICR MS possibilita a caracterização detalhada de vários compostos contendo heteroátomos. Entretanto, além da sua limitação com relação à quantificação, a técnica não possibilita a diferenciação entre isômeros. A atribuição de estruturas foi sempre que possível baseada em relatos da

literatura. A série de compostos associados à DBE 2 é especialmente interessante, pois nela se enquadram as moléculas de biomarcadores característicos de membranas celulares de diversas bactérias do gênero *Alicyclobacillus*<sup>245</sup>, conforme reportado por Rodrigues *et al.*<sup>246</sup>, que caracterizaram a distribuição de ácidos  $\omega$ -ciclohexil-undecanoicos em óleos marinhos evaporíticos e lacustres de água doce brasileiros. Para as amostras mais preservadas, as séries de compostos com DBE 5 e 6 estão associadas aos biomarcadores ácidos esteranoicos e hopanoicos, respectivamente<sup>29,36,247</sup>. Com o avanço da biodegradação ácidos aromáticos passam a estar também associados as séries a partir de DBE 5.

Cabe ressaltar que o conjunto de amostras estudadas alcançou somente níveis moderados de biodegradação. No entanto, relatos da literatura demonstram que, com o avanço da biodegradação a níveis mais severos, os ácidos acíclicos (DBE1) são reduzidos drasticamente, os ácidos mono, di e tricíclicos (DBE 2,3 e 4) tornam-se os majoritários e os ácidos pentacíclicos (DBE 6) reduzem substancialmente<sup>242</sup>. Desta forma, o que se verifica com o avanço da biodegradação é uma redução dos ácidos acíclicos em relação aos ácidos cíclicos, permanecendo os ácidos tricíclicos como os majoritários nos níveis mais severos.

Alterações, embora mais discretas, são observadas para as séries de compostos da classe **O** com o avanço da biodegradação (**Figura 43**). A série com DBE4, atribuída aos fenóis<sup>228</sup>, é a mais abundante na amostra mais preservada (**PD 171**) e a abundância relativa das demais séries (DBE de 5 a 14) reduz gradativamente. Para os níveis de biodegradação representados na **Figura 43**, a redução na abundância relativa da série DBE 4 é a mais acentuada, permanecendo as demais praticamente inalteradas ou levemente aumentadas relativamente.

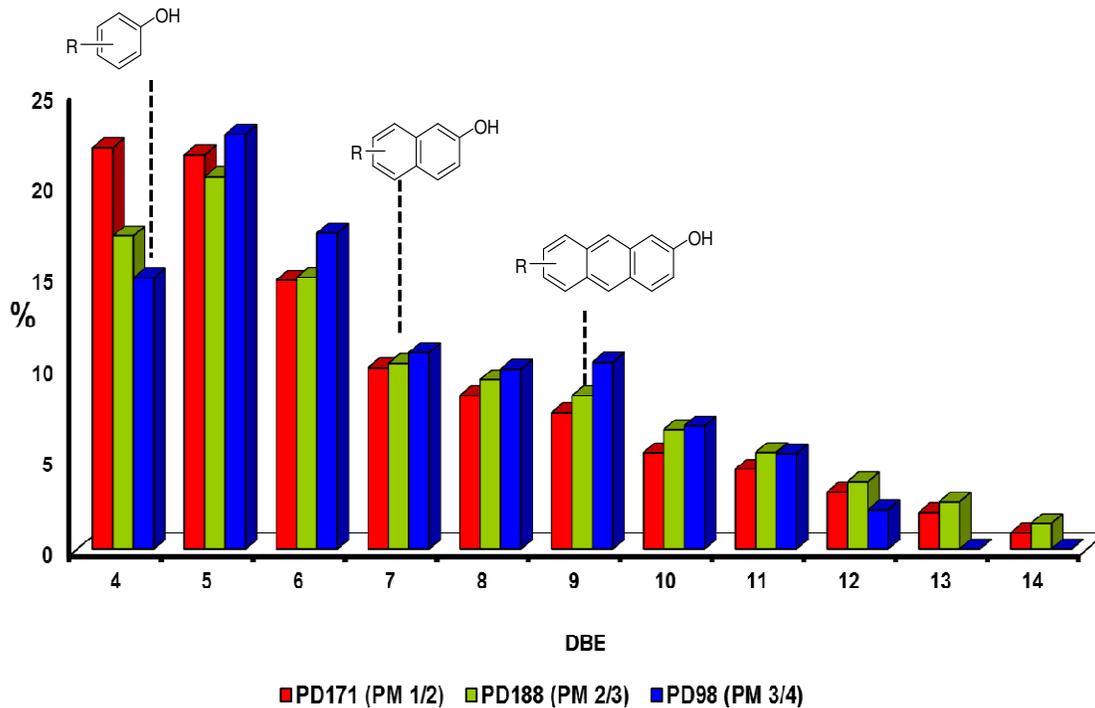
---

<sup>245</sup> a) Stanford, L. A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; Czarniecki, J.; Wu, X. A. *Energy Fuels*, **2007**, 21, 973-981. b) De Rosa, M.; Gambacorta, A.; Minale, L. *Chem. Commun.*; **1971**, 1334-1137 and *Evolutionary Microbiology* **2002**, 52, 109-113.

<sup>246</sup> Rodrigues, D. C.; Koike, I.; Reis, F. de A. M.; Alves, H. P.; Chang, H. K. L. A.; Trindade, L. A. F.; Marsaioli, A. J.; *Org. Geochem.* **2000**, 31,11, 1209-1222.

<sup>247</sup> Lopes, J. A. D.; Neto, E. V. S.; Mello, M. R.; Koike, L.; Marsaioli A. J.; Reis, F. de A. M. *Chem. Geol.* **1999**, 158, 1-10.

## Distribuição DBE - Classe O



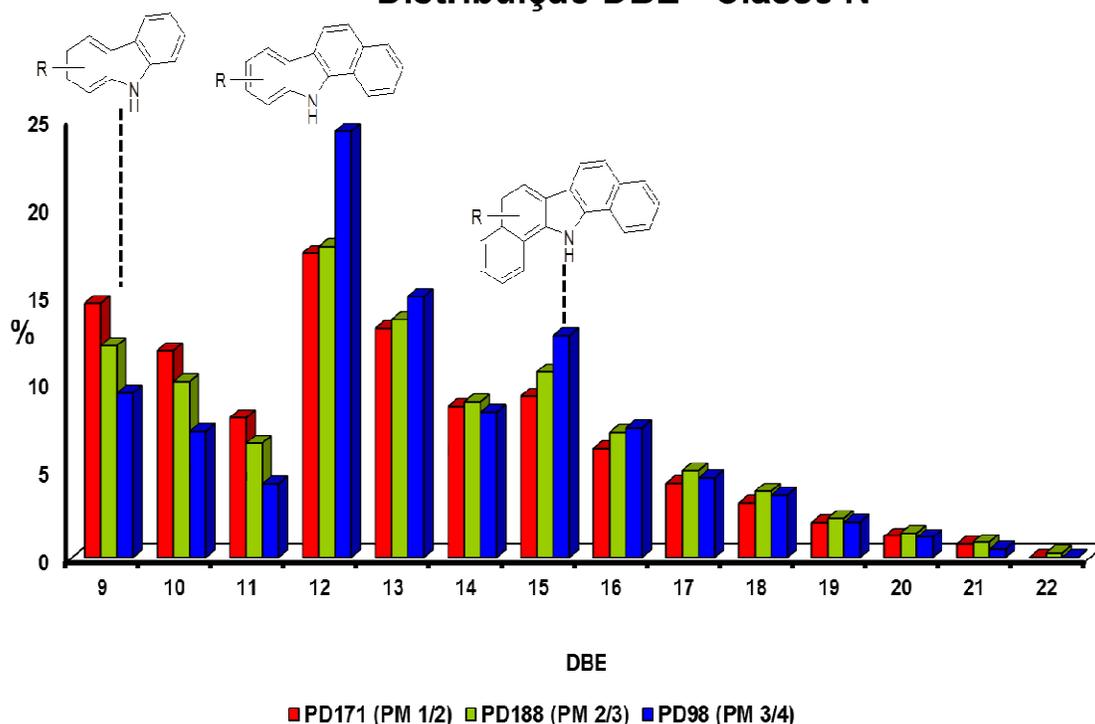
**Figura 43.** Distribuição de DBE da classe **O** em função da biodegradação

Várias explicações foram apontadas anteriormente para justificar a redução progressiva da abundância da classe **N** em relação à abundância da Classe **O2** à medida que a biodegradação aumenta. Caso esta redução fosse devido apenas a efeitos de diluição ou eficiência de ionização, a distribuição das séries deveria permanecer inalterada. Entretanto, conforme evidenciado na **Figura 44**, as séries de DBE 9 (carbazóis), 10 e 11 sofreram leve redução, e as de DBE 12 (benzocarbazóis), DBE 13, DBE 15 (dibenzocarbazóis) e DBE 16 são as mais abundantes na amostra com nível de degradação PM 3/4, sendo portanto as mais resistentes à biodegradação. Estudos descritos na literatura sobre o efeito da biodegradação na distribuição dos alquilcarbazóis<sup>248</sup> e benzocarbazóis<sup>249</sup> também indicam alterações nos compostos pirrólicos. Estas alterações foram diferenciadas de acordo com o nível de biodegradação e mostraram-se dependentes da estrutura.

<sup>248</sup> Chunming, Z.; Bowen, M.; Larter, S. R.; Qianhua, X. *Chin. J. Geochem.* **2002**, 21, 140-146.

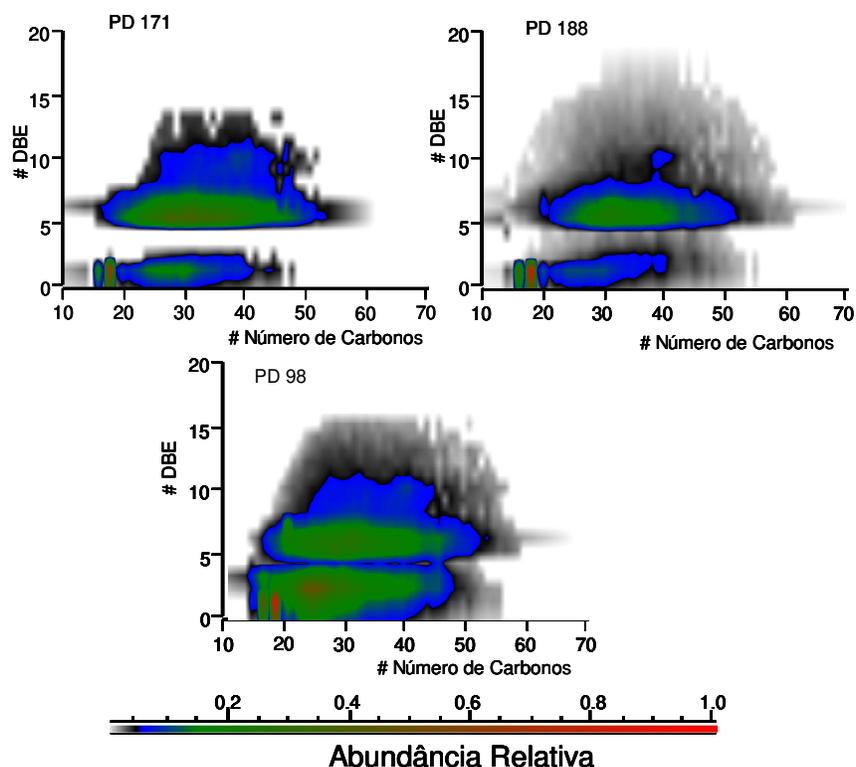
<sup>249</sup> Huang, H.; Ren, F.; Larter, S. R. *Chin. Sc. Bull.* **2002**, 47, 1734-1739.

