



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

JANDYSON MACHADO SANTOS

**NOVAS ABORDAGENS EM PETROLEÔMICA POR FT-MS EMPREGADAS
EM ÓLEOS BRUTOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICO-
QUÍMICAS**

**CAMPINAS
2017**

JANDYSON MACHADO SANTOS

**NOVAS ABORDAGENS EM PETROLEÔMICA POR FT-MS EMPREGADAS
EM ÓLEOS BRUTOS COM DIFERENTES CARACTERÍSTICAS FÍSICO-
QUÍMICAS**

**Tese de Doutorado apresentada ao
Instituto de Química da Universidade
Estadual de Campinas como parte dos
requisitos exigidos para a obtenção
do título de Doutor em Ciências**

**Orientador: Prof. Dr. Marcos Nogueira Eberlin
Coorientador: Prof. Dr. Alberto Wisniewski Junior**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELO ALUNO JANDYSON MACHADO SANTOS, E ORIENTADA
PELO PROF. DR. MARCOS NOGUEIRA EBERLIN**

**CAMPINAS
2017**

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): FAPESP, 2013/19161-4
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2099-6728>

FICHA CATALOGRÁFICA

Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Maria Lúcia Nery Dutra de Castro - CRB 8/1724

Santos, Jandyson Machado, 1988-
Sa59n Novas abordagens em petroleômica por FT-MS empregadas em óleos brutos com diferentes características físico-químicas / Jandyson Machado Santos. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Marcos Nogueira Eberlin.

Coorientador: Alberto Wisniewski Junior.

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

1. Espectrometria de massas. 2. Petroleômica. 3. Petróleo. 4. Fotoionização. 5. Geoquímica orgânica. I. Eberlin, Marcos Nogueira. II. Wisniewski Junior, Alberto. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: New approaches in petroleomics by FT-MS employed in crude oils with different physicochemical characteristics

Palavras-chave em inglês:

Mass spectrometry

Petroleomics

Oil

Photoionization

Organic geochemistry

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Marcos Nogueira Eberlin [Orientador]

Luiz Alberto Beraldo de Moraes

Wagner Leonel Bastos

Carla Beatriz Grespan Bottoli

Isabel Cristina Sales Fontes Jardim

Data de defesa: 21-02-2017

Programa de Pós-Graduação: Química

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcos Nogueira Eberlin (Orientador)

Prof. Dr. Luiz Alberto Beraldo de Moraes (FFCLRP-USP)

Dr. Wagner Leonel Bastos (CENPES-Petrobras-RJ)

Profa. Dra. Carla Beatriz Grespan Bottoli (IQ-UNICAMP)

Profa. Dra. Isabel Cristina Sales Fontes Jardim (IQ-UNICAMP)

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno **JANDYSON MACHADO SANTOS**, aprovada pela Comissão Julgadora em 21 de fevereiro de 2017.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marcos N. Eberlin pela orientação, bem como por toda a amizade, oportunidades concedidas e por ter sempre confiado no meu trabalho;

Ao Prof. Dr. Alberto Wisniewski Jr. pela co-orientação, como também por todos os ensinamentos, parcerias e amizade ao longo de todos esses anos;

Ao Prof. Dr. Wolfgang Schrader pela oportunidade de estudos e pesquisa no Max-Planck Institute em Mulheim/Alemanha;

A Profa. Dra. Márcia Breitreitz pela orientação e colaboração nos planejamentos experimentais;

As Profa(s). Dra(s). Carla Bottoli e Isabel Jardim pelas importantes contribuições no exame de qualificação de área;

A minha família pelo apoio incondicional, de forma especial a minha mãe Flaurinete, que mesmo nos momentos de maior dificuldade mostrou-me os caminhos da vitória, me educou, me deu carinho e apoio. A meus avós, Hinaldo e Nicolina, que são meu maior exemplo de força e superação. A meus irmãos Jeferson e Jackson, pelos incentivos e os momentos de descontração. Ao meu pai, José Luiz, pelo apoio e incentivo.

A minha namorada, parceira, companheira e amiga Luana, por estar sempre ao meu lado nos últimos anos, sempre me dando força, orientação e suporte.

Aos amigos e colegas do laboratório ThoMSON pela convivência, amizade e colaboração. Em especial, ao Fábio, Marcos P., Eduardo, Mirela, Heliara, Dena, Gustavo, Damila, Deleon, Vinicius, José, Renan e Dona Cida;

Aos amigos e familiares de Sergipe pela amizade, apoio e incentivo;

A toda direção e aos funcionários que fazem o Instituto de Química da Unicamp.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP, processo 2013/19161-4), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Petróleo Brasileiro S.A. (PETROBRAS) pelo suporte científico e financeiro.

Muito Obrigado a todos que diretamente ou indiretamente contribuíram para este trabalho acontecer.

RESUMO

O estudo de óleos brutos com características físico-químicas intrínsecas, como por exemplo, elevada acidez, severo processo de emulsificação, densidade elevada, grau API baixo, e elevada quantidade de gás e água de produção, tem apresentado os maiores desafios quando se busca a compreensão química à nível molecular dessa matriz complexa por técnicas analíticas, não sendo diferente para o campo da petroleômica, que tem utilizado técnicas de altíssima resolução e exatidão em espectrometria de massas, visando o estudo de óleos brutos e seus derivados. No primeiro capítulo dessa tese, o trabalho descreve o estudo de óleos brutos com diferentes características físico-químicas no âmbito da petroleômica, a partir de novas estratégias empregando APPI FT-ICR MS otimizado por planejamentos experimentais. Também foi realizado, de forma inédita, o estudo de um óleo bruto contaminado a partir da técnica de ESI-IM-MS, sendo possível a resolução, separação e identificação de seus contaminantes e aditivos. No segundo capítulo, foi realizado o estudo de óleos brutos com diferentes °API e suas frações SARA a partir da técnica de FT-ICR MS em combinação com múltiplas técnicas de ionização, com ênfase na caracterização abrangente das frações de resinas e asfaltenos. Além disso, foi proposta uma adaptação no fracionamento SARA e foram investigadas correlações entre os dados obtidos a nível molecular via FT-ICR MS e os valores de °API de diferentes óleos brutos e suas respectivas frações SARA. Os resultados mostraram que é possível correlacionar os dados ao nível molecular e os diferentes °API independentemente se a análise é realizada no óleo bruto individual ou em suas frações de resinas e asfaltenos, e ainda, independente da técnica de ionização utilizada. O pré-fracionamento SARA e as análises por FT-ICR MS utilizando diferentes técnicas de ionização permitiram a caracterização das frações individuais, proporcionando uma redução da complexidade da amostra e uma caracterização química mais completa e seletiva dos componentes presentes no óleo bruto.

ABSTRACT

The study of crude oils with intrinsic physicochemical characteristics, such as high acidity, severe emulsification process, high density, low API gravity, and high amount of gas and water production, has presented the greatest challenges when one aims to understand at the molecular level this complex mixture using analytical techniques. It has not been different for the field called petroleomics, which has used techniques with ultra-high resolution and mass accuracy in mass spectrometry for the study of crude oils and their derivatives. In the first chapter of this thesis, it is describes the study of crude oils with different physicochemical characteristics in the scope of petroleomics from new strategies employing APPI FT-ICR MS technique which was optimized by experimental design. We also have performed a study of a contaminated crude oil using the ESI-IM-MS technique, being possible to resolve, separate and identify their contaminants and additives. In the second chapter, the study of crude oils with different API gravities and their SARA fractions was done using FT-ICR MS technique in combination with multiple ionization techniques, with emphasis on the comprehensive characterization of resin and asphaltene fractions. In addition, an adaptation in the SARA fractionation was applied, and correlations between the data obtained at the molecular level via FT-ICR MS and the API gravities of different crude oils and their respective SARA fractions were investigated. The results showed that it is possible to correlate the data at the molecular level and the API gravities regardless of whether the analysis is performed on individual crude oil or their resin and asphaltenes fractions, and also, regardless of the employed ionization technique. The SARA fractionation and FT-ICR MS analysis using different ionization techniques allowed the characterization of the individual fractions, providing a reduction of the sample complexity and a more complete and selective chemical characterization of the components present in crude oils.

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Esquema típico de um fracionamento SARA	23
Figura 2	Representação da localização do campo de estudo localizado na Bacia Sedimentar Sergipe-Alagoas	24
Figura 3	Esquema típico de um instrumento de espectrometria de massas	25
Figura 4	Esquema típico de uma fonte de ionização por <i>Electrospray</i> (ESI)	26
Figura 5	Esquema típico de uma fonte de ionização por APPI com ampliação da região de ionização dos analitos (adaptado de Bos <i>et al.</i> , 2006)	27
Figura 6	Esquema de um analisador de ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR)	28
Figura 7	Esquema do sistema Agilent 6560 IM-QTOF	30
Figura 8	Esquema dos parâmetros da fonte de ionização por APPI avaliados no estudo de planejamentos de experimentos e como eles estão alocados no instrumento de FT-ICR MS	39
Figura 9	Fluxograma com as etapas propostas e executadas durante o projeto de doutorado	41
Figura 10	ESI(-) FT-ICR MS para os óleos brutos C01 (A) e M01 (B), e os valores de íons atribuídos, íons detectados e distribuição de classes obtidos a partir do processamento pelo <i>software</i> PetroMS	43
Figura 11	ESI(+)-IM-MS <i>drift time vs m/z</i> para o óleo C01 (B); Espectro de massas total (A) e espectros de massas de cada região do gráfico de mobilidade (C, D e E)	45
Figura 12	ESI(-)-IM-MS <i>drift time vs m/z</i> para o óleo C01 (B); Espectro de massas total (A) e espectros de massas de cada região do gráfico de mobilidade (C, D, E e F)	46
Figura 13	ESI(-)-IM-MS <i>drift time vs m/z</i> para o óleo M01 (B); Espectro de massas total (A) e espectros de massas de cada região do gráfico de mobilidade (C e D)	47