## Distribuição DBE - Classe N



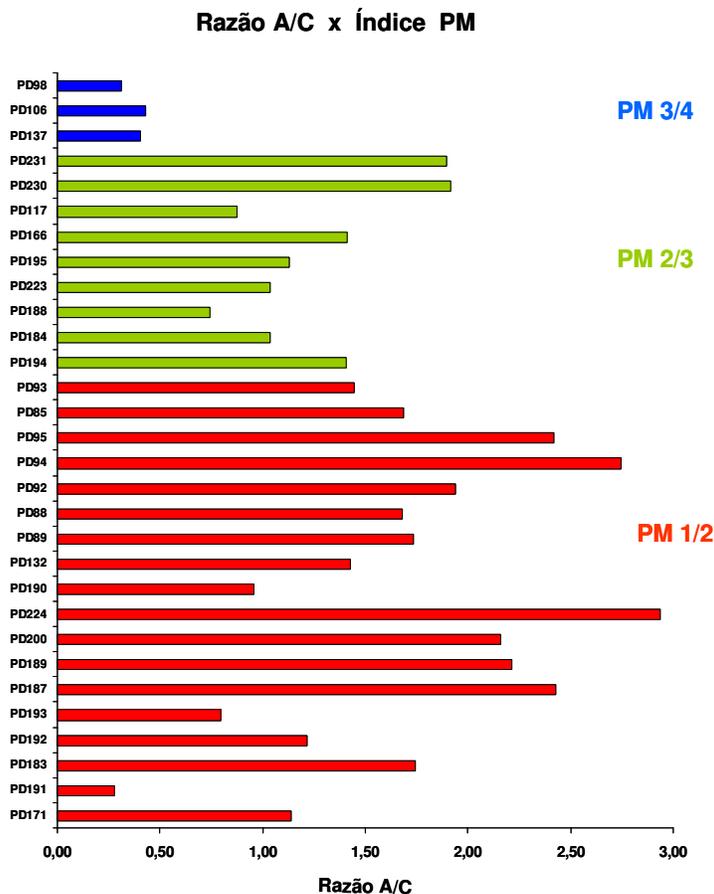
**Figura 44.** Distribuição de DBE da classe N em função da biodegradação

A distribuição do número de carbonos x DBE da classe **O2** foi avaliada para as três amostras selecionadas. Algumas das observações já mencionadas anteriormente ficam mais fáceis de ser visualizadas no diagrama apresentado na **Figura 45**, acrescidas das informações do número de carbonos. A amostra PD171, por exemplo, apresenta os ácidos de DBE 1 e DBE 5 como sendo os mais abundantes e apresentam também a menor extensão de número de carbonos para os ácidos de DBE 1 dentre as amostras selecionadas. A presença dos compostos das séries de valores de DBE > 7 nas amostras biodegradadas (PD 188 e PD98), em abundância relativa menor, pode ou não ser devida a efeitos de supressão iônica. Entretanto, mesmo nessas condições, a faixa de número de carbonos é maior nessas amostras, sugerindo que compostos de maior peso molecular estão sendo formados.



**Figura 45.** Distribuição de número de carbonos x DBE da classe **O2** para as amostras **PD171** (PM1/2), **PD188** (PM 2/3) e **PM 98** (PM 3/4)

Kim *et al.*<sup>228</sup> propuseram a utilização de um índice de biodegradação baseado no cálculo da razão entre as abundâncias relativa dos ácidos acíclicos e dos ácidos cíclicos (razão A/C), de modo a traduzir as alterações no perfil de distribuição de DBE dos ácidos, estimando assim, o grau de biodegradação. Os resultados obtidos da razão A/C para as trinta amostras de óleo estudadas estão representados na **Figura 46**. Para onze dentre as dezoito amostras do conjunto PM 1/2, os valores de A/C foram maiores do que 1,5. Das nove amostras do conjunto PM 2/3, sete apresentaram valores de A/C entre 1,5 e 0,5. Os valores de A/C para as três amostras do conjunto PM foram inferiores a 0,5. As diferenças observadas podem estar relacionadas à aplicação da razão A/C a um conjunto maior de amostras, o que acaba evidenciando diferenças entre elas, mesmo com a preocupação de selecionar amostras da mesma bacia, de mesma origem e grau de evolução térmica semelhantes.



**Figura 46.** Razão A/C (ácidos DBE 1/Σ ácidos DBE 2,3 e 4) para as amostras após classificação pelo índice de Peter e Maldowan<sup>222</sup>.

### 6.4.2 Análise multivariada

A quimiometria<sup>250</sup> 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

<sup>250</sup> Bruns, R.E.; Faigle, J. F. G. *Química Nova*, **1985**, 2, 84-99.

variáveis, como os dados das abundâncias relativas dos compostos polares obtidos por ESI FT-ICR MS.

A análise por componentes principais (PCA, do inglês *Principal Components Analysis*) é uma das técnicas mais importante dentre as utilizadas na análise multivariada de dados<sup>251</sup>.

Com o propósito de utilizar o perfil dos compostos polares da classe O2 como indicadores para os níveis de biodegradação, a ferramenta quimiométrica PCA foi utilizada, com o intuito de agrupar óleos de um mesmo nível de biodegradação considerando o conjunto de trinta amostras analisadas.

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 sequência 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<sup>251</sup>.

O potencial da análise das componentes principais está justificado 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

---

<sup>251</sup> Massart, D. L.; Vandeginste, L. M. C.; Buydens, S. J.; Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A. Amsterdam: Elsevier., 1997, ISBN 0-444-82854-0

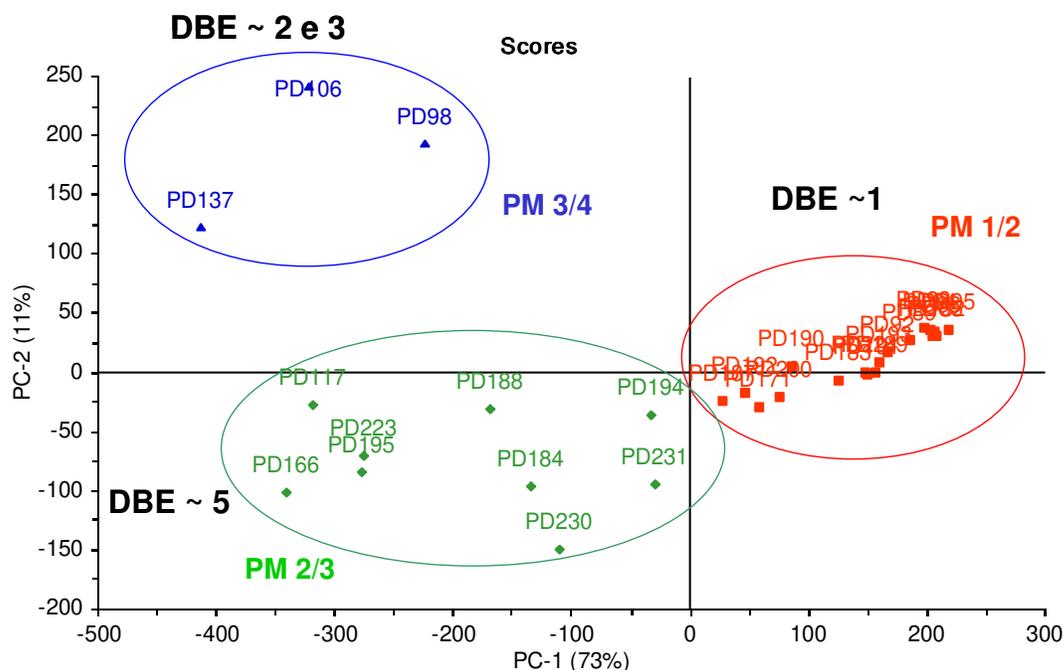
que não descrevem e que são classificadas como ruídos. Sendo assim, a matriz de dados é decomposta em dois conjuntos. O primeiro contém as informações que explicam a estrutura formada por duas matrizes: matriz T ou matriz de *score*, que são as coordenadas dos objetos no novo espaço dimensional, e matriz 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 consiste numa sequência de decomposição dos dados, onde as componentes principais são determinadas uma a uma, desde a primeira com maior explicação da variação dos dados, até a última, com a menor explicação da variação dos dados, e pode ser também visualizado através de gráficos em três dimensões.

A partir do processamento dos espectros de ESI(-) FT-ICR MS obtidos para as trinta amostras de óleo utilizando o *software* Composer, os compostos identificados para a classe O2 e as intensidades relativas foram utilizados para construção da matriz de dados. Uma matriz 777 x 30, contendo 777 variáveis e 30 amostras relacionadas aos compostos da classe O2 (ácidos carboxílicos) foi construída e os dados foram normalizados em relação à intensidade total da classe O2 de cada amostra. Os dados foram processados usando o *software* *Unscrambler* (Versão 10.1 Camo Software AS, Noruega). Na análise por componentes principais, o gráfico de *scores* (**Figura 47**) permite a visualização da distribuição das amostras e as relações entre elas, tais como a formação de grupamentos indicando as semelhanças.

Após aplicação dos tratamentos quimiométricos de PCA, foi possível a separação das amostras em três grupos: não biodegradada e levemente biodegradada (PM=1/2), biodegradada (PM=2/3) e biodegradada (PM=3/4), conforme mostra a **Figura 47**. Com base no gráfico de variância explicada obtido, podemos observar que a primeira componente principal explica aproximadamente 73% (PC1) da variação contida nos dados, a segunda componente principal explica 11% (PC2). Com isso, podemos dizer que quase todas as informações

relevantes ao modelo (aproximadamente 84%) são explicadas por estas duas componentes.



**Figura 47.** Gráfico de *Scores* e *Loadings* do conjunto de amostras do estudo de biodegradação

Analisando o gráfico de *loadings* (**Figura 47**) para estas 2PCs, compostos com DBE ~ 1 são responsáveis pelo agrupamento das amostras com nível de biodegradação PM 1/2. Para as amostras classificadas como PM 2/3 e PM 3/4, os compostos com DBE ~ 5 e ~ 2/3 são os responsáveis pelo agrupamento, respectivamente.

Os resultados de ESI FT-ICR MS mostraram que é possível correlacionar o perfil dos compostos polares da classe **O2** para distinguir óleos de distintos graus de biodegradação. Como os perfis destes compostos são facilmente obtidos, onde cada análise demanda em média sete 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 grau de biodegradação.

## 6.5 Conclusão e perspectivas futuras

As análises dos compostos polares ácidos por ESI FT-ICR MS das trinta amostras de óleos de diferentes níveis de biodegradação revelam diferenças apreciáveis entre os mesmos. Estas diferenças, mostradas para três das trinta amostras analisadas, podem ser notadas até mesmo, por uma simples análise visual, evidenciando o potencial da técnica.

A partir do conjunto de dados da análise por ESI FT-ICR MS, diversas conclusões sobre os efeitos da biodegradação nos compostos polares ácidos e o tratamento matemático destes efeitos para prever esta informação geoquímica tão relevante foram obtidas e são sumarizadas a seguir:

1. As maiores alterações foram observadas para as classes contendo oxigênio, e a intensidade relativa das classes contendo mais que um heteroátomo (**NO<sub>x</sub>** e **O<sub>x</sub>**) aumenta conforme aumenta o nível de biodegradação dos óleos analisados.
2. A distribuição das séries das classes **O**, **O2** e **N** são alteradas em maior ou menor extensão com a biodegradação.
3. Em relação à distribuição dos compostos da classe **O2**, notou-se aumento da proporção dos compostos com DBE 2 e 3 com o avanço do grau de biodegradação. Para a classe **O**, os compostos da série com DBE 4, os fenóis, foram os mais alterados e verificou-se uma redução na sua abundância relativa com o avanço da biodegradação.
4. A classe **N** apresentou alterações bem sutis. A maior alteração foi verificada para os compostos de DBE 9 (carbazóis), sendo que os compostos de DBE 12 (benzocarbazóis) e DBE 15 (dibenzocarbazóis) foram os mais persistentes nos níveis de biodegradação das amostras estudadas.
5. Para os compostos da classe **O2** de uma mesma série, o grau de alquilação aumentou com o aumento da biodegradação, sugerindo que compostos de maior peso molecular estão sendo formados.

6. A intensidade relativa dos compostos da classe **O2**, por meio de análise quimiométrica, agrupou óleos de estágios similares de biodegradação. O PCA mostrou-se uma eficiente ferramenta para classificar óleos em relação à biodegradação, sendo sensível às alterações verificadas nos ácidos carboxílicos.

A criação de modelos baseados nas análises quimiométricas como PLS ou SIMCA poderá ser um caminho a ser seguido para, a partir de um determinado perfil, inferir uma classificação para os óleos de acordo com os aspectos desejados, por exemplo, nível de biodegradação, de evolução térmica, origem, etc. Estas análises permitem a criação de modelos baseados em amostras referência em que é possível atribuir o perfil das mesmas aos diferentes níveis. 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 referência contidas no seu banco de dados, irá por comparação ao perfil adicionado inferir uma classificação para o mesmo.

Além de classificar óleos do ponto de vista geoquímico, modelos de predição e estimação de propriedades a partir dos dados de FT-ICR MS e baseados em ferramentas tais como PLS, SIMCA e SVM deverão ser buscados. Estes modelos podem ser extremamente úteis nos casos em que as determinações são demoradas ou em que não se dispõe de volume de amostra suficiente. Dentre essas propriedades, modelos assertivos de predição do valor do NAT, por questões econômicas relacionadas à valoração do petróleo no momento da descoberta do campo, são, por exemplo, de extrema importância para a indústria do petróleo.



## 7. ESTUDOS DE FORMAÇÃO DE EMULSÕES: PRODUÇÃO DO PETRÓLEO

### 7.1. Considerações iniciais

O estudo do escoamento do petróleo do reservatório produtor até as unidades de tratamento primário, em águas profundas e arranjos de longo percurso, tem se tornado um tópico fundamental para a definição e dimensionamento das instalações de produção em campos de petróleo e gás.

Os principais desafios para garantia de escoamento estão relacionados com a precipitação e/ou deposição de parafinas e asfaltenos, alta viscosidade do petróleo, formação de emulsões, hidratos e incrustações inorgânicas. No processo de produção do petróleo, é muito comum a formação de emulsões do tipo água-em-óleo (A/O), decorrentes do escoamento simultâneo dos fluidos e das propriedades físico-químicas do petróleo. A estabilidade da emulsão formada e o incremento de viscosidade associado podem afetar significativamente a perda de carga do escoamento e a capacidade dos sistemas de produção, especialmente daqueles situados em ambiente *offshore*.

O petróleo é sabidamente uma mistura complexa que contém um número muito grande de espécies moleculares, incluindo compostos funcionalizados que apresentam atividade interfacial<sup>252</sup>. Estes compostos podem afetar o comportamento de fase do petróleo quando em contato com uma ou mais fases, como água ou sólidos, sendo importante durante o processamento primário do petróleo tanto pela formação de emulsões<sup>253,254</sup> quanto de espuma<sup>255</sup>. Estes

---

<sup>252</sup> Speight, J. G. *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 3rd ed., revised and expanded; Marcel Dekker: New York, **1999**.

<sup>253</sup> Ese, M. H. Langmuir Film Properties of Indigenous Crude Oil Components. Influence of Demulsifiers. Ph.D. thesis, University of Bergen, Norway, **1999**.

<sup>254</sup> Sjoblom, J.; Aske, N.; Auflem, I. H.; Brandal, Ø.; Havre, T. E.; Sæther, Ø.; Westvik, A.; Johnsen, E. E.; Kallevik, H. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, *100-102*, 399-473.

<sup>255</sup> Vikingstad, A. K. Static and Dynamic Studies of Foam and Foam-Oil Interactions. Ph.D. thesis, University of Bergen, Norway, **2006**.

compostos também influenciam as propriedades de molhabilidade da rocha reservatório<sup>256</sup>.

O conhecimento da natureza química dos compostos presentes nas fases durante o processamento primário do petróleo é de suma importância durante a produção e transporte do óleo. Muitas classes de compostos heteroatômicos constituintes do petróleo apresentam atividade interfacial. Porém, os ácidos carboxílicos merecem especial destaque<sup>257</sup>.

A formação de emulsão durante a produção passa a constituir um aspecto de extrema importância no que tange a garantia de escoamento, pois a alteração das propriedades da fase líquida pode modificar as condições de deposição das frações orgânicas (parafinas e asfaltenos) e inorgânicas (incrustação de sais), além do papel fundamental de diminuir o risco de formação de bloqueios de linhas por hidrato. A instabilidade/estabilidade da emulsão pode ainda ser um aspecto complicador para a corrosão de linhas e no processo de separação água-óleo nas facilidades de produção.

A formação de emulsões durante a produção de petróleo gera custos, tanto em relação aos produtos químicos usados como às perdas na produção. Durante o processo de produção de petróleo, a emulsificação do óleo pode ocorrer através do cisalhamento imposto por bombas, válvulas, acidentes na linha e outros equipamentos de processo. As partículas sólidas finamente divididas oriundas da própria formação produtora e as moléculas tensoativas naturais do petróleo podem aumentar a produção e a estabilidade do óleo emulsificado nas águas oleosas<sup>258</sup>.

Uma emulsão é comumente definida como uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis onde uma das fases encontra-se dispersa na outra sob a forma de gotas de tamanho microscópico ou coloidal<sup>259</sup>. Emulsões são estabilizadas por emulsificantes (ou seja, agentes com atividade interfacial) que tendem a se concentrar na interface água/óleo onde formam um filme interfacial.

---

<sup>256</sup> Standal, S. H. Wettability of Solid Surfaces Induced by Adsorption of Polar Organic Components in Crude Oil. Ph.D. thesis, University of Bergen, Norway, **1999**.

<sup>257</sup> Seifert, W. K.; Howells, W. G. *Anal. Chem.* **1969**, 41, 554-562.

<sup>258</sup> Kokal, S. L. "Crude-Oil Emulsions", *Petroleum Engineering Handbook*, SPE, Richardson, Texas, **2005**.

<sup>259</sup> Kokal, S. Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review, *SPE, Saudi Aramco*, **2005**.

Pode-se dizer, então, que as emulsões de óleo cru são estabilizadas cineticamente por filmes interfaciais rígidos que formam uma película sobre as gotas de água e impedem a coalescência das gotas. A estabilidade destes filmes interfaciais, e ainda, a estabilidade de emulsões, dependem de inúmeros fatores, incluindo a composição do petróleo (parafinas, asfaltenos, resinas e graxas), temperatura, tamanho de gota, salmoura entre outros<sup>260</sup>.

A determinação da composição dos filmes interfaciais e principalmente dos agentes emulsificantes é um grande desafio existente na indústria petrolífera. Há inúmeras inferências relatando que, no petróleo, os emulsificantes naturais são as frações com altos pontos de ebulição, como asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos, fenóis e bases orgânicas, sendo estes os principais constituintes dos filmes interfaciais que se formam em torno das gotas de água numa emulsão oleosa<sup>261</sup>. Contudo, há uma grande necessidade de estudos para caracterizar com maior abrangência estes compostos.

## 7.2 Amostras

A técnica de ESI(-) FT-ICR-MS foi utilizada para a análise dos compostos de caráter ácido presentes em amostras de petróleos com comportamento diferenciado frente à formação de emulsão/gel. Os resultados de um conjunto de seis amostras, denominadas de A a F, foram comparados em função das classes presentes, da distribuição de DBE, da distribuição de número de carbonos e do peso molecular médio de cada classe. Também foi analisado o material isolado das interfaces de todos os óleos obtido a partir do procedimento descrito a seguir.

Inicialmente, foram preparadas emulsões A/O com teor de água de 70%v/v. O petróleo é previamente aquecido a 60°C por 1 hora para garantir a solubilização da fração parafínica. Em seguida, é adicionada água salina (NaCl 5,0 m/m% em água Milli-Q) e utiliza-se um homogenizador Polytron PT 3100, na condição de rotação de 8.000 rpm por três minutos para promover a dispersão das gotas de

---

<sup>260</sup> Cambridge, V. J.; Wolcott, J. M.; Constant, W. D. *Chem. Eng. Commum.* **1989**, 84, 97-111.

<sup>261</sup> Stanford, L. A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; Czarniecki, J. Wu, X. A., *Energy Fuels*, **2007**, 21, 973-981.

água no petróleo. Após o preparo, avaliou-se a estabilidade das emulsões geradas em condição estática por quatro horas a 60°C a partir da quantidade de água separada. As emulsões foram centrifugadas a 15.000 rpm (RCF 21130 X g) por 1 hora a 60°C. As fases óleo e água foram separadas e medidas. As emulsões não resolvidas (interface) foram submetidas a procedimento de destilação Dean Stark e os extratos analisados por ESI(-) FT-ICR MS. Para a destilação Dean Stark, 2 gramas de interface não resolvida obtidos após o procedimento de centrifugação são pesados e dispersos em 80 mL de xileno. Esta mistura foi destilada e recolheu-se uma mistura de água e xileno, visto que ocorre a formação de um azeótropo água-xileno. O extrato isento de água foi centrifugado para separação eventual de sal insolúvel e o xileno evaporado em rotaevaporador de forma a obter um extrato orgânico fixo.

A tendência de formação da emulsão dos óleos estudados decresce do óleo **A** para o óleo **F**, sendo que para os óleos **A**, **B** e **C** ocorre a formação de emulsões gelificadas. Algumas características dos óleos estão apresentadas na **Tabela 17** e são típicas de óleos parafínicos.

**Tabela 17.** Características das amostras.

AMOSTRAS	°API	ACIDEZ (mgKOH/g)	TIAC <sup>(2)</sup> (°C)	SAT <sup>(3)</sup> %m/m	ARO <sup>(4)</sup> %m/m	RES <sup>(5)</sup> %m/m	ASF <sup>(6)</sup> %m/m	Resina/ asfalteno	n-Parafinas %m/m
<b>A</b>	31,1	0,03	45,4	57,1	26,2	14,7	2,1	7,0	10,6
<b>B</b>	26,6	0,23	46,1	51,2	24,2	23,1	1,5	15,4	10,8
<b>C</b>	26,9	0,17	39,8	47,9	31,5	18,4	2,2	8,4	8,1
<b>D</b>	27,4	0,57	12,2	50,3	28,2	20,6	0,9	22,9	5,6
<b>E</b>	28,4	0,29	41,1	56,2	25,7	17,1	1,0	17,1	15,4
<b>F</b>	29,8	0,17	26,8	51,1	30,9	16,6	1,4	11,9	7,1

(1)- Nitrogênio Total (2)- Temperatura inicial de aparecimento de cristal (3)- Saturados (4)- Aromáticos  
(5)- Resinas (6)- Asfaltenos

De um modo geral, os óleos apresentam características semelhantes, contudo possuem um comportamento reológico bastante diferenciado. Amostras com grau API semelhantes proporcionam emulsões com viscosidades relativas e estabilidades muito diferentes, conforme evidenciado pelos dados da **Tabela 18**.

Os óleos apresentam baixa acidez (<0,3 mg KOH/g) e não há indícios de biodegradação. Apresentam teor elevado de *n*-parafinas de alto peso molecular, mas com teores e amplitude de distribuição de número de carbono distintos.