Figura 14	APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto M01 referente aos ensaios 08 e 10 do planejamento fracionário 2 ⁹⁻⁴	49
Figura 15	APPI(-) FT-ICR MS para o óleo bruto M01 referente aos ensaios 27 e 11 do planejamento fracionário 2 ⁹⁻⁴	50
Figura 16	<i>Normal Plot</i> para as respostas: Intensidade Total, Íons Detectados, Íons Atribuídos e N° de Classes, mostrando os efeitos das variáveis por APPI(+) FT-ICR MS no óleo bruto padrão M01	51
Figura 17	<i>Normal Plot</i> para as respostas: Intensidade Total, Íons Detectados, Íons Atribuídos e N° de Classes, mostrando os efeitos das variáveis por APPI(-) FT-ICR MS no óleo bruto padrão M01	52
Figura 18	APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01 referente aos ensaios 07 e 01 do planejamento completo 2 ⁵	54
Figura 19	APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto contaminado C01 referente aos ensaios 07 e 01 do planejamento completo 2 ⁵	55
Figura 20	<i>Normal Plot</i> das respostas Intensidade Total, Íons Detectados, Íons Atribuídos e N° de Classes, mostrando o efeito das variáveis por APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01	56
Figura 21	Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Intensidade Total obtidos a partir do planejamento completo 2 ⁵ utilizando APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01	57
Figura 22	<i>Normal Plot</i> das respostas Intensidade Total, Íons Detectados, Íons Atribuídos e N° de Classes, mostrando o efeito das variáveis por APPI(-) FT-ICR MS no óleo bruto padrão M01	59
Figura 23	<i>Normal Plot</i> das respostas Intensidade Total, Íons Detectados, Íons Atribuídos e N° de Classes,	60

	mostrando o efeito das variáveis por APPI(+) FT-ICR MS no óleo bruto contaminado C01	
Figura 24	<i>Normal Plot</i> das respostas Intensidade Total, Íons Detectados, Íons Atribuídos e N° de Classes, mostrando o efeito das variáveis por APPI(-) FT-ICR MS no óleo bruto contaminado C01	62
Figura 25	Otimização da concentração da solução do óleo bruto contaminado C01 obtidos nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 mg mL ⁻¹ obtidos dos resultados extraídos das análises por APPI(±) FT-ICR MS para as respostas (A) intensidade total, (B) íons detectados, (C) íons atribuídos e (D) número de classes	64
Figura 26	Distribuição de classes para o óleo bruto padrão C01 e suas respectivas frações SARA obtidos nas análises por APPI(±) FT-ICR MS	66
Figura 27	Esquema para o procedimento do fracionamento SARA realizado em três óleos brutos com diferentes °API	71
Figura 28	Porcentagem das frações SARA dos óleos brutos com diferentes °API	72
Figura 29	Distribuição de classes para os íons atribuídos como fórmula molecular (A), distribuição de DBE e valores do DBE médio (B) para a classe-N[H] obtidos a partir dos dados obtidos por ESI(+) FT-ICR MS para óleos brutos com diferentes °API	73
Figura 30	Gráficos de DBE <i>versus</i> número de carbono para a classe-N[H] obtidos a partir dos dados de ESI(+) FT-ICR MS para óleos brutos com diferentes °API. A equação do limite planar é mostrada para cada gráfico	75
Figura 31	Distribuição de classes para os íons atribuídos como fórmula molecular obtidos por ESI(-) (A) e APPI(+) (B) para óleos brutos com diferentes °API	76
Figura 32	Distribuição de classes para os íons atribuídos como fórmula molecular obtidos por ESI(+) para as frações de	78

	resinas1, resinas2 e asfaltenos provenientes de óleos brutos com diferentes °API	
Figura 33	Distribuição de classes para os íons atribuídos como fórmula molecular obtidos por ESI(-) para as frações de resinas1, resinas2 e asfaltenos provenientes de óleos brutos com diferentes °API	80
Figura 34	Distribuição de classes para os íons atribuídos como fórmula molecular obtidos por APPI(+) para as frações de resinas1, resinas2 e asfaltenos provenientes de óleos brutos com diferentes °API	82
Figura 35	Diagrama de Venn para o total de fórmulas moleculares atribuídas obtidas por ESI(+), ESI(-) e APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto pesado (API16)	85
Figura 36	Diagrama de Venn para o total de fórmulas moleculares atribuídas obtidas por ESI(+), ESI(-) e APPI(+) FT-ICR MS para a fração de resinas2 proveniente do óleo bruto pesado (API16)	86
Figura 37	Distribuição de DBE para: classes N e N[H] (A), classes NO e NO[H] (B), classes O e O[H] (C), e classes HC e HC[H] (D) obtidas por ESI(+), ESI(-) e APPI(+) para o óleo bruto pesado (API16)	87
Figura 38	Distribuição de DBE para as classes N e N[H] obtidas por ESI(+), ESI(-) e APPI(+) para a fração de resinas2 proveniente do óleo bruto pesado (API16)	88
Figura 39	Somatório do número total de fórmulas moleculares atribuídas por ESI(+), ESI(-) e APPI(+) para o óleo bruto individual com diferentes °API e suas respectivas frações de resinas1, resinas2 e asfaltenos	89
Figura 40	Distribuição de DBE para classe-N[H] (A) e classe-NO[H] (B) do óleo bruto API16 e suas respectivas frações de resinas1, resinas2 e asfaltenos por ESI(+) FT-ICR MS	90

Figura 41	Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Íons Detectados obtidos a partir do planejamento completo 2 ⁵ utilizando APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01	109
Figura 42	Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Íons Atribuídos obtidos a partir do planejamento completo 2 ⁵ utilizando APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01	115
Figura 43	Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Número de classes obtidos a partir do planejamento completo 2 ⁵ utilizando APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01	111
Figura 44	Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Intensidade Total obtidos a partir do planejamento completo 2 ³ utilizando APPI(-) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01	112
Figura 45	Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Íons Detectados obtidos a partir do planejamento completo 2 ³ utilizando APPI(-) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01	113
Figura 46	Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Íons Atribuídos obtidos a partir do planejamento completo 2 ³ utilizando APPI(-) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01	114
Figura 47	Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Número de Classes obtidos a partir do planejamento completo 2 ³ utilizando APPI(-) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01	115
Figura 48	Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Intensidade Total obtidos a partir do planejamento completo 2 ⁵ utilizando APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão C01	116

Figura 49	Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Íons Detectados obtidos a partir do planejamento completo 2 ⁵ utilizando APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão C01	117
Figura 50	Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Íons Atribuídos obtidos a partir do planejamento completo 2 ⁵ utilizando APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão C01	118
Figura 51	Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Número de Classes obtidos a partir do planejamento completo 2 ⁵ utilizando APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão C01	119
Figura 52	Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Intensidade Total obtidos a partir do planejamento completo 2 ³ utilizando APPI(-) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão C01	120
Figura 53	Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Íons Detectados obtidos a partir do planejamento completo 2 ³ utilizando APPI(-) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão C01	121
Figura 54	Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Íons Atribuídos obtidos a partir do planejamento completo 2 ³ utilizando APPI(-) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão C01	122
Figura 55	Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Número de Classes obtidos a partir do planejamento completo 2 ³ utilizando APPI(-) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão C01	123
Figura 56	APPI(+) FT-ICR MS do óleo bruto contaminado C01 obtidos nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 mg mL ⁻¹	124

Figura 57	APPI(-) FT-ICR MS do óleo bruto contaminado C01 obtidos nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 mg mL ⁻¹	125
Figura 58	APPI(+) FT-ICR MS do óleo bruto C01 e suas frações SARA	126
Figura 59	APPI(-) FT-ICR MS do óleo bruto C01 e suas frações SARA	127
Figura 60	ESI(+) FT-ICR MS de óleos brutos com diferentes °API	128
Figura 61	ESI(-) FT-ICR MS de óleos brutos com diferentes °API	128
Figura 62	APPI(+) FT-ICR MS de óleos brutos com diferentes °API	129
Figura 63	ESI(+) FT-ICR MS das resinas1 provenientes de óleos brutos com diferentes °API	130
Figura 64	ESI(+) FT-ICR MS das resinas2 provenientes de óleos brutos com diferentes °API	131
Figura 65	ESI(+) FT-ICR MS dos asfaltenos provenientes de óleos brutos com diferentes °API	132
Figura 66	ESI(-) FT-ICR MS das resinas1 provenientes de óleos brutos com diferentes °API	133
Figura 67	ESI(-) FT-ICR MS das resinas2 provenientes de óleos brutos com diferentes °API	134
Figura 68	ESI(-) FT-ICR MS dos asfaltenos provenientes de óleos brutos com diferentes °API	135
Figura 69	APPI(+) FT-ICR MS das resinas1 provenientes de óleos brutos com diferentes °API	136
Figura 70	APPI(+) FT-ICR MS das resinas2 provenientes de óleos brutos com diferentes °API	137
Figura 71	APPI(+) FT-ICR MS dos asfaltenos provenientes de óleos brutos com diferentes °API	138

LISTA DE TABELAS

		Página
Tabela 1	Nomenclatura e descrição das características dos óleos brutos estudados	37
Tabela 2	Condições dos parâmetros para o planejamento experimental fracionário 2^{9-4} , e planejamentos completos* 2^5 e 2^3 aplicados aos óleos brutos M01 e C01 utilizando APPI(\pm) FT-ICR MS	40
Tabela 3	Condições dos parâmetros para o planejamento experimental completo 2^5 e 2^3 aplicados aos óleos brutos M01 e C01 utilizando APPI(+), e APPI(-), respectivamente	53
Tabela 4	Otimização numérica dos parâmetros do planejamento experimental completo 2^5 aplicado ao óleo bruto padrão M01 por APPI(+), FT-ICR MS	58
Tabela 5	Otimização numérica dos parâmetros do planejamento experimental completo 2^3 aplicado ao óleo bruto padrão M01 por APPI(-), FT-ICR MS	59
Tabela 6	<i>Otimização numérica</i> dos parâmetros do planejamento experimental completo 2^5 aplicado ao óleo bruto contaminado C01 por APPI(+), FT-ICR MS	61
Tabela 7	Otimização numérica dos parâmetros do planejamento experimental completo 2^4 aplicado ao óleo bruto contaminado C01 por APPI(-), FT-ICR MS	62
Tabela 8	Condições dos parâmetros otimizados para aplicação da APPI(\pm) FT-ICR MS em petroleômica a partir dos planejamentos de experimentos nas amostras de óleos brutos M01 e C01	63
Tabela 9	Descrição das amostras de óleos brutos e suas propriedades	70
Tabela 10	Valores do DBE médio, inclinação do limite planar e as respectivas classes para os dados obtidos por ESI(+), ESI(-) e APPI(+), FT-ICR MS de óleos brutos com diferentes °API	77

Tabela 11	Valores do DBE médio, inclinação do limite planar e as respectivas classes para os dados obtidos por ESI(+), ESI(-) e APPI(+) FT-ICR MS das frações de resinas1, resinas2 e asfaltenos obtidos a partir do fracionamento de óleos brutos com diferentes °API	84
Tabela 12	Descrição das condições das variáveis e os valores de resposta para o planejamento experimental fracionário 2 ⁹⁻⁴ aplicado ao óleo bruto M01 por APPI(+) FT-ICR MS	99
Tabela 13	Descrição das condições das variáveis e os valores de resposta para o planejamento experimental fracionário 2 ⁹⁻⁴ aplicado ao óleo bruto M01 por APPI(-) FT-ICR MS	101
Tabela 14	Condições das variáveis e os valores de resposta para o planejamento experimental completo 2 ⁵ aplicado ao óleo bruto padrão M01 por APPI(+) FT-ICR MS	103
Tabela 15	Condições das variáveis e os valores de resposta para o planejamento experimental completo 2 ³ aplicado ao óleo bruto padrão M01 por APPI(-) FT-ICR MS	105
Tabela 16	Condições das variáveis e os valores de resposta para o planejamento experimental completo 2 ⁵ aplicado ao óleo bruto contaminado C01 por APPI(+) FT-ICR MS	106
Tabela 17	Condições das variáveis e os valores de resposta para o planejamento experimental completo 2 ³ aplicado ao óleo bruto contaminado C01 por APPI(-) FT-ICR MS	108

LISTA DE ABREVIATURAS

Abreviatura	Descrição em Inglês	Descrição em Português
°API	<i>American Petroleum Institute (API gravity)</i>	Grau API
APPI	<i>Atmospheric Pressure Photoionization</i>	Fotoionização à pressão atmosférica
BP	<i>British Petroleum</i>	----
C01	----	Óleo bruto proveniente de exploração em terra da Bacia Sergipe-Alagoas
Cn	<i>Carbon number</i>	Número de carbono
CRM	<i>Charged Residue Model</i>	----
DAO	----	Óleo desasfaltado
DBE	<i>Double bond equivalent</i>	
EASI	<i>Easy ambient sonic-spray ionization</i>	----
ESI	<i>Electrospray ionization</i>	----
FT	<i>Fourier transform</i>	Transformada de Fourier
FT-ICR	<i>Fourier transform ion cyclotron resonance</i>	Ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier
HCA	<i>Hierarchical cluster analysis</i>	Análise de agrupamentos hierárquicos
IEM	<i>Ion evaporation model</i>	----
IM-MS	<i>Ion mobility-mass spectrometry</i>	Mobilidade iônica-espectrometria de massas
IM-QTOF	<i>Ion mobility quadrupole time-of-flight</i>	
<i>m/z</i>	<i>Mass/charge ratio</i>	Razão massa/carga
M01	----	Óleo bruto proveniente de exploração em mar da bacia de Campos
MS	<i>Mass spectrometry</i>	Espectrometria de massas

Abreviatura	Descrição em Inglês	Descrição em Português
PCA	<i>Principal component analysis</i>	Análise de componentes principais
PLS	<i>Partial least square</i>	Mínimos quadrados parciais
Q-TOF	<i>Quadrupole-time of flight</i>	----
RF	----	Rádio frequência
SARA	----	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
TWIM-MS	<i>Traveling wave ion mobility-mass spectrometry</i>	----
UO-SEAL	----	Unidade de operações de exploração e produção de Sergipe e Alagoas da Petrobras

SUMÁRIO

	Página
1- Introdução	21
1.1- Petróleo e sua composição química	21
1.1.1- Propriedades físico-químicas	22
1.1.2- Fracionamento SARA	22
1.2- Campo de estudo: Bacia sedimentar Sergipe-Alagoas	23
1.3- Espectrometria de massas: Conceitos fundamentais	24
1.3.1- Fontes de Ionização	25
1.3.1.1- Ionização por ESI	25
1.3.1.2- Ionização por APPI	26
1.3.2- FT-ICR MS	27
1.3.3- IM-MS	29
1.4- Petroleômica	30
1.4.1- Petroleômica por FT-ICR MS	31
1.4.2- Petroleômica por IM-MS	32
1.4.3- Planejamento de experimentos e processamento de dados	33
2- Justificativa	34

CAPÍTULO I

Petroleômica por FT-MS e IM-MS: Novas estratégias de caracterização de óleos brutos contaminados

I.1- Objetivos	36
I.1.1- Objetivo geral	36
I.1.2- Objetivos específicos	36
I.2- Materiais e métodos	36
I.2.1- Amostras	36
I.2.2- Petroleômica por ESI-IM-MS	37
I.2.3- Petroleômica por FT-ICR MS	37
I.2.4- Planejamento experimental para otimização da APPI FT-ICR MS	38
I.2.5- Aplicação: Petroleômica por APPI FT-ICR MS das frações SARA de óleo bruto	40
I.3- Resultados e Discussões	42

I.3.1-	Petroleômica por ESI FT-ICR MS de óleos brutos contaminados	42
I.3.2-	Petroleômica por ESI-IM-MS de óleos brutos contaminados	43
I.3.3-	Otimização da APPI FT-ICR MS para estudos em petroleômica	48
I.3.3.1-	Planejamento fatorial fracionário 2 ⁹⁻⁴	48
I.3.3.2-	Planejamento fatorial completo	53
I.3.3.3-	Aplicação: Petroleômica das frações SARA de óleo bruto contaminado	65
I.4-	Conclusões	67

CAPÍTULO II

Petroleômica por FT-MS: Fracionamento SARA de óleos brutos com diferentes °API com ênfase na caracterização abrangente das frações de resinas e asfaltenos

II.1-	Objetivos	69
II.1.1-	Objetivo geral	69
II.1.2-	Objetivos específicos	69
II.2-	Materiais e métodos	69
II.2.1-	Amostras e fracionamento SARA	69
II.2.2-	Petroleômica por FT-ICR MS	71
II.3-	Resultados e discussões	72
II.3.1-	FT-ICR MS dos óleos brutos com diferentes °API	73
II.3.2-	FT-ICR MS das frações de resinas e asfaltenos provenientes de óleos brutos com diferentes °API	77
II.3.3-	A complementaridade de ESI(±) e APPI(+) para estudos em petroleômica de óleos brutos e frações SARA	84
II.4-	Conclusões	90
	Conclusão geral e perspectivas	92
	Referências bibliográficas	94
	Apêndices	99

1 - Introdução

1.1 - Petróleo e sua composição química

A geração e o consumo de energia são processos essenciais para manter a economia mundial e a sociedade em desenvolvimento. Embora diferentes recursos sustentáveis têm sido atualmente estudados e aplicados para a conversão de energia, recursos fósseis tendem a continuar desempenhando um papel importante pelas próximas décadas (Lababidi *et al.*, 2013). O petróleo, comumente chamado de óleo bruto, é considerado uma das substâncias mais importantes consumidas na sociedade moderna, fornecendo não apenas matéria-prima para plásticos, mas também combustível para a energia, indústria, aquecimento e transporte (Speight, 2006). Segundo dados do relatório estatístico anual da *British Petroleum* (BP, 2016) lançado em Junho de 2016, as reservas globais de petróleo atingiram o patamar de 1697,6 bilhões de barris no final de 2015, um aumento de 33,6% na última década, com o Brasil ocupando a 15ª posição mundial em reservas provadas, com reservas de 13,0 bilhões de barris.

Óleo bruto é um produto altamente complexo em termos de composição química, sendo necessário um considerável esforço para a caracterização das suas propriedades químicas e físicas com alto grau de precisão e exatidão (Speight, 2006). De forma geral, sua composição química consiste predominantemente de hidrocarbonetos, tais como, parafinas e aromáticos (90%), e outra parcela, aproximadamente 10%, consiste de compostos polares contendo os heteroátomos N, O e S, e suas combinações (Dalmaschio *et al.*, 2014). A mistura de hidrocarbonetos é altamente complexa, cadeias parafínicas, naftênicas e estruturas aromáticas podem estar presentes na mesma molécula e a complexidade aumenta com o aumento dos intervalos de ebulição das frações de petróleo (Speight, 2004). Os compostos de enxofre são alguns dos constituintes mais importantes do petróleo, podendo estar contido nos óleos em uma proporção que varia de 0,04-5%. O oxigênio pode ocorrer de formas variadas no petróleo, tais como: R-OH, Ar-OH, R-O-R', R-CO₂H, Ar-CO₂H, R-CO₂R, Ar-CO₂R, R₂C=O, em que R e R' são grupos alquilas e Ar é um grupo aromático. Já os compostos de nitrogênio em petróleo podem ser classificados como básicos, por exemplo os homólogos da piridina, e os não básicos tais como o pirrol, indol e os do tipo carbazol (Speight, 2006).

1.1.1 - Propriedades físico-químicas

No processamento primário de óleos brutos, as medidas de propriedades físico-químicas são fundamentais para a análise da qualidade do óleo, como por exemplo, a medida do valor do grau API (°API - *American Petroleum Institute*) (Filgueiras *et al.*, 2014). Além disso, é a partir do valor do °API que de forma indireta se obtém outros parâmetros de interesse elevado para a indústria do petróleo, tais como: densidade, viscosidade e condutividade térmica. O valor do °API tem um impacto importante sobre as decisões do desenvolvimento do campo e no valor econômico do óleo bruto, porque pode afetar a viabilidade econômica dos campos de produção (Abbas *et al.*, 2012). Além disso, fornece uma impressão geral da qualidade do óleo bruto, refletindo diretamente no seu valor de mercado (Speight, 2006). O valor do °API pode ser calculado a partir das equações abaixo:

$$\text{°API} = \frac{141,5}{\text{gravidade específica}} - 131,5 \quad \text{gravidade específica} = \frac{p_{\text{óleo}}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Onde: $p_{\text{óleo}}$ e $p_{\text{água}}$ = densidade do óleo e da água na temperatura de 60 °F.