**Tabela 18:** Dados de viscosidade dos óleos e das emulsões

AMOSTRA	ÁGUA SEPARADA (%)	Viscosity (mPa.s) – 30°C a 50 s <sup>-1</sup>	
		ÓLEO	EMULSÃO 70% ÁGUA
<b>A</b>	43,2	87,6	3.933,8
<b>B</b>	47,2	16,4	2.392,9
<b>C</b>	2,0	34,6	2.886,5
<b>D</b>	62,0	28,1	497,3
<b>E</b>	40,4	20,8	445,6
<b>F</b>	13,2	26,1	738,9

Comparando as propriedades apresentadas na **Tabela 17** com os dados e as características reológicas e de estabilidade mostradas na **Tabela 18**, não se observa uma correlação entre eles. A emulsão do óleo **D** é a menos estável, provavelmente devido à baixa concentração dos compostos polares (ácidos e asfaltenos) e elevada razão entre as resinas e os asfaltenos. Também, considerando os sistemas parafínicos, a emulsão **D** é a menos sensível a efeitos de gelificação baseado no teor de *n*-parafinas e na TIAC. No caso das emulsões **A** e **B**, a concentração de asfaltenos é maior, mas também se observam teores de água separada elevados devido aos altos valores verificados para o conteúdo em *n*-parafinas. As emulsões **C** e **F** são as mais estáveis, porém totalmente diferentes uma da outra. A emulsão **C** apresenta comportamento de gel e a **F** não. Não fica clara uma possível interação entre os teores de *n*-parafinas e a baixa razão entre as resinas e os asfaltenos como uma possível explicação para os resultados de estabilização e gelificação observados. As emulsões **A** e **B** são menos estáveis do que a emulsão **C**, porém todas têm elevado teor de asfaltenos. Especialmente as emulsões **A** e **C** apresentam os menores valores para a razão entre as resinas e

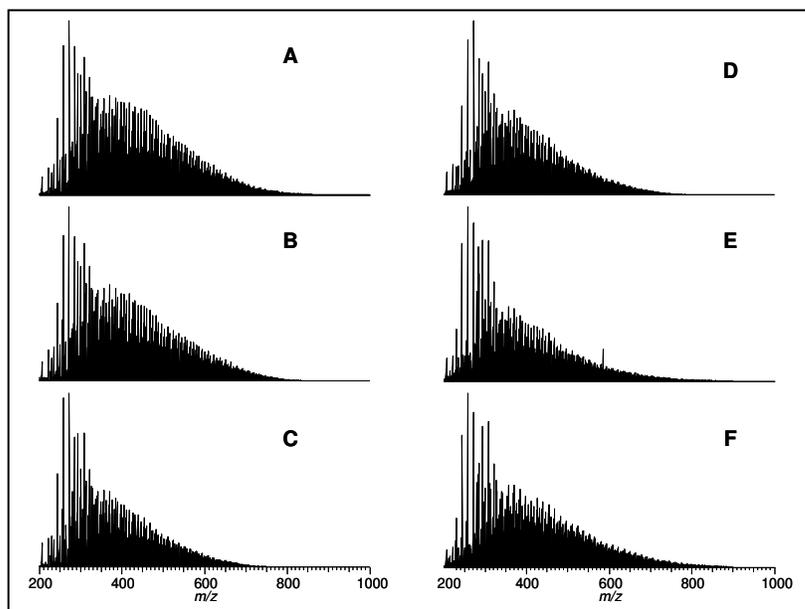
os asfaltenos, no entanto os comportamentos são bem diferentes considerando o aspecto estabilidade.

Isto reforça as conclusões de trabalho anterior<sup>262</sup>, que alertava para o fato de que o comportamento e a estabilidade de emulsões gelificadas são mais complexos e necessitam de estudos mais aprofundados.

A associação entre a precipitação de parafinas e as gotas de água da emulsão aumenta a magnitude das propriedades reológicas dos petróleos parafínicos, mas o comportamento e a estabilidade das emulsões gelificadas verificados para este conjunto de óleos não podem ser explicados apenas com base nas interações entre as n-parafinas e os asfaltenos.

### 7.3. Resultados e discussão

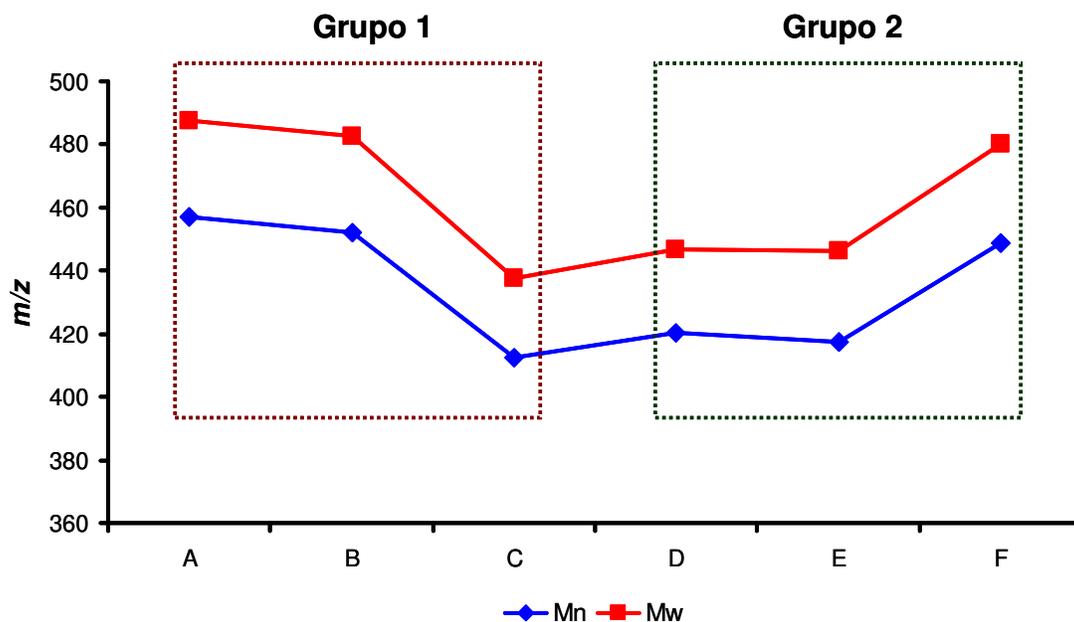
Os espectros de ESI(-) das amostras no modo negativo estão retratados na **Figura 48**. Estes indicam um perfil de compostos polares semelhantes para todos os óleos. Todos os espectros apresentam um perfil bimodal com máximos em  $m/z$  294 e na região de  $m/z$  350- 450.



**Figura 48.** Espectros de ESI(-) FT-ICR MS das seis amostras de óleos.

<sup>262</sup> Oliveira, M. C. K.; Carvalho, R. M.; Carvalho, A. B.; Couto, B. C.; Faria, F. R. D.; Pereira, R. C. L.. *Energy Fuels*, **2010**, 24, 2287-2293.

Uma informação imediata obtida a partir dos espectros dos óleos analisados é a massa média. A **Figura 49** ilustra a distribuição de massa média para os óleos analisados.



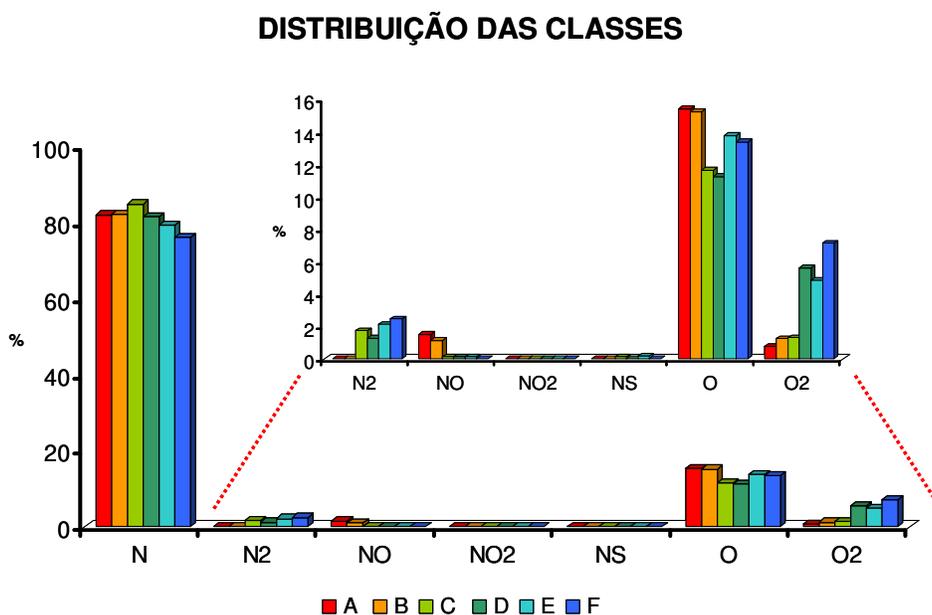
**Figura 49.** Massa média ( $M_n$  e  $M_w$ ) considerando todas as classes presentes nos óleos estudados.  $M_n = \frac{\sum_i (N_i M_i)}{\sum N_i}$ ,  $M_w = \frac{\sum_i (N_i M_i^2)}{\sum N_i M_i}$ ; onde  $M_i$  é massa molecular de cada componente,  $N_i$  é a intensidade de cada composto com massa molecular  $M_i$ .

Considerando que os compostos polares de alto peso molecular podem interagir com parafinas, asfaltenos e resinas para estabilizar a emulsão, espera-se que as amostras do grupo 1 (**A, B, C**), que se caracterizam pela formação de emulsões gelificadas de alta viscosidade, tenham valores elevados de  $M_n$  e  $M_w$  quando comparadas às do grupo 2 (**D, E, F**). Entretanto, esta consideração só é válida para as amostras **A** e **B** do grupo 1 e **D** e **E** do grupo 2. Estes compostos de alto peso molecular podem conter cadeias alquílicas com número elevado de carbonos que podem alinhar com as parafinas, estabilizando a emulsão, além de possibilitar a formação de um arranjo tridimensional que constitui o gel<sup>263</sup>. As

<sup>263</sup>Ibrahim, H. H.; Idem, R. O *Energy Fuels* **2004**, 18, 1038-1048.

amostras **C** e **F** apresentam perfil distinto comparado aos das outras amostras e não se enquadram na consideração anterior. Assim, outros fatores contribuem para o comportamento reológico observado para essas amostras.

Outra tentativa de correlacionar a composição com as propriedades reológicas foi a de avaliar a distribuição de classes dos compostos identificados a partir dos espectros da **Figura 48**. As principais classes de compostos identificadas nos óleos estudados estão apresentadas na **Figura 50**. Todos os óleos apresentam, em termos gerais, uma composição similar. Nota-se que a classe **N** (compostos com núcleo pirrólico) é a de maior abundância relativa, refletindo a baixa acidez dos óleos. Além disso, observa-se maior abundância relativa maior dos compostos da classe **O** em relação aos compostos da classe **O2** (ácidos carboxílicos).



**Figura 50.** Perfil da distribuição de classes dos óleos A - F.

Os compostos da classe **O** podem ser associados aos compostos fenólicos. Entretanto, existem dúvidas se há outras possibilidades de arranjos para estes compostos<sup>264</sup>. Com o propósito de certificar se os compostos da classe **O**, especialmente aqueles com DBE 4, são fenólicos, efetuaram-se experimentos de

<sup>264</sup> Teräväinen, M.J.; Jaana M. H. Pakarinen, J. M.; Wickström, K.; Vainiotalo, P. *Energy Fuels* **2007**, *21*, 266-273

ESI(-)-MS/MS para esta confirmação. A realização de um experimento em espectrometria de massas tandem envolve primeiramente a seleção de um determinado íon e posteriormente sua fragmentação. A resolução para esta seleção é unitária, de modo que ao selecionar um valor nominal de massa de um íon de uma mistura complexa, seleciona-se um conjunto de íons. Esta é a problemática para realização de experimentos de MS/MS em misturas complexas como o petróleo. Uma alternativa é realizar a fragmentação de um composto padrão e comparar este perfil com o obtido do íon de interesse da mistura.

Primeiramente, efetuou-se a fragmentação do composto nonilfenol, o composto fenólico padrão. O espectro de ESI(-) MS/MS obtido para este composto é ilustrado na **Figura 51**. Nota-se que as perdas características estão relacionadas com a fragmentação da cadeia alquílica. Já a **Figura 52** ilustra a fragmentação de um íon de  $m/z$  401, membro da classe O e com DBE 4, possivelmente um composto fenólico. Observe que ao selecionar o íon  $m/z$  401, vários íons foram selecionados (veja o espectro de alta resolução na expansão da **Figura 52**) devido à resolução unitária do ITL (do inglês *ion trap linear*), analisador no qual os experimentos de MS/MS foram realizados. Comparando o espectro do íon  $m/z$  219 do nonilfenol com o do íon  $m/z$  401 ( $C_{28}H_{49}O$ ), nota-se a presença de fragmentos comuns, os íons de  $m/z$  133 e 147. Isto corrobora a proposição de que os compostos da classe O com DBE 4 são compostos fenólicos e apresentam uma cadeia alquílica variável em relação ao número de carbonos.