O °API fornece informação do quão um óleo é leve ou pesado, em uma escala que na maioria das vezes varia de 0 à 80, em que quanto menor esse valor, mais pesado é o óleo. Por exemplo, fazendo uma analogia com hidrocarbonetos líquidos, o benzeno (°API de 28) que é um hidrocarboneto aromático possui valor de °API menor que o *n*-hexano (°API de 81) que é um hidrocarboneto linear, o que indica que óleos mais aromáticos possuem menores valores de °API (Riazi, 2005).

1.1.2 – Fracionamento SARA

Devido à alta complexidade química, algumas técnicas de separação têm sido desenvolvidas e utilizadas visando caracterizar óleos brutos a partir de suas frações específicas. O mais tradicional método de fracionamento de óleo bruto é denominado de fracionamento SARA, em que o óleo bruto é separado nas frações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (Santos *et al.*, 2015a). É possível realizar a precipitação dos asfaltenos de um óleo bruto a partir da adição de *n*-heptano (Azevedo *et al.*, 2009), sendo a porção solúvel denominada de malteno ou óleo desasfaltenado (DAO). Esta fração DAO pode ser ainda subdividida por percolação através de

qualquer material de superfície ativa (sílica gel ou alumina), com o objetivo de se obter frações específicas, como por exemplo, saturados, aromáticos e resinas (Speight, 2006). Essas três frações são geralmente separadas utilizando colunas cromatográficas de vidro, através da percolação com solventes orgânicos de diferentes solubilidades. A Figura 1 apresenta o esquema de um fracionamento SARA típico.

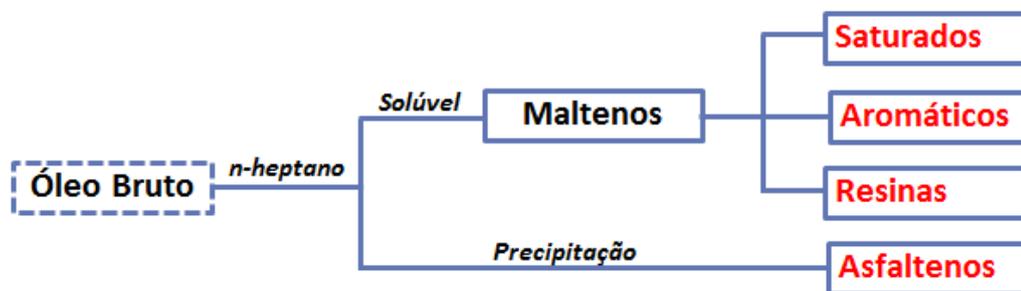


Figura 1: Esquema típico de um fracionamento SARA.

Em geral, as resinas e asfaltenos representam a parte mais complexa de óleos brutos, uma vez que são constituídas por hidrocarbonetos e sua combinação com heteroátomos (N, S e O), podendo apresentar elevada aromaticidade e complexidade. A fração de resinas contém moléculas tanto ricas quanto deficientes de hidrogênio e isso sugere que a fração é constituída de uma mistura de compostos saturados e aromáticos (Cho *et al.*, 2012). Os asfaltenos são constituídos de hidrocarbonetos e um elevado número de heteroátomos (N, O, e S), possuindo anéis aromáticos altamente condensados e cadeias alquílicas periféricas (Molnárné Guricza e Schrader, 2015b).

1.2 – Campo de estudo: Bacia sedimentar Sergipe-Alagoas

A Bacia Sedimentar Sergipe-Alagoas se situa na região nordeste do Brasil, compreendendo os estados de Sergipe-Alagoas (Figura 2) e tem como um dos principais campos de exploração o campo de Carmópolis, que tem seu processo histórico iniciado em 1963, onde foi caracterizada a reserva na porção sedimentar da acumulação, pelo poço pioneiro denominado de 1-CP-1-SE (Santos *et al.*, 2015a). O estado de Sergipe aparece como um dos maiores produtores de petróleo no Brasil, tanto em terra (*onshore*) quanto em mar (*offshore*), além de despontar como um dos estados promissores na manutenção e ampliação da produção, após as recentes

descobertas que envolvem óleos em águas ultraprofundas no campo de Barra dos Coqueiros.

De acordo com o Banco de Dados de Exploração e Produção (BDEP, 2016) a Bacia Sergipe-Alagoas é a sexta maior produtora de óleo bruto no Brasil e a quinta em número de campos produtores, com a produção diária de aproximadamente 30 mil barris de óleo, sendo ainda, o terceiro maior produtor *onshore*, contabilizando em Agosto de 2016 a produção de aproximadamente 22 mil barris de óleo, ratificando assim sua importância histórica no cenário nacional de exploração de petróleo. Além disso, os técnicos da Bacia têm relatado a presença de óleos brutos que apresentam características físico-químicas intrínsecas, como o alto teor de gás e água, e processo de emulsificação severa, principalmente para aqueles provenientes de exploração *onshore*, como reportado em Santos *et al.* (2015a).



Figura 2: Representação da localização do campo de estudo localizado na Bacia Sedimentar Sergipe-Alagoas.

1.3 – Espectrometria de massas: Conceitos fundamentais

A espectrometria de massas (MS, do termo em inglês *mass spectrometry*) é definida como o estudo da matéria através da formação de íons em fase gasosa e sua caracterização pela massa, carga, estrutura ou propriedades físico-químicas, empregando instrumentos analíticos denominados de espectrômetros de massas (Vessecchi *et al.*, 2011). O princípio básico da MS é o de gerar íons a partir de compostos orgânicos ou inorgânicos, e separar esses íons pela sua razão de massa/carga (m/z), mensurando suas respectivas abundâncias (Gross, 2004). A MS

possui uma posição de destaque entre os métodos analíticos, devido principalmente a: alta sensibilidade e velocidade, baixos limites de detecção e a diversidade das suas aplicações (Hoffmann e Stroobant, 2007).

De forma geral, um instrumento de MS consiste de uma fonte de ionização, um analisador de m/z e um detector. Além disso, um sistema de introdução de amostra é necessário. Um esquema típico de um espectrômetro de massas é apresentado na Figura 3. Durante a operação de um instrumento de MS, após a introdução da amostra que geralmente é realizada via infusão direta com bomba de seringa, cromatografia gasosa ou líquida, a fonte de ionização é responsável por produzir íons em fase gasosa, sendo eles direcionadas ao analisador para a separação das diferentes m/z , seguida da medição em um detector.

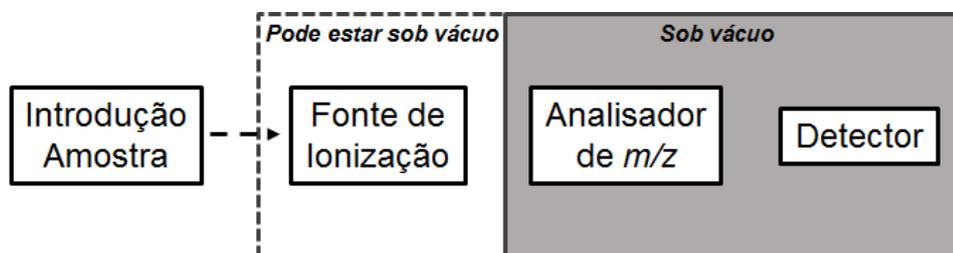


Figura 3: Esquema típico de um instrumento de espectrometria de massas.

1.3.1 – Fontes de ionização

Uma variedade imensa de fontes de ionização pode ser acoplada aos espectrômetros de massas e todas elas têm o objetivo de ionizar as moléculas de interesse presentes na amostra, tornando-as passíveis de serem analisadas e detectadas. Dentro do contexto envolvendo a análise e caracterização de óleos brutos e seus derivados, a maior parte dos trabalhos da literatura tem utilizado, dentre todas as opções de fontes, a ionização por *Electrospray* (ESI) de forma mais ampla e em menor parcela a Fotoionização à pressão atmosférica (APPI, do termo em inglês *Atmospheric Pressure Photoionization*), as quais serão abordadas neste trabalho.

1.3.1.1 - Ionização por ESI

O ESI tem por finalidade gerar íons de moléculas presentes em uma solução ao mesmo tempo em que estes íons são levados à fase gasosa, que podem variar de baixa a alta massa molecular, alta polaridade e de complexidade estrutural variada, geralmente na forma de moléculas protonadas ou cátions (modo positivo), ou ainda

moléculas desprotonadas ou ânions (modo negativo) (Cole, 2000). O ESI ocorre pela aplicação de um campo elétrico forte que pode variar de 1-4 kV (obtido pela diferença de potencial entre o capilar e o eletrodo), sob pressão atmosférica, aplicado ao líquido que passa por um capilar em fluxo baixo ($1-10 \mu\text{L min}^{-1}$). Este campo induz o acúmulo de cargas na superfície do líquido ao final do capilar, onde são formadas as gotas altamente carregadas. Um gás injetado coaxialmente permite a dispersão das gotas, formando o spray. O solvente evapora e o volume das gotas é reduzido, o que provoca um aumento na repulsão entre os íons de mesma carga. Formam-se então gotas contendo apenas um íon (modelo *Charged Residue Model* - CRM) ou os íons são “ejetados” das gotas para fase gasosa (modelo *Ion Evaporation Model* - IEM) (Hoffmann e Stroobant, 2007). A Figura 4 apresenta o esquema típico de uma fonte de ionização por ESI.