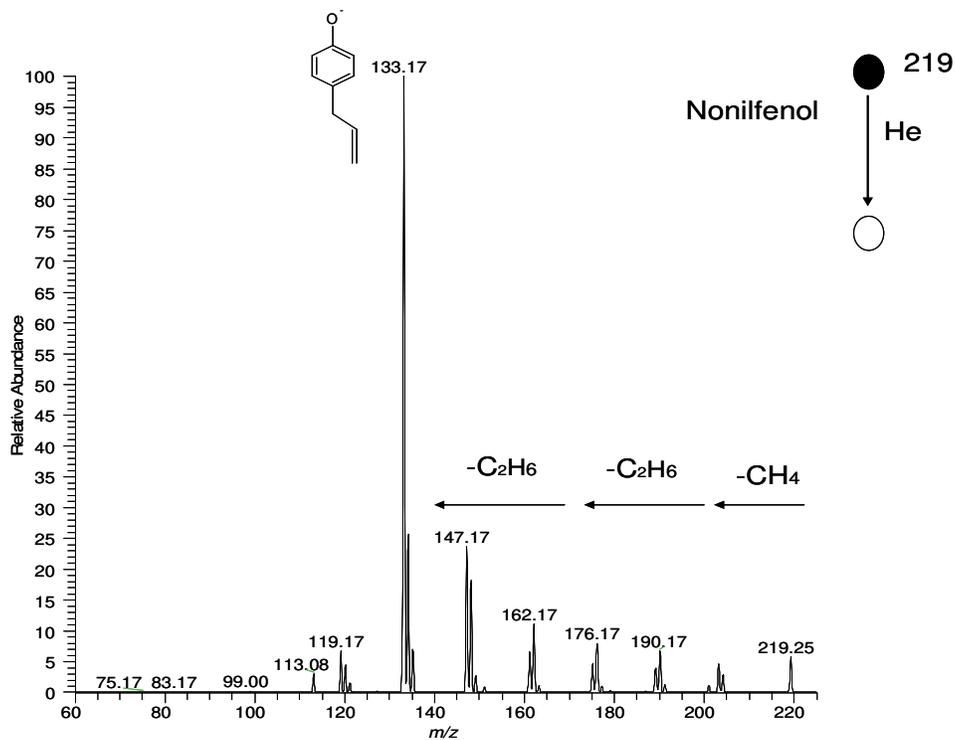


Figura 51. Espectro de ESI(-) MS/MS do nonilfenol.

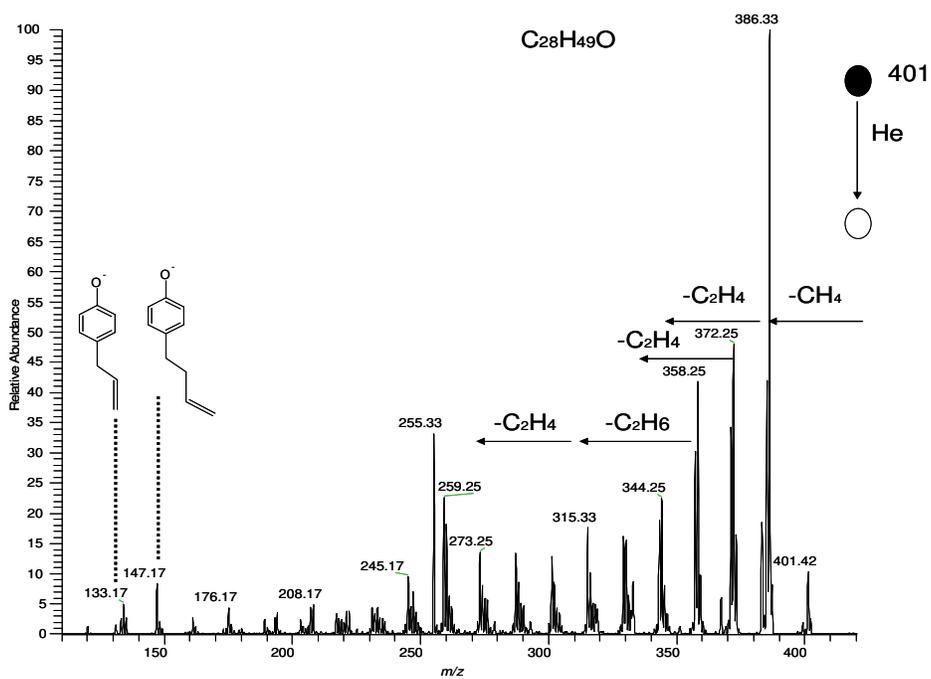
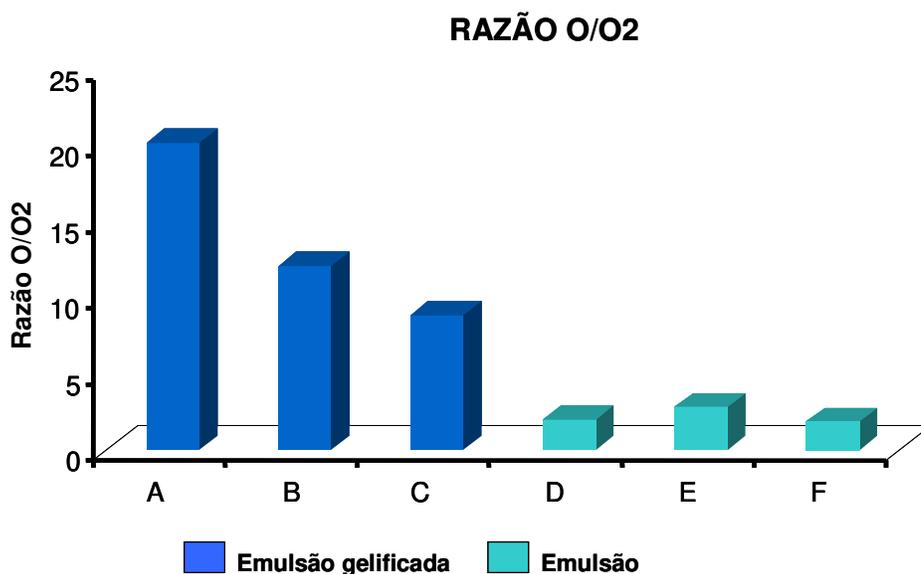


Figura 52. Espectro de ESI(-) MS/MS do íon de  $m/z$  401 e o espectro de alta resolução da faixa de  $m/z$  401. Note que mais de um composto é isolado para o experimento de

MS/MS no ITL, assim as fragmentações observadas são provenientes de todos estes íons detectados.

Buscando diferenciar as amostras, a razão entre as abundâncias relativas das classes **O** e **O2** (razão O/O2) dos óleos, reportada na **Figura 53**, foi calculada. Através desta razão, é possível a separação em dois grupos: os que apresentam valores elevados da razão O/O2 (> 5) e que coincidem com o grupo dos óleos com tendência a formação de emulsão gelificada (**A, B, C**), e os que apresentam razão O/O2 < 5, caracterizados pelos óleos com tendência à formação de emulsão (**D, E, F**). Os resultados sugerem que os compostos fenólicos contribuem para a formação de emulsões gelificadas. Estes compostos possuem estruturas que permitem (i) interações intermoleculares por ligação de hidrogênio que facilitam a formação de grandes agregados e (ii) interações de van der Waals, por exemplo, interações  $\pi$  *stacking*, que aproximam os agregados uns dos outros<sup>265</sup>.



**Figura 53.** Razão O/O2 para as seis amostras de óleos

Com os resultados obtidos e considerando a complexidade do sistema em estudo, é prudente considerar que outros fatores, além da presença de fenóis e

<sup>265</sup> Xu, X. A. *Energy Fuels*. **2008**, *22*, 2346-2352.

ácidos carboxílicos, estejam influenciando na extensão da emulsão, conforme avaliada.

É sabido que os compostos fenólicos e os ácidos carboxílicos presentes nos óleos geralmente apresentam características emulsificantes por possuírem uma cadeia alquílica grande, a parte hidrofóbica, e um grupo polar (hidroxila ou carboxila), a parte hidrofílica. A conjugação destas características confere a estas duas classes de compostos um grande potencial para atuar como agentes interfaciais que estabilizam emulsões. Interações intermoleculares, como ligações de hidrogênio, são possíveis entre estes compostos, o que pode contribuir para a formação de agregados tridimensionais, o gel.

Além disso, a tendência apresentada na **Figura 53** poderia ser o resultado da associação dos compostos fenólicos com agentes reconhecidamente formadores de gel, por exemplo, as parafinas de elevado peso molecular presentes nestes óleos, potencializando a formação de gel com viscosidades cada vez mais elevadas<sup>266</sup>.

Visintin *et al.*<sup>266</sup> propuseram que as emulsões gelificadas de parafinas são formadas numa primeira etapa com a precipitação das partículas de parafina (abaixo da TIAC) que podem ficar adsorvidas na interface líquido-líquido estabilizando a emulsão (*pickering emulsion* – emulsões estabilizadas por sólidos). Posteriormente, os flocos de parafina sólida crescem continuamente traçando água na sua rede cristalina parafínica. Avaliando o mecanismo proposto, a estabilidade do sistema pode estar relacionada a dois fatores:

- 1- Ao teor de *n*-parafinas e a sua composição em termos de distribuição de carbonos, peso molecular, etc.
- 2- Aos compostos polares presentes no óleo que poderiam influenciar na interface água-óleo, tornando mais fácil um possível processo de adsorção.

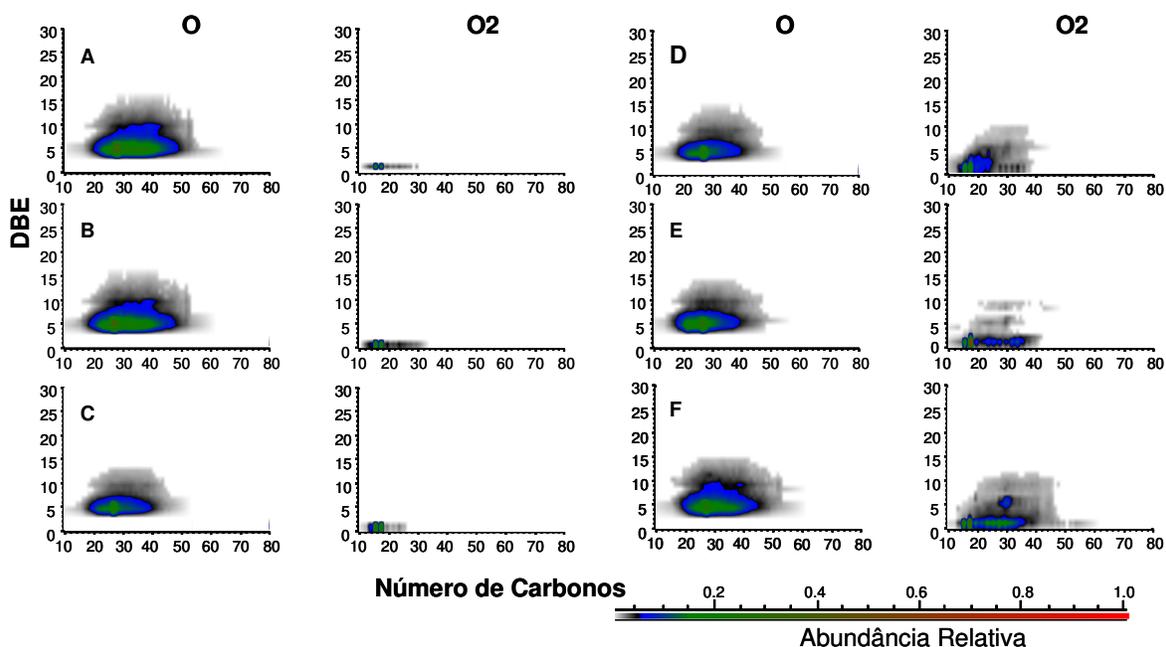
Para avaliar a influência da distribuição de DBE e número de carbonos das classes **O** e **O2** no comportamento reológico dos óleos, gráficos de carbono e DBE foram construídos para os seis óleos (**Figura 54**).

---

<sup>266</sup> Visintin, R. F. G.; Lockhart, T. P.; Lopasin, R.; D'Antona, P. J. *Non-Newtonian Fluid Mech.* **2008**, 149, 34-39.

Os compostos mais abundantes da classe **O** estão situados entre DBE 4 e 12 com número de carbonos variando de 10 a 52. Os monoaromáticos (DBE 4) são os mais abundantes, seguidos dos compostos com DBE 5 e 6. Os compostos di e triaromáticos (DBE 7 e 10) também estão presentes em todos os óleos. Tais fenóis poliaromáticos podem interagir entre si formando multicamadas.

Já para classe **O2**, os dois grupos de óleos mostraram perfis distintos. Os óleos do grupo 1 exibem apenas compostos com DBE 1 (número de carbonos de 10 a 30), enquanto que os do grupo 2 apresentam compostos com uma distribuição mais ampla de DBE variando de 1 a 6, correspondendo a ácidos com anéis naftênicos e/ou aromáticos e números de carbono de 10 a 50.



**Figura 54.** Diagramas de número de carbono vs DBE das seis amostras de óleos.

Esta é uma informação importante, visto que os ácidos acíclicos lineares apresentam propriedades interfaciais e, conforme sugerido podem interagir com as parafinas, potencializando a formação de gel, diferentemente dos ácidos policíclicos, nos quais a presença dos vários anéis naftênicos na estrutura dificulta essas interações. Essa observação é corroborada por relatos prévios da

literatura<sup>267</sup> que indicam que ácidos carboxílicos lineares com elevado número de carbonos estão presentes em abundância relativa elevada na interface água/óleo de emulsões.

O perfil dos compostos **O<sub>x</sub>** parece implicar na formação de interfaces multicamadas, como observado na literatura<sup>14</sup>. Os compostos polares de baixo peso molecular apresentam uma atividade interfacial maior. Sugere-se, então, que para estes óleos, os compostos da classe **O2**, de baixo peso molecular e com uma distribuição de número de carbonos relativamente pequena (óleos **A**, **B**, **C**) adsorvem primeiramente na interface. Em seguida, os compostos da classe **O** adsorvem, interagindo com os ácidos carboxílicos. As parafinas, a terceira camada, alinham-se com a cadeia alquílica dos compostos fenólicos por interações intermoleculares. Poteau *et al.*<sup>268</sup> e Wu *et al.*<sup>269</sup> já mostraram evidências que suportam esta teoria. A atuação dos compostos **O<sub>x</sub>** na interface, somada aos conteúdos distintos de n-parafina dos óleos, concorrem para explicar o comportamento reológico destes óleos. Os óleos do grupo 1 têm uma proporção grande de compostos da classe **O2** com DBE 1 (lineares acíclicos), compostos fenólicos (classe **O** e DBE 4) e um alto conteúdo de n-parafinas. Este é um excelente cenário para formação de multicamadas que explicaria a formação de emulsões gelificadas. Por outro lado, o grupo 2 possui, além dos compostos da classe **O2** com DBE 1, compostos com DBE de 2 a 10, compostos da classe **O** e conteúdo de n-parafinas menor, com exceção da amostra E, quando comparados com os óleos do grupo 1. A amostra **E**, apesar de apresentar um conteúdo elevado de n-parafinas, apresenta compostos da classe **O** em menor proporção em comparação aos óleos do grupo 1.

Para fundamentar um pouco mais o estudo, as interfaces das emulsões obtidas para os óleos, conforme descrito anteriormente, foram analisadas por ESI(-) FT-ICR MS e as classes de compostos presentes identificadas. As abundâncias relativas obtidas para cada classe foram comparadas com as dos óleos visando identificar as espécies que se concentraram na interface, ou seja, as

---

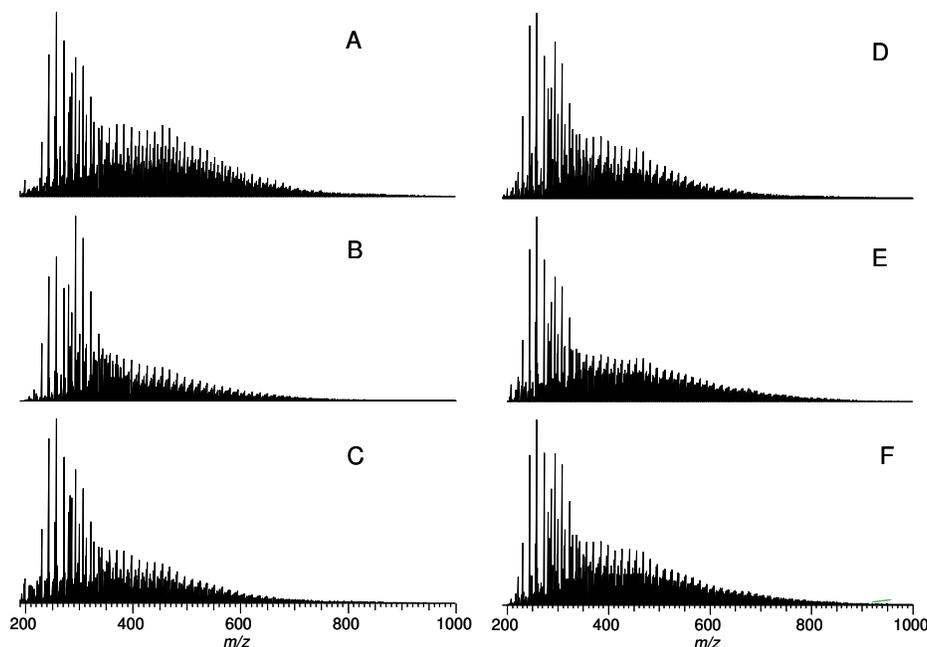
<sup>267</sup> Stanford, L. A., Rodgers, R. P., Marshall, A. G., Czarniecki, J. Wu, X. A. *Energy Fuels*, **2007**, 21, 963-972.

<sup>268</sup> Poteau, S.; Argillier, J. F.; Langevin, D.; Pincet, F.; Perez, E. *Energy Fuels* **2005**, 19, 1337-1341.

<sup>269</sup> Wu, X. A. *Energy Fuels* **2005**, 19, 1353-1359.

que apresentam atividade interfacial. A maior dificuldade na caracterização dos componentes presentes na interface água/óleo reside no isolamento das espécies nela adsorvidas sem contaminação por outras substâncias do petróleo.

Os espectros de ESI(-) obtidos para as interfaces estão ilustrados na **Figura 55**. Da mesma forma que para os óleos, os espectros das interfaces foram semelhantes e também foi verificado um perfil bimodal em todas as interfaces com máximo em  $m/z$  294 e na região de  $m/z$  350-450.

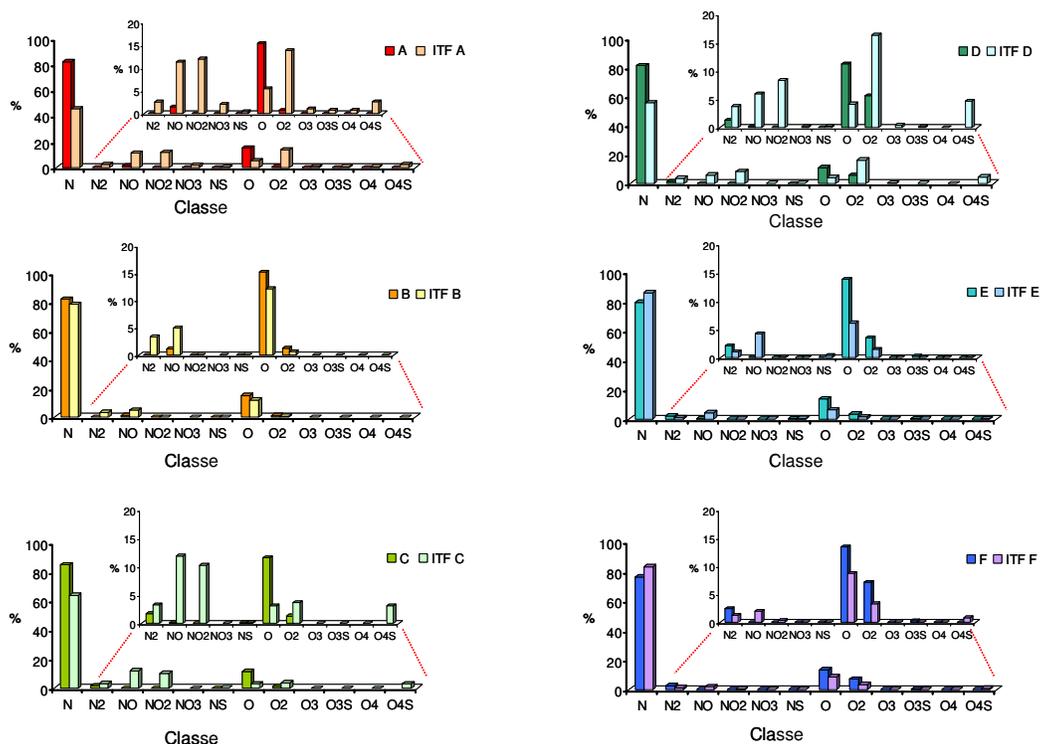


**Figura 55.** Espectros de ESI(-) FT-ICR MS do material extraído das interfaces

Estes resultados indicam que, através do procedimento empregado para isolar as interfaces, não foi possível obter uma fração livre de componentes do óleo, mas não invalidam a avaliação dos compostos que se concentraram na interface.

As distribuições das classes observadas nas interfaces das emulsões em comparação as dos óleos são ilustradas na **Figura 56**. De um modo geral, verifica-se que as classes **O**, **O4S**, **NO**, **NO2** e **O2** estão presentes nas interfaces, sendo as classes **NO** e **NO2** as que se encontram em maior percentual relativo quando comparadas com o óleo. Além destas observações, detectaram-se compostos das

classes  $\text{SO}_x$  ( $x = 3$  e  $4$ ), que são relatados na literatura<sup>270</sup> como agentes interfaciais e já foram observados em interfaces de diferentes tipos de óleos provenientes de diversas localidades do mundo<sup>267</sup>. Os compostos da classe **O** e **O2** estão presentes nas interfaces, contudo em abundâncias relativas menores que nos óleos. Esses compostos presentes na interface água-óleo, mesmo que em menor abundância, desempenham um papel importante na estabilização de emulsões e na formação de gel.



**Figura 56.** Distribuição das classes obtidas pelas análises de ESI(-) FT-ICR MS dos óleos e interfaces.

## 7.4 Conclusões e perspectivas futuras

A investigação detalhada da composição molecular de seis óleos e suas emulsões por ESI(-) FT-ICR MS sugere que os compostos das classes **O** e **O2** estão associados à formação de emulsões gelificadas estáveis. As amostras de

<sup>270</sup> Czarnecki, J. *Energy Fuels* **2009**, *23*, 1253-1257.

óleos que resultam na formação de emulsões gelificadas apresentam elevada proporção de O/O<sub>2</sub>, enquanto os óleos que apenas emulsionam apresentam baixos valores para esta razão.

A viscosidade superior das emulsões **A**, **B** e **C** está associada à alta abundância de compostos da classe **O**, ácidos carboxílicos lineares de baixo peso molecular e alto conteúdo de n-parafinas. Por outro lado, a viscosidade inferior das emulsões dos óleos **D**, **E** e **F** é devida à baixa proporção de compostos da classe **O**, elevada abundância dos compostos da classe **O<sub>2</sub>** com DBE > 2 ( não lineares) e, de certo modo, baixo conteúdo de n-parafinas, exceto para o óleo E, o qual apresenta uma grande proporção destas parafinas. Mesmo apresentando elevado conteúdo de n-parafinas, o óleo **E** possui baixa proporção de compostos da classe **O**, o que quebra o sinergismo observado entre estes compostos que explicam os comportamento reológico dos óleos **A** a **C**.

Como perspectivas futuras, pretende-se avaliar melhor a composição das n-parafinas presentes. Para isto, serão buscadas novas técnicas para caracterizar melhor a composição destes compostos presentes nos óleos estudados. Estudos preliminares realizados em parceria com o NHMFL empregando a técnica de LIAD (do inglês *Laser Induced Acoustic Desorption*) foram promissores, e com esta técnica foi possível ionizar parafinas de até 100 átomos de carbono na matriz petróleo.



## 8. ESTUDOS DE CORROSÃO NAFTÊNICA: REFINO DO PETRÓLEO

### 8.1. Considerações iniciais

Os petróleos pesados de acidez elevada fazem hoje parte do elenco de petróleos processados nas refinarias em todo o mundo, não só para atender a demanda existente no mercado por petróleos e derivados, mas também pela oportunidade econômica a ele associada. Como resultado, a caracterização detalhada destes óleos tornou-se fundamental para entender as particularidades associadas ao seu processamento, dentre elas a corrosão dos materiais metálicos presentes nas torres de destilação<sup>271,272</sup>.