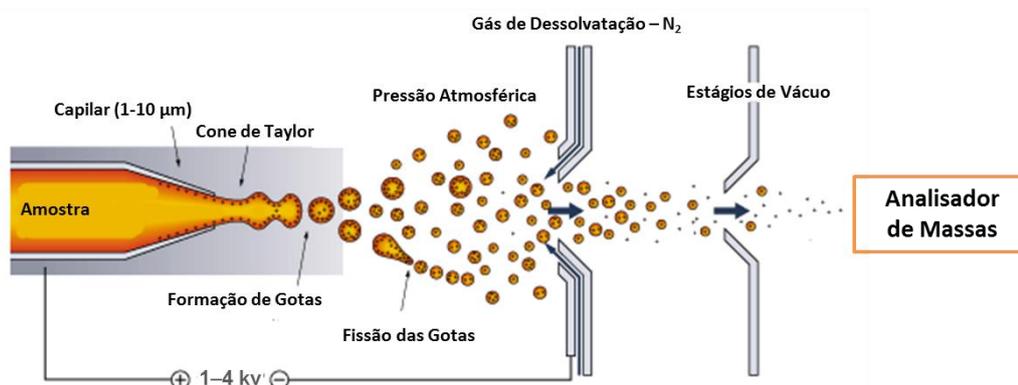


Figura 4: Esquema típico de uma fonte de ionização por *Electrospray* (ESI).

1.3.1.2 - Ionização por APPI

A APPI é uma técnica de ionização ambiente que opera a partir da injeção da amostra em solução, que passa por um nebulizador aquecido onde ocorre a vaporização e parcial dessolvatação do eluente. Em seguida uma lâmpada de criptônio gera fótons ($\approx 10 \text{ eV}$) que induz a ionização dos analitos que são direcionados ao analisador de massas (Figura 5). Na região de ionização do sistema por APPI pode-se formar espécies radiculares a partir de reações químicas de fotoionização envolvendo o gás e os analitos, ou pode haver a formação de espécies protonadas ou desprotonadas a partir da utilização de solventes próticos (Bos *et al.*, 2005). Para petroleômica, quase que exclusivamente, é utilizado o tolueno como solvente para

solubilização de óleos brutos, pois no processo de ionização ele atua como dopante, com a formação do cátion molecular do tolueno que transfere o próton para o analito, formando íons do tipo $[M + H]^+$. Estudos têm mostrado (Pereira *et al.*, 2014) que a principal vantagem da APPI em relação ao ESI em petroleômica, é sua elevada eficiência na ionização de compostos menos polares, como hidrocarbonetos da classe dos cicloalcanos, além de espécies aromáticas como tiofenos e furanos, que não são ionizáveis por ESI, uma vez que estas classes moleculares não são suficientemente básicas ou ácidas para aceitar ou perder um próton (Pereira *et al.*, 2014).

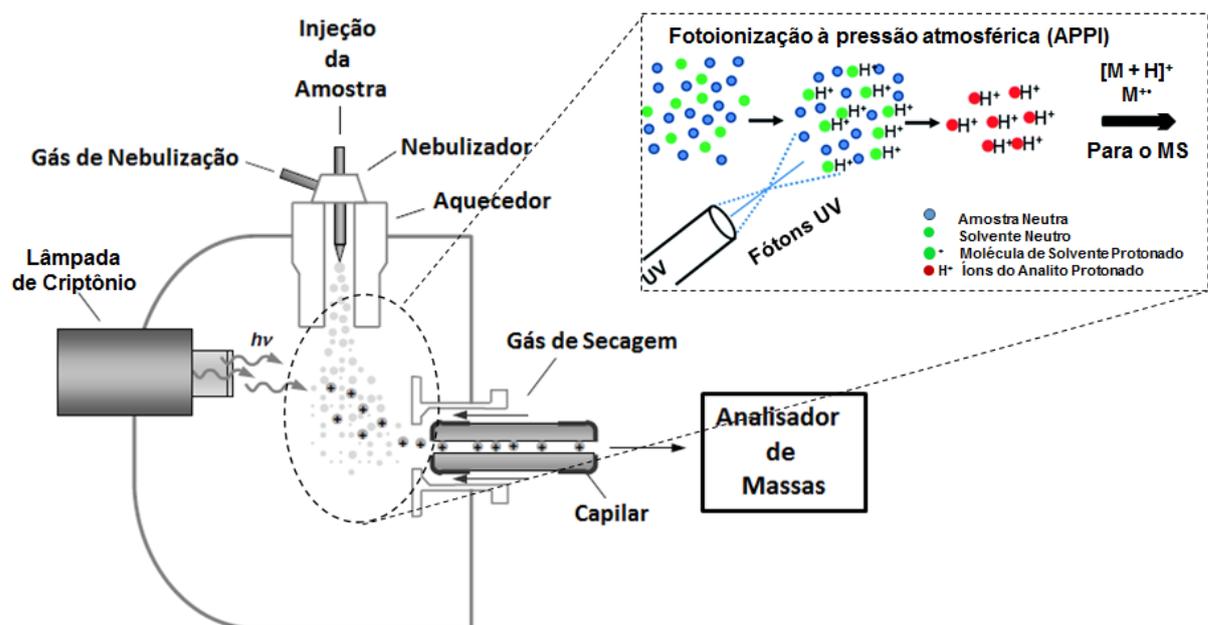


Figura 5: Esquema típico de uma fonte de ionização por APPI com ampliação da região de ionização dos analitos. Adaptado de Bos *et al.* (2005).

1.3.2 – FT-ICR MS

Após a formação dos íons em fase gasosa, a separação das m/z é realizada nos analisadores de massas. Entretanto, é possível encontrar variados tipos de analisadores de massas comerciais, cada um com suas características intrínsecas. Aqui é destacado o analisador de ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR, do termo em inglês *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance*). O analisador de ICR (Figura 6) opera baseado na frequência ciclotrônica de íons, que são gerados por uma fonte de ionização. Dentro da cela de ICR, na presença de um campo magnético (B) uniforme, os íons são excitados pelas duas placas de excitação através de pulsos RF (rádio frequência) mantendo-se B constante, assim, cada íon adquire uma frequência de oscilação ciclotrônica de acordo com sua razão

massa/carga (m/z) e se move de forma sincronizada. A corrente induzida gerada pelo movimento dos íons dentro da cela é então medida a partir das duas placas de detecção. A medição da corrente induzida é registrada na forma de espectros no domínio do tempo (chamado de transiente), que são submetidos à transformada de Fourier, gerando espectros no domínio da frequência, que com uma correlação simples, a partir de uma equação de calibração que converte os dados do domínio da frequência em valores de m/z , é gerado o espectro de massas final (Marshall *et al.*, 1998; Marshall *et al.*, 2007).

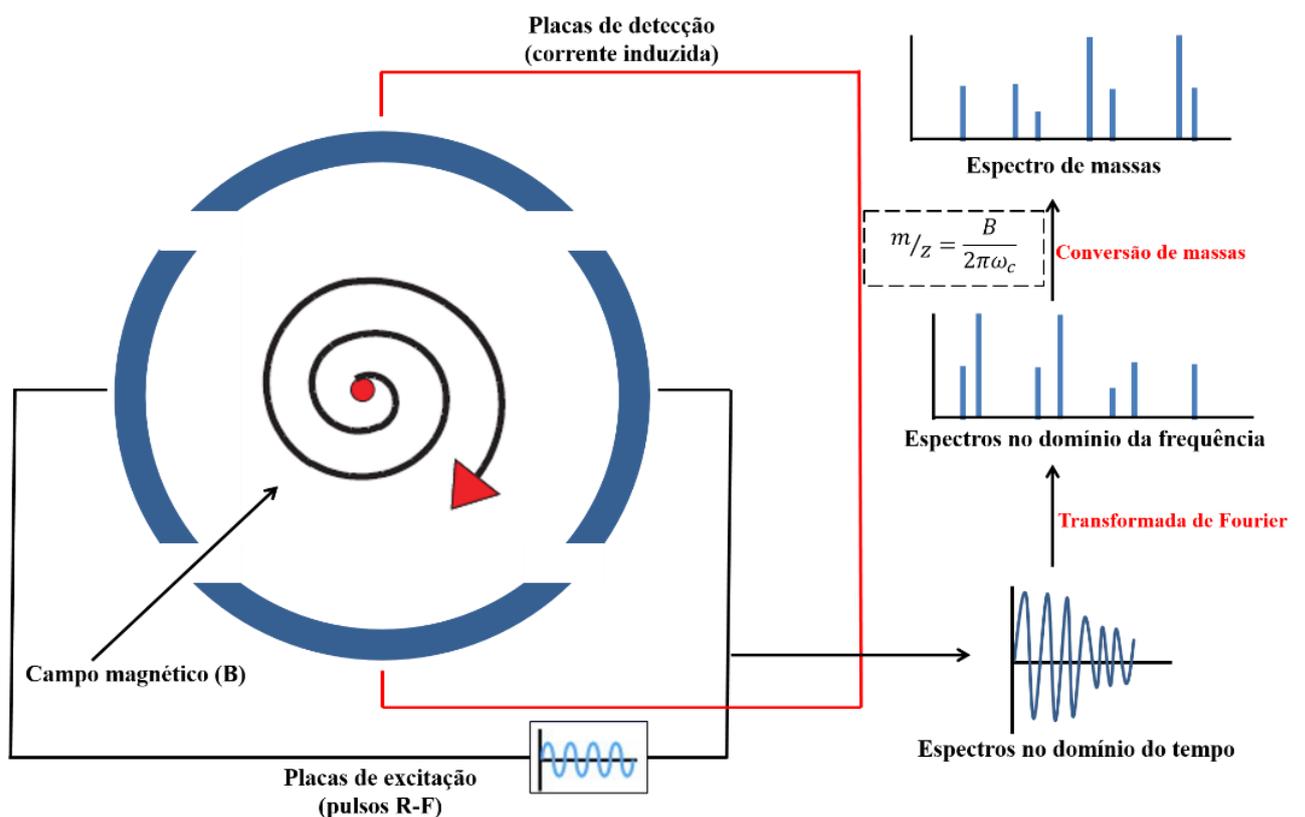


Figura 6: Esquema de um analisador de ressonância ciclôtrica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR).

Os analisadores de FT-ICR são denominados de analisadores de altíssima resolução e exatidão em espectrometria de massas, devido à capacidade de resolver íons de m/z muito próximas, além da atribuição de fórmulas moleculares com erros abaixo de 1 ppm. Dentro das figuras de mérito em espectrometria de massas, o poder de resolução é definido como a capacidade de um analisador de massas em distinguir (resolver) dois íons com valores de m/z muito próximos, por exemplo, para dois íons

com m/z de 301,12545 e 301,12445, a diferença de 1 mDa entre eles exige um analisador com resolução igual ou superior a aproximadamente 300.000. A exatidão de massa está associada a medida de massa e é utilizada para determinar fórmulas moleculares de uma determinada m/z como, por exemplo, para o íon com m/z experimental de 504,26801 pode ser atribuído a fórmula molecular $C_{38}H_{34}N$, sabendo-se que a m/z teórica é 504,26858, e portanto, o erro de atribuição é de 0,11304 ppm. Portanto, a combinação de altíssimas resoluções para resolver os íons e a alta exatidão de massas para a atribuição de fórmulas moleculares com baixo erro, são de importância fundamental em análises de MS, principalmente se tratando de matrizes complexas.

1.3.3 – IM-MS

O primeiro instrumento de mobilidade iônica acoplada à espectrometria de massas (IM-MS, do termo em inglês *Ion Mobility-Mass Spectrometry*) comercial é citado na literatura como fabricado em 1971 (Karasek *et al.*, 1971). Desde 2004 foram introduzidos comercialmente os sistemas de IM-MS utilizando uma cela de “*travelling wave*”, com a denominação de *Traveling Wave Ion Mobility – Mass Spectrometry* (TWIM-MS). Técnicas de IM-MS agregam forma estrutural e polarizabilidade como duas dimensões complementares da investigação estrutural de íons em fase gasosa (Ponthus e Riches, 2013; Fasciotti *et al.*, 2013a) e, portanto, têm também sido aplicadas como uma técnica complementar para caracterização de óleos brutos. Em IM-MS os íons são separados em função de um gás contra-fluxo sob a influência de um campo elétrico externo (Fernandez-Lima *et al.*, 2009). De forma geral, os equipamentos de IM-MS possuem como analisador de massas uma hifenização de quadrupolo mais tempo de voo (Q-TOF, do termo em inglês *quadrupole-time of flight*), que opera distinguindo diferentes m/z de acordo com o tempo de voo deles em um determinado percurso dentro do analisador.

Recentemente, um novo IM-MS comercial incorporou um “*drift tube*” linear, que permite experimentos de mobilidade de íons com alto desempenho (Figura 7) (Kurulugama *et al.*, 2013). O equipamento opera sob baixas condições de campos uniformes e usa a tecnologia denominada de “*ion funnel*” para aumentar a quantidade de íons que sofrem a ação do gás contra-fluxo, por conseguinte, a tecnologia proporciona maior qualidade dos espectros de MS e MS/MS. De forma geral, os íons

gerados pela fonte ESI são transferidos pelo “*ion funnel*” que tem o objetivo de aumentar a eficiência da transferência dos íons, eliminando ainda as moléculas neutras e interferentes. No tubo de mobilidade (*Drift tube*) os íons entram em contato com um gás contra-fluxo e podem ser separados de acordo com sua estrutura, massa, carga e classe. Após, os íons são focalizados e entram no quadrupolo, que atua como um filtro de massas e transfere os íons para a distinção de suas m/z no analisador TOF.

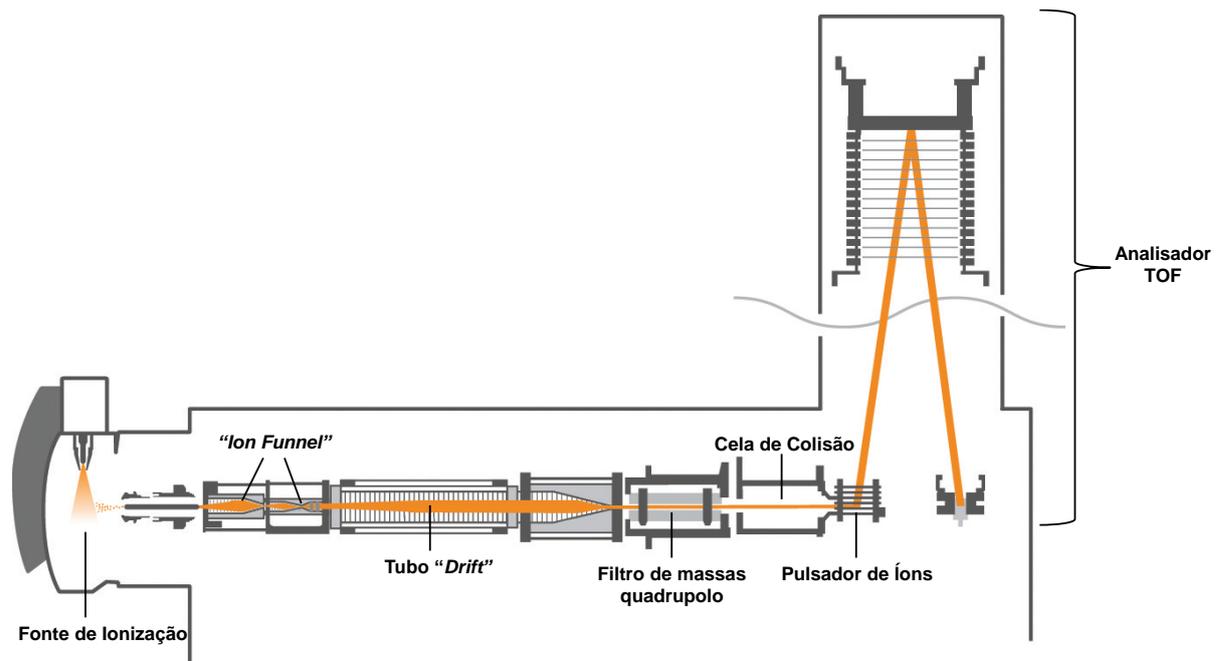


Figura 7: Esquema do sistema Agilent 6560 IM-QTOF.

1.4 – Petroleômica

A extrema complexidade da composição química de óleos brutos e seus derivados associada a um grande número de componentes individuais de diferentes classes e diferenciadas propriedades químicas, limitam as técnicas cromatográficas convencionais na caracterização dessas matrizes (Ávila *et al.*, 2011). Nos últimos anos, a investigação de novos indicadores moleculares se tornou possível através da utilização de técnicas rápidas, modernas e abrangentes em espectrometria de massas, que podem oferecer altíssima seletividade, rapidez, resolução e exatidão, colocando-se hoje como uma estratégia na vanguarda do conhecimento em caracterização de óleos brutos e seus derivados. Esse campo dentro da MS é denominado de petroleômica, que tem por objetivo caracterizar à nível molecular a

composição química de óleos brutos e derivados alinhado a correlações com suas propriedades geoquímicas e físico-químicas (Marshall e Rodgers, 2004). Desde a década passada até os dias atuais, a petroleômica é objeto de estudo de diversos grupos de pesquisa e das principais empresas de petróleo e energia em todo o mundo (Rodgers *et al.*, 2005; Corilo *et al.*, 2010; Dalmaschio *et al.*, 2014).

1.4.1 – Petroleômica por FT-ICR MS

Devido à complexidade de óleos brutos e a elevada quantidade de íons gerados na ionização desse tipo de matriz, a resolução e exatidão das m/z dos íons necessita de um analisador de MS que possua altíssima resolução e exatidão de análise, que em petroleômica é comumente relacionado a resoluções iguais ou superiores a 400.000 em m/z 400 e exatidão de massas menor que 1 ppm. Atendendo a esses requisitos, a técnica chave em petroleômica é a FT-ICR MS (do termo em inglês, *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*). De forma geral, as amostras são diluídas em soluções de tolueno:metanol ou tolueno em concentrações que variam de 0,1 a 2,0 mg mL⁻¹, em seguida ocorre a infusão da amostra em uma bomba de seringa com fluxos da solução que podem variar de 1 a 100 µL min⁻¹. A amostra em solução é ionizada por um método de ionização, dentre os quais ESI ou APPI são os mais comuns em petroleômica, e então, os íons gerados são direcionados ao analisador. Com a identificação, seguida da detecção dos íons, o espectro de massas é obtido e junto com ele uma lista com todas as m/z identificadas. Essa lista é então transferida para softwares específicos de petroleômica, onde cada íon com a respectiva m/z é convertido em fórmula molecular do tipo C_cH_hN_nO_oS_s, e a partir de centenas de milhares de fórmulas moleculares atribuídas, é possível por exemplo, a construção de gráficos de classes, número de carbono *versus* grau de instauração (DBE) e diagramas de van Krevelen.

A FT-ICR MS tem sido extensivamente utilizada com os mais variados focos dentro da petroleômica, visando o estudo de óleos brutos e seus derivados. Por exemplo, a composição química de cortes de destilação foi estudada baseada na caracterização dos polares ácidos por ESI FT-ICR MS (Stanford *et al.*, 2006), e na mesma linha, visando a caracterização de seis cortes de destilação de óleos *offshore* (260-310, 310-360, 360-410, 410-460, 460-510 e 510-560 °C) (Pakarinen *et al.*, 2007). Além disso, fontes de ionização voltadas para novas aplicações em petroleômica tem

sido descritas, como por exemplo, a *easy ambient sonic-spray ionization* (EASI) que mostrou resultados similares em termos de informação composicional dos polares de um óleo bruto em comparação com a ionização por ESI (Corilo *et al.*, 2010). A composição polar de óleos brutos obtida por FT-ICR MS tem sido mostrada para correlações com níveis de biodegradação (Vaz *et al.*, 2013) e acidez (Mapolelo *et al.*, 2011) de óleos de diferentes bacias. Em outra perspectiva, estudos de geoquímica ambiental envolvendo derrames de óleo no mar têm sido desenvolvidos, sendo possível a identificação de compostos biomarcadores que podem ser utilizados para correlacionar amostras de contaminação com a fonte poluidora (Corilo *et al.*, 2013).