Diversos modelos para prever a qualidade do óleo estão disponíveis, mas não foram projetados para predizer com segurança a corrosividade do óleo. O mecanismo da corrosão naftênica ainda não está completamente elucidado e é objeto de estudo por diversos pesquisadores<sup>273</sup>. No entanto já é sabido que a natureza corrosiva do petróleo não está diretamente ligada ao NAT, mas a grupos de ácidos e compostos de enxofre presentes nos óleos<sup>274,275,276</sup>.

A experiência dos refinadores mostrou que petróleos que apresentam NAT superior a 0,5 apresentam corrosão naftênica. Tem sido observado que petróleos com valores de NAT relativamente baixos, onde não se espera corrosão naftênica, apresentam corrosão em algumas de suas frações. Isto ocorre porque este tipo de corrosão não depende somente da quantidade de ácidos naftênicos presentes no petróleo mas, como demonstrado por alguns trabalhos, o peso molecular e, principalmente, impedimentos estéricos à carboxila do ácido têm forte impacto na taxa de corrosão observada<sup>277</sup>. Assim, petróleos de mesmo valor de NAT, mas

---

<sup>271</sup> Li, M.; Cheng, D.; Pan, X.; Dou, L.; Hou, D.; Shi, Q.; We, Z.; Tang, Y.; Achal, S.; Milovic, M.; Tremblay, L. *Organic Geochem.* In press

<sup>272</sup> Alvisi, P.P.; Lins, V.F.C.; *Engineering Failure Analysis* **2011**, 18, 1402-1406.

<sup>273</sup> Cayard, M. S.; Kane, R.D. *Corrosion* **2002**, **2002** 2555, 16p.

<sup>274</sup> Laredo GC, López CR, Álvarez RE, Cano JL. *Fuel* **2004**;83:1689-95.

<sup>275</sup> Yépez, O. *Fuel* **2005**, 84, 97-104

<sup>276</sup> Kim, S.; Stanford, L.A.; Rodgers, R. P.; Marshall, A.G.; Clifford, W.; Qian, K.; Wenger, L. M.; Mankiewicz, O., *Organic Geochemistry*, **2005**, 36, 1117-1134

<sup>277</sup> Slavcheva, E., Shone, B., Turnball, A. *Corrosion* **1998**, **1998**, 579, 16p.

com distribuições de ácidos naftênicos distintas levariam a taxas de corrosão medidas também distintas.

Uma análise mais detalhada da acidez das frações do petróleo indicou então que frações com NAT superior ou igual a 1,5 podem apresentar corrosão naftênica<sup>278</sup>. A severidade da corrosão pelo ácido naftênico é então função de vários fatores. A maior previsibilidade da taxa de corrosão é obtida pela experiência prévia, pelo conhecimento dos ácidos naftênicos presentes no petróleo, pelo NAT das frações, pela análise dos compostos de enxofre e pelo conhecimento de sua distribuição nos cortes. Ácidos de menor peso molecular apresentam maior corrosividade e ácidos de peso molecular superior a 400 g/mol praticamente não são corrosivos<sup>278</sup>. Dentre eles, os ácidos naftênicos correspondem à família de ácidos carboxílicos presentes nos petróleos e variam de petróleo para petróleo tanto em concentração quanto nos tipos encontrados<sup>279</sup>.

É necessário, portanto, desenvolver metodologias de análise capazes de levar em conta o efeito da composição dos ácidos sobre a corrosividade de petróleos, bem como aprofundar a caracterização química desta classe de compostos, visando a geração de modelos de predição confiáveis.

## 8.2 Amostras

As amostras de petróleo selecionadas para este estudo possuem valores de NAT e comportamentos frente à corrosão durante o processamento nas unidades de destilação distintos. A amostra C-19 apresenta NAT=1,23 mgKOH/g e não foram relatados processos corrosivos durante o seu processamento. Por outro lado, a amostra C-12 possui NAT= 2,54 mgKOH/g e testes em unidades industriais e em autoclave verificaram processos associados à corrosão naftênica. Já para a amostra C-08 com NAT= 3,39 mgKOH, testes mostraram a ocorrência de processos corrosivos, porém numa extensão inferior à esperada em comparação à verificada para o petróleo C-12, nas mesmas condições de teste. A **Tabela 19** apresenta algumas características químicas dos petróleos analisados.

<sup>278</sup> Comunicação pessoal de Carlos Jose Bandeira de Mello Joia

<sup>279</sup> Lewis, K.R.; Schelling, R.; *Corrosion*99, 1999, 377, 10p.

Para a caracterização química das amostras, a técnica de ESI(-) FT-ICR-MS foi utilizada para a análise dos compostos de caráter ácido, principalmente os ácidos naftênicos, nas condições descritas no capítulo 4. Os resultados de um conjunto de três amostras com comportamento diferentes frente à corrosão foram comparados, em função da distribuição das classes, da distribuição de DBE, da distribuição por número de carbonos e do peso molecular médio das classes presentes.

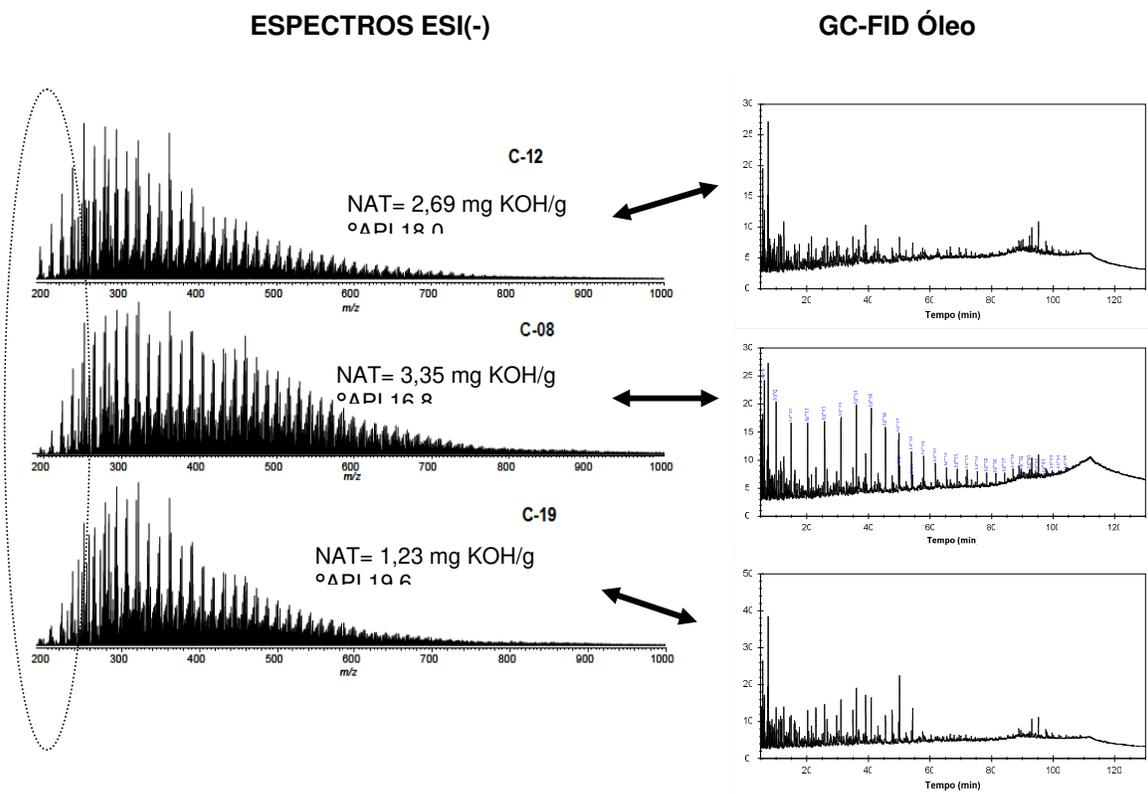
**Tabela 19.** Características químicas

AMOSTRAS	°API	ACIDEZ (mgKOH/g)	S <sup>(1)</sup> %m/m	N <sup>(2)</sup> %m/m
C-19	19,6	1,23	0,67	0,43
C-12	18,0	2,54	0,67	0,43
C-8	17,8	3,39	0,68	0,54

(1)- Teor de enxofre (2)- teor de nitrogênio

### 8.3 Resultados e discussão

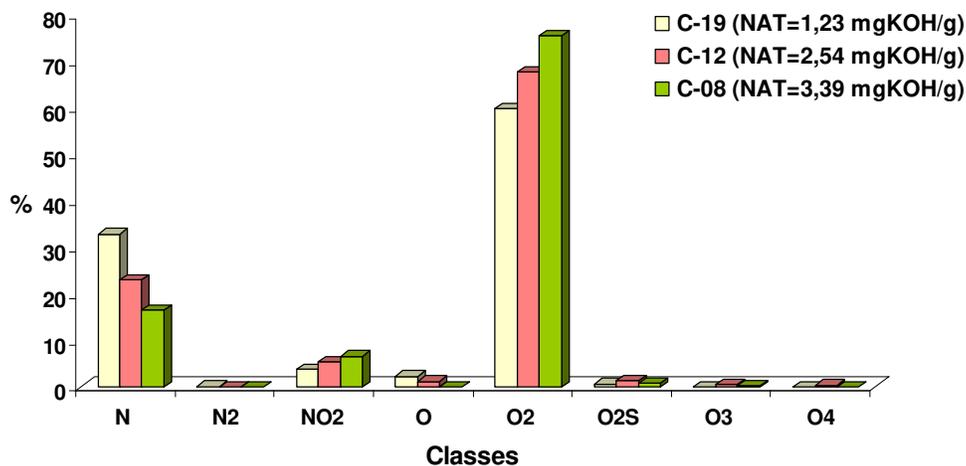
Os espectros de ESI(-) FT-ICR MS das três amostras do estudo são mostrados na **Figura 57**. Verifica-se para os três óleos um envelope de distribuição em torno de uma massa molecular média e perfis de distribuição dos compostos ácidos bem distintos, apresentando o petróleo C-12 mais compostos na região de menor massa e o petróleo C-08 uma distribuição de compostos mais alargada ao longo da faixa de massa, resultando em valor de peso molecular médio ( $M_n$ ) mais elevado para o petróleo C-08.



**Figura 57.** Espectros de ESI(-) FT-ICR MS

A distribuição das classes presentes nos óleos está ilustrada na **Figura 58**. Os resultados mostram que as amostras apresentam as mesmas classes, sendo que a abundância relativa da classe **O2**, como já esperado, aumenta a medida que aumenta o valor da acidez da amostra.

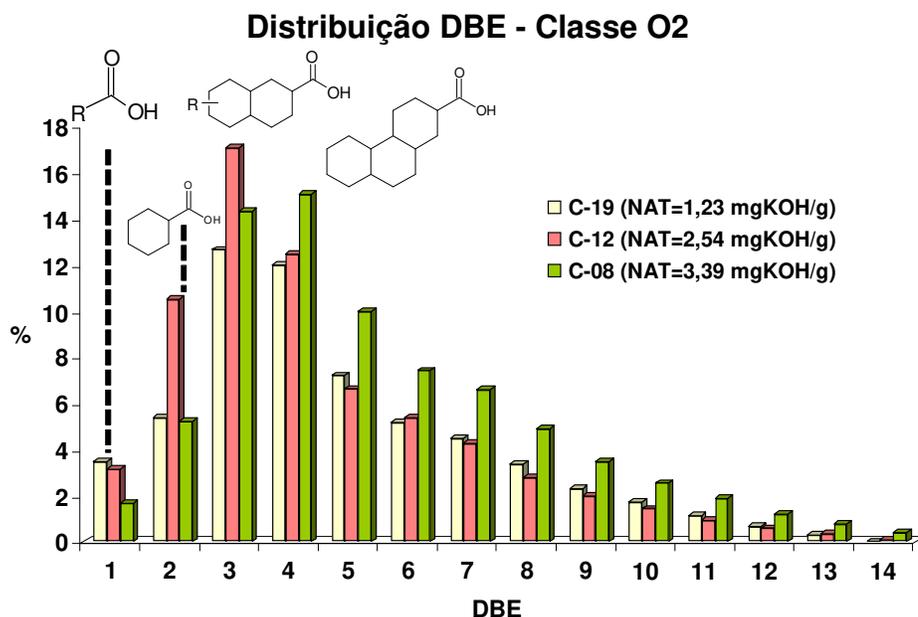
### Distribuição das classes



**Figura 58.** Distribuição das classes obtidas por ESI(-) FT-ICR MS

Na tentativa de evidenciar diferenças com relação à natureza química dos ácidos presentes, a distribuição DBE foi obtida para os petróleos estudados e está retratada na **Figura 59**. Todos os petróleos apresentaram uma distribuição de DBE que variou de 1 a 14, mas as abundâncias relativas de cada série foram diferentes. As maiores diferenças foram observadas para os valores de DBE 2 e 3, associados aos ácidos monocíclicos e dicíclicos. Estes ácidos estão presentes em maior abundância relativa no petróleo C-12 e possuem, pela própria natureza estrutural, resultados de acidez superior aos dos ácidos contendo um número superior de anéis, podendo em parte justificar a maior corrosividade deste petróleo<sup>280</sup>.