Novas estratégias vêm sendo utilizadas em petroleômica a partir do emprego de técnicas de pré-separação e fracionamento de óleos aliadas à análises por FT-ICR MS, podendo ser utilizadas a fim de caracterizar suas frações individuais, reduzindo a complexidade e promovendo uma caracterização abrangente da matriz. Cho *et al.* (2012) mostrou que combinação do fracionamento SARA seguida da análise das frações por FT-ICR MS tem elevado potencial para a compreensão mais completa das moléculas pesadas de óleos brutos. Frações SARA também foram estudadas por Gaspar *et al.* (2012) utilizando um sistema de FT-ICR MS, mostrando que a análise individual de cada fração fornece um aumento significativo no número de fórmula moleculares atribuídas quando comparada a análise do óleo bruto. Recentemente, um artigo de revisão relatou que a combinação de estratégias de pré-fracionamento pelo método SARA aliado a análises por FT-ICR MS vem sendo realizado e tem-se mostrado como principal alternativa no campo da petroleômica, visando uma redução do efeito de matriz e/ou supressão iônica na aquisição dos espectros de massas (Cho *et al.*, 2015).

1.4.2 – Petroleômica por IM-MS

Além da técnica de FT-ICR MS para estudos em petroleômica, alguns trabalhos recentes têm utilizado também a técnica de IM-MS no estudo de óleos brutos e seus derivados, tendo em vista que o tipo de informação que a técnica fornece é diferente da obtida em análises por FT-ICR MS, podendo gerar dados complementares. Em um dos primeiros estudos, o uso da IM-MS forneceu identificação rápida composicional/conformacional das classes polares de óleos brutos com diferentes característica físico-químicas (Fernandez-Lima *et al.*, 2009). Fasciotti *et al.* (2013b)

utilizaram a técnica de IM-MS para investigar um óleo bruto e mostraram a efetiva separação das classes N, O₂ e NO, concluindo que a obtenção dessas classes foi semelhante aquelas obtidas com a técnica padrão de FT-ICR MS em petroleômica. O uso da IM-MS também permitiu um aumento da capacidade total de pico, fornecendo informações sobre a isomeria de algumas moléculas, bem como, a partir da classe N por ESI foi possível propor estruturas moleculares com base na determinação da sua seção transversal de colisão (Farenc *et al.*, 2016).

1.4.3 – Planejamento de experimentos e processamento de dados

Devido à complexidade e a imensidão de dados gerados em uma análise por FT-ICR MS em petroleômica, o planejamento e a execução dos estudos, assim como a interpretação do conjunto de dados, são de extrema importância para os pesquisadores da área. Além disso, a efetiva extração das informações dos espectros de massas é complexa, especialmente quando se lida com um número elevado de amostras e/ou diferentes técnicas de ionização (Chiaberge *et al.*, 2013). Nesse contexto, ferramentas estatísticas têm sido utilizadas em petroleômica, pois auxiliam na complexidade dos dados gerados, proporcionando um meio mais seguro e confiável de análise dos dados gerados (Hur *et al.*, 2010; Chiaberge *et al.*, 2013; Vaz *et al.*, 2013).

Análise de componentes principais (PCA, do termo em inglês *principal component analysis*) e análise de agrupamentos hierárquicos (HCA, do termo em inglês *hierarchical cluster analysis*) a partir de dados obtidos por FT-ICR MS foram utilizados para agrupar as amostras de óleos brutos de acordo com a origem geográfica e o poço específico de onde o óleo foi extraído (Chiaberge *et al.*, 2013). Modelos de mínimos quadrados parciais (PLS, do termo em inglês *partial least square*) e PCA foram utilizados para prever e discriminar a densidade de resíduos de vácuo e as suas frações de destilação (Palacio Lozano *et al.*, 2016), bem como, para a predição do número de acidez total, conteúdo nitrogênio-básico e aromático de setenta óleos brutos de diferentes bacias brasileiras (Terra *et al.*, 2015). Em outra perspectiva, a correlação entre dados de FT-ICR MS com o conteúdo de enxofre, nitrogênio, níquel e vanádio, bem como a acidez, densidade e massa molecular de vinte óleos brutos foi realizada com sucesso utilizando diagramas Circos (Hur *et al.*, 2010).

2 - Justificativa

O estudo de óleos brutos com características físico-químicas intrínsecas, como por exemplo, elevada acidez, severo processo de emulsificação, densidade elevada, °API baixo, e elevada quantidade de gás e água de produção, tem apresentado os maiores desafios quando se busca a compreensão química dessa matriz complexa por técnicas analíticas, não sendo diferente para o recente campo da petroleômica e as técnicas de altíssima resolução e exatidão em espectrometria de massas. Foi baseado nesse pressuposto que óleos da Bacia sedimentar Sergipe-Alagoas foram selecionados para o desenvolvimento desse projeto de doutorado, pois além da importância histórico-social dos campos da bacia, alguns óleos apresentam características físico-químicas específicas, desde a presença elevada de água e gás, até mesmo a eminente observação de processos mais severos de emulsificação, como relatado anteriormente por Santos *et al.* (2015a).

Assim, propor e desenvolver estratégias que busquem inovações científicas e tecnológicas para óleos com essas características, torna o desenvolvimento desse trabalho de doutorado um desafio de importante relevância, dado ao ineditismo dos dados para a área de estudo e a utilização dos resultados no suporte a atividades de exploração e tratamento primário de óleos brutos da Bacia sedimentar Sergipe-Alagoas.

CAPÍTULO I

Petroleômica por FT-MS e IM-MS: Novas estratégias de caracterização de óleos brutos contaminados

I.1 – Objetivos

I.1.1 – Objetivo geral

Este trabalho visa realizar o estudo de óleos brutos com diferentes características físico-químicas no âmbito da petroleômica a partir de técnicas de espectrometria de massas. O objetivo principal se baseia na aplicação de novas estratégias pela técnica de APPI FT-ICR MS otimizado por planejamentos experimentais, seguido da aplicação na caracterização abrangente das frações SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), buscando apresentar uma nova estratégia para a elucidação da composição química de óleos, além disso, demonstrar a potencialidade da técnica de ESI-IM-MS na resolução e identificação de aditivos naturais e/ou sintéticos presentes em óleos brutos contaminados.

I.1.2 – Objetivos específicos

- Realizar por ESI FT-ICR MS o estudo de óleo bruto contaminado;
- Resolver e identificar pela técnica de ESI-IM-MS a presença de contaminantes (naturais e/ou sintéticos) em um óleo bruto contaminado;
- Desenvolver e aplicar planejamento de experimentos visando a otimização de análises em petroleômica por APPI FT-ICR MS para o emprego em óleos brutos contaminados e não contaminados;
- Consolidar a otimização da APPI FT-ICR MS a partir da aplicação da técnica em um óleo bruto contaminado e suas frações SARA.

I.2 – Materiais e métodos

I.2.1 - Amostras

Duas amostras de óleos brutos com diferentes características foram estudadas (Tabela 1). O óleo bruto C01 foi fornecido pela Unidade de Operações de Exploração e Produção de Sergipe e Alagoas da Petrobras (UO-SEAL, Petróleo Brasileiro S/A, Brasil) e é de exploração *onshore* pertencente ao Campo de Carmópolis na Bacia Sergipe-Alagoas, e foi selecionado por possuir propriedades de emulsificação severa, bem como elevado teor de água e gás, como já relatado anteriormente (Santos *et al.*, 2015a). O óleo bruto M01 é proveniente de exploração *offshore* da Bacia de Campos-

RJ no Campo de Marlim, e foi selecionado por ser considerado um óleo referência para o desenvolvimento de novos estudos em petroleômica no laboratório ThoMSon.

Tabela 1: Nomenclatura e descrição das características dos óleos brutos estudados

Nomenclatura	C01	M01
Características		
Exploração	<i>Onshore</i>	<i>Offshore</i>
Bacia	Sergipe-Alagoas	Campos
°API	21	21
Classificação*	Pesado	Pesado
Contaminantes**	Sim	Não

*Fonte: Portaria ANP nº 09/2000 (National Agency of Petroleum, 2000)

**Contaminantes identificados no estudo com a técnica de ESI-IM-MS (seção I.4.2).

I.2.2 - Petroleômica por IM-MS

As análises por IM-MS foram realizadas em parceria com Agilent Technologies Santa Clara/USA, em um instrumento *Agilent 6560 ion mobility quadrupole time-of-flight* (IM-QTOF) operando com uma fonte de ionização por ESI do tipo *jet stream* (Agilent, USA), nas seguintes condições: Temperatura do gás: 350 °C, vazão do gás de secagem: 10 L min⁻¹, pressão de nebulização: 30 psi, temperatura do *Sheath Gas*: 300 °C, vazão do *Sheath Gas*: 12 L min⁻¹, voltagem do capilar: 3500 V. As condições de operação do IM-MS foram: Pressão *Drift Tube*: 3,95 Torr, *Drift Time* 60 ms e intensidade do campo do *Drift Tube*: 18,59 V cm⁻¹ usando N₂ como gás de mobilidade. A aquisição de dados foi realizada utilizando o software MassHunter Workstation Software, versão B.06.00 (Agilent, USA) em um intervalo de aquisição de *m/z* 50-2000.

I.2.3 - Petroleômica por FT-ICR MS

O equipamento utilizado foi um *LTQ FT Ultra mass spectrometer* (Thermo Scientific, Bremen, Germany) de 7,2 Tesla. Para análises por ESI(±) FT-ICR MS, os óleos brutos foram preparados com concentração final de 1 mg mL⁻¹ tolueno:metanol 1:1 (v/v) e em seguida foram injetadas diretamente no espectrômetro de massas com o auxílio de uma bomba seringa auxiliar nas seguintes condições: voltagem no capilar entre 2,5-4,0 kV, lentes do tubo + e – 160 V, e temperatura do capilar 280 °C. Para as

análises por APPI, os parâmetros foram determinados a partir da otimização realizada utilizando planejamentos experimentais descritos na seção I.3.3. A aquisição de dados foi realizada utilizando o software Xcalibur 2.0 em um intervalo de m/z 100-1000. O processamento dos espectros de massas e a interpretação dos resultados foram realizadas a partir do software PetroMS (Corilo *et al.*, 2010). O software opera considerando uma correspondência entre o valor de m/z experimental e o valor de m/z teórico quando o erro de massa é <1 ppm, e os dados são apresentados na forma de fórmulas moleculares do tipo $C_cH_hN_nO_oS_s$ (com $c=1-100$, $h=1-1000$, $n=1-5$, $o=1-5$ e $s=1-5$).