<sup>280</sup> Zhang,A.; Ma,Q.; Wang, K., Tang, y., Goddard, W.A. Improved Processes to Remove Naphthenic Acids. California Institute of Technology *Final Technical Report 2005* DOE Award number: DE-FC26-02NT15383



**Figura 59.** Distribuição DBE da classe O2

Por outro lado, nos petróleos C-8 e C-19 as séries da classe **O2** mais abundantes são as dos ácidos com 2 e 3 anéis naftênicos.

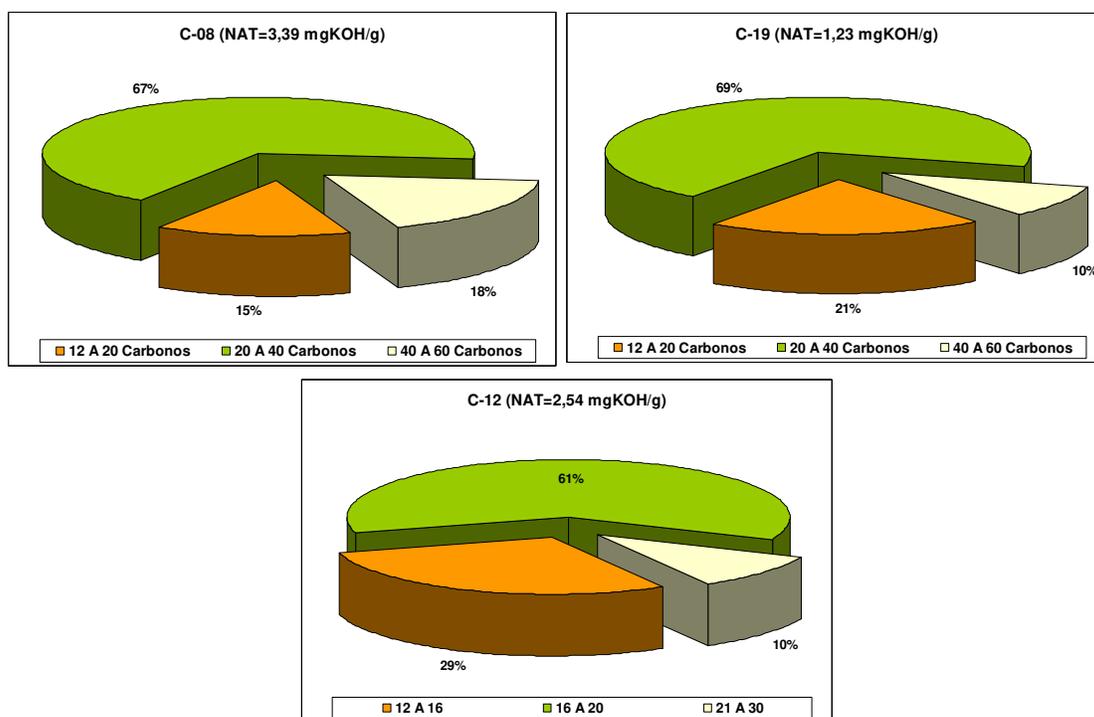
Estes resultados parecem indicar que os petróleos se encontram em níveis diferentes de biodegradação, sendo os perfis obtidos para os óleos C-8 e C-19 similares e diferentes daquele do óleo C-12.

A maior diferença observada nos perfis dos óleos C-19 e C-8 está na abundância relativa maior dos compostos acíclicos (DBE 1) no petróleo C-19, o que nos remete a nível de biodegradação mais leve e explica o valor de NAT inferior. Já para o óleo C-12, que possui valor de NAT intermediário, o perfil foi bem distinto e típico de amostra em estágio inicial de biodegradação, e não é esperado um valor de NAT tão elevado.

Pelo exposto acima, existe uma forte evidência de que outros eventos além da biodegradação devem estar contribuindo para a distribuição final dos ácidos nestes óleos, e somente através de uma avaliação geoquímica mais aprofundada é possível concluir acerca destas observações.

Além das diferenças observadas na distribuição das séries da classe **O2**, foram observadas também diferenças na distribuição de número de carbonos, já indicadas pelo perfil dos espectros, e que estão resumidas na **Figura 60**.

Verifica-se claramente que o óleo C-12 apresenta cerca de 30% dos ácidos com número de átomos de carbono de 12 a 20, que são os compostos de maior acidez dentre os presentes nos óleos.



**Figura 60.** Distribuição de carbono por DBE para a classe O2

Todos os resultados obtidos explicam em parte o comportamento do petróleo C-12, que embora possua um valor de NAT inferior ao do petróleo C-8, mostrou-se mais corrosivo no teste industrial e em testes de autoclave do que o esperado pela simples correlação da corrosividade do petróleo com o NAT. O petróleo C-12 apresenta como os compostos ácidos mais abundantes os cíclicos de 1 e 2 anéis, 30% dos ácidos apresentam número de carbono entre 12 e 20 e é sabido que à medida em que diminui o número de ciclos e o número de carbonos, aumenta a acidez e a acessibilidade da carboxila quando situada no anel<sup>277,280</sup>.

## 8.4 Conclusões e Perspectivas

Os resultados confirmam os já apontados por outros grupos de que não existe uma correlação linear entre as taxas de corrosão naftênica verificadas e o NAT, sendo de extrema importância o detalhamento da composição dos ácidos presentes e a utilização de técnicas complementares para a sua predição.

A técnica ESI FT-ICR-MS mostrou-se uma técnica rápida e adequada para apontar diferenças na composição dos ácidos presentes em óleos com corrosividades diferentes, fornecendo subsídios para serem agregados aos modelos de predição do comportamento de petróleos e suas frações frente à corrosão. No caso específico das amostras estudadas, os petróleos apresentam graus de biodegradação diferenciados, o que faz com que as distribuições dos ácidos tanto por DBE, quanto por átomos de carbono, sejam diferentes para cada uma das amostras.

As diferenças na composição e as implicações no comportamento frente à corrosão dos petróleos precisam ser melhor entendidas e isso só será possível através da agregação de conhecimentos de Geoquímica Orgânica aos estudos.

## 9. CONCLUSÕES GERAIS

A constante evolução das técnicas analíticas culminaram com o desenvolvimento de técnicas como o FT-ICR MS, que associado a fontes de ionização adequadas, permitem a análise de compostos polares em um nível de resolução altíssimo permitindo assim desvendar e trazer respostas a perguntas até então não respondidas.

O método desenvolvido é rápido (uma análise dura cerca de 30 minutos desde o preparo até o processamento dos dados), apresenta seletividade e sensibilidade sem igual, não necessitando de etapas prévias de separação e concentração dos compostos.

A aplicação de qualquer método ou ferramenta analítica requer o conhecimento prévio de suas figuras de mérito. Neste trabalho, a repetibilidade e a reprodutibilidade do método desenvolvido foram obtidas a partir de estudos sistemáticos. Desta forma, é certo que as alterações de perfil dos espectros e distribuição de classes são inerente a diferenças entre as amostras e não devido a variações intrínsecas do método.

O potencial da técnica de ESI FT-ICR MS para caracterização abrangente dos constituintes do petróleo foi retratado neste trabalho em várias áreas da cadeia de valor do petróleo, que incluem: geração de óleo, alteração – biodegradação, escoamento – formação de emulsão e refino - corrosão. Esta ferramenta analítica atua de forma holística, permitindo que diversas lacunas para o entendimento completo dos processos analisados neste trabalho sejam preenchidas, deixando evidente a necessidade premente de se promover a integração do conhecimento das diferentes áreas de negócio da companhia.

Em relação à geração de óleos, um simples comparativo de classes entre os querogênicos de tipos I e III reflete as diferenças entre esses dois tipos de materiais. Os efeitos de tempo e da temperatura no processo de hidropirólise se refletem em um aumento da aromaticidade e diminuição do número de carbonos dos compostos do óleo. A ferramenta analítica é útil, portanto, para o

acompanhamento destes processos e tem potencial para aplicação em estudos cinéticos de geração de óleo.

A análise de diversos óleos de uma mesma bacia com diferentes estágios de biodegradação foi útil para demonstrar os efeitos da alteração provocada por microorganismos nos constituintes polares destes óleos. As maiores alterações foram observadas para as classes contendo oxigênio, e a intensidade relativa das classes contendo mais que um heteroátomo (**NO<sub>x</sub>** e **O<sub>x</sub>**) aumenta conforme aumenta o nível de biodegradação dos óleos analisados. A distribuição das séries das classes **O**, **O2** e **N** são alteradas em maior ou menor extensão com a biodegradação. Em relação à distribuição dos compostos da classe **O2**, notou-se aumento da proporção dos compostos com DBE 2 e 3 com o avanço do grau de biodegradação. Para a classe **O**, os compostos da série com DBE 4, os fenóis, foram os mais alterados e verificou-se uma redução na sua abundância relativa com o avanço da biodegradação. A classe **N** apresentou alterações bem sutis. A maior alteração foi verificada para os compostos de DBE 9 (carbazóis), sendo que os compostos de DBE 12 (benzocarbazóis) e DBE 15 (dibenzocarbazóis) foram os mais persistentes nos níveis de biodegradação das amostras estudadas. Para os compostos da classe **O2** de uma mesma série, o grau de alquilação aumentou com o aumento da biodegradação, sugerindo que compostos de maior peso molecular estão sendo formados. Essas tendências e o resultado da análise quimiométrica (PCA) indicaram que a intensidade relativa dos compostos da classe **O2** (ácidos carboxílicos) pode ser usada para distinguir óleos de diferentes níveis de biodegradação.

A avaliação composicional por ESI FT-ICR MS de óleos com características reológicas distintas revelou que o sinergismo entre a natureza dos compostos fenólicos, ácidos carboxílicos lineares e parafinas é uma das possibilidades para explicar a formação de emulsões gelificadas. As amostras de óleos que resultam na formação de emulsões gelificadas apresentam elevada proporção de **O/O2**, enquanto os óleos que apenas emulsionam apresentam baixos valores para esta razão. Estas emulsões formadas durante o processo de escoamento do petróleo inviabilizam tais operações. A proposta deste mecanismo de estabilização gera

informações para que alternativas de mitigação sejam conduzidas, dentre elas o desenvolvimento de novos produtos químicos com a finalidade de quebrar a estabilidade de tais emulsões, viabilizando o escoamento do petróleo.

A técnica de ESI FT-ICR MS permitiu a análise composicional de óleos de que apresentaram taxas de corrosão distintas e revelou que a maior abundância de ácidos carboxílicos com 1 e 2 anéis e com menor distribuição de número de carbonos são características que levam a uma maior corrosividade do petróleo. Estas distribuições são fortemente afetadas pela biodegradação, reforçando a necessidade de incorporação de dados de Geoquímica Orgânica nesta avaliação.

A técnica encontra-se em pleno desenvolvimento e diversos grupos trabalham na busca de soluções para as suas grandes limitações atuais, basicamente a quantificação e a diferenciação de isômeros. Estudos envolvendo a utilização dos dados gerados pela técnica de FT-MS para balizar os resultados de outras técnicas com potencial de quantificação são inevitáveis.

Da mesma forma, a criação de bancos de dados de caracterização e o seu tratamento através de ferramentas estatísticas para a modelagem de processos químicos ou geoquímicos serão cada vez mais utilizados.