I.2.4 - Planejamento experimental para otimização da APPI FT-ICR MS

Para os planejamentos experimentais foram utilizados os softwares Design-Expert versões 6.0.4 e 9.0.5 (Stat-Ease, Inc., Minneapolis, MN, USA). Nove parâmetros experimentais foram avaliados na técnica de APPI FT-ICR MS, que seguem: *Sheath Gas*, *Auxiliary Gas*, *Sweep Gas*, *Vaporizer Temperature*, *Capillary Voltage*, *Capillary Temperature*, *Tube Lens Voltage*, *Flow Rate* e *Scans Accumulated* (Figura 8). Neste estudo, optou-se por manter os termos referentes aos parâmetros instrumentais da APPI FT-ICR MS em inglês devido esta ser a forma padrão encontrada nos equipamentos de MS e softwares da área. O parâmetro *Flow rate* está relacionado com a infusão da amostra em solução. *Vaporizer Temperature* é a temperatura aplicada a solução na sonda de APPI, e tem como objetivo vaporizar os analitos presentes em sua matriz. Os gases *Sheath Gas* e *Auxiliary Gas* são fluxos de nitrogênio que possuem o objetivo de auxiliar na nebulização dos analitos. O *Sweep Gas*, também nitrogênio, é aplicado de forma contrária aos fluxos de gases descritos anteriormente e tem como objetivo eliminar interferentes e agregados indesejados. Os parâmetros *Capillary Voltage* e *Capillary Temperature* estão associados às condições de entrada do equipamento de MS. A *Tube Lens Voltage* se refere à voltagem aplicada às lentes de condução e tem a finalidade de transferir os íons para o analisador de MS. Por fim, o *Scans Accumulated* é responsável pelo espectro de massas final obtido a partir do acúmulo ou somatório de um determinado número de transientes (espectros no domínio do tempo). Foram avaliadas quatro respostas no estudo: intensidade total, íons detectados, íons atribuídos e número de classes, essas duas

últimas respostas foram obtidas após o processamento do espectro de massas pelo software PetroMS.

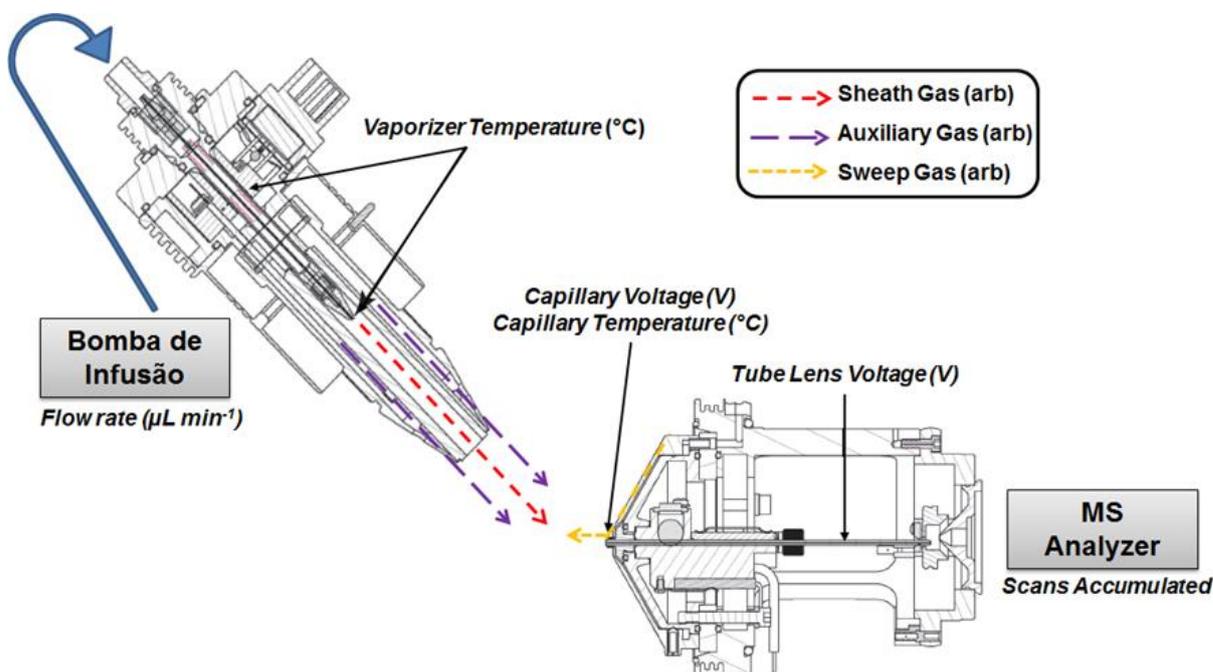


Figura 8: Esquema dos parâmetros da fonte de ionização por APPI avaliados no estudo de planejamentos de experimentos e como eles estão alocados no instrumento de FT-ICR MS.

Devido ao número elevado de parâmetros (nove), buscando reduzir o número de experimentos e realizar uma triagem das variáveis significativas, inicialmente foi realizado um planejamento experimental fracionário do tipo 2^{9-4} , totalizando 33 experimentos (um ponto central), que foi aplicado na amostra de óleo bruto padrão M01 nos modos APPI(+) e APPI(-) (Tabela 2). Após a triagem dos parâmetros a partir do planejamento 2^{9-4} e seleção das variáveis significativas, foi realizado um planejamento experimental completo 2^5 com cinco pontos centrais para o modo APPI(+), totalizando 37 experimentos (Tabela 2 – valores em negrito) e um planejamento experimental completo 2^3 com cinco pontos centrais para o modo APPI(-), totalizando 13 experimentos (Tabela 2 – valores em negrito), sendo aplicado para ambos os óleos M01 e C01. Os pontos mínimos e máximos para cada parâmetro descritos na Tabela 2 foram selecionados baseados nos limites operacionais do instrumento de APPI FT-ICR MS para estudos em petroleômica.

Tabela 2: Condições dos parâmetros para o planejamento experimental fracionário 2⁹⁻⁴, e planejamentos completos* 2⁵ e 2³ aplicados aos óleos brutos M01 e C01 utilizando APPI(±) FT-ICR MS

Parâmetro (variável)	APPI(+)		
	Ponto Mínimo	Ponto Central	Ponto Máximo
Sheath Gas (arb)	0	20	40
Auxiliary Gas (arb)	0	20	40
Sweep Gas (arb)	0	20	40
Vaporizer Temperature (°C)	200	300	400
Capillary Voltage (V)	0	70	140
Capillary Temperature (°C)	200	300	400
Tube Lens Voltage (V)	0	115	230
Flow rate (µL min⁻¹)	10	30	50
Scans Accumulated	100	200	300
Parâmetro (variável)	APPI(-)		
	Ponto Mínimo	Ponto Central	Ponto Máximo
Sheath Gas (arb)	0	20	40
Auxiliar Gas (arb)	0	20	40
Sweep Gas (arb)	0	20	40
Vaporizer Temperature (°C)	200	300	400
Capillary Voltage (V)	0	-40	-80
Capillary Temperature (°C)	200	300	400
Tube Lens Voltage (V)	-150	-100	-50
Flow rate (µL min ⁻¹)	10	30	50
Scans Accumulated	100	200	300

*Valores em negrito são referentes aos planejamentos completos 2⁵ e 2³.

Com as condições otimizadas definidas para os nove parâmetros pelos planejamentos experimentais, foi avaliado individualmente o parâmetro “**concentração**” para análises em petroleômica por APPI FT-ICR MS, sendo investigadas as concentrações do óleo bruto em tolueno de 0,1; 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 mg mL⁻¹ por APPI(±) FT-ICR MS.

I.2.5 – Aplicação: Petroleômica por APPI FT-ICR MS das frações SARA de óleo bruto

Com os parâmetros do APPI FT-ICR MS otimizados, uma aplicação foi realizada no óleo bruto C01 e suas frações SARA. Para o fracionamento SARA, foi utilizado o esquema descrito por (Santos *et al.*, 2015a). Brevemente, uma alíquota do óleo bruto foi submetida a precipitação dos asfaltenos em *n*-heptano, que em seguida foi seca e reservada para análise. O sobrenadante, referente às frações solúveis em *n*-heptano (malteno), foi transferido para uma coluna cromatográfica aberta de vidro,

previamente preenchida com alumina e empacotada com o auxílio de *n*-heptano. Então, o malteno foi eluído respectivamente com *n*-heptano (fração de saturados), tolueno (fração de aromáticos), tolueno:metanol 8:2 (v/v) (fração resinas), respeitando-se os limites de eluição dos solventes e coletando-se as frações separadamente. As frações coletadas foram secas, e para análise foram solubilizadas em solução tolueno:metanol 1:1 (v/v) com concentração de 1 mg mL⁻¹.

De forma a simplificar e compreender o trabalho desenvolvido, a Figura 9 mostra o fluxograma detalhado das etapas planejadas, executadas e descritas neste capítulo da tese. Inicialmente, análises típicas em petroleômica foram realizadas sem sucesso por ESI FT-ICR MS devido a presença de contaminantes no óleo, então, a técnica de ESI-IM-MS foi aplicada de forma inédita na resolução e identificação desses contaminantes. Em seguida, também de forma pioneira, a otimização da APPI FT-ICR MS foi realizada por planejamento de experimentos fracionário e total, seguido da consolidação da otimização através da aplicação da técnica em um óleo bruto contaminado e suas frações SARA.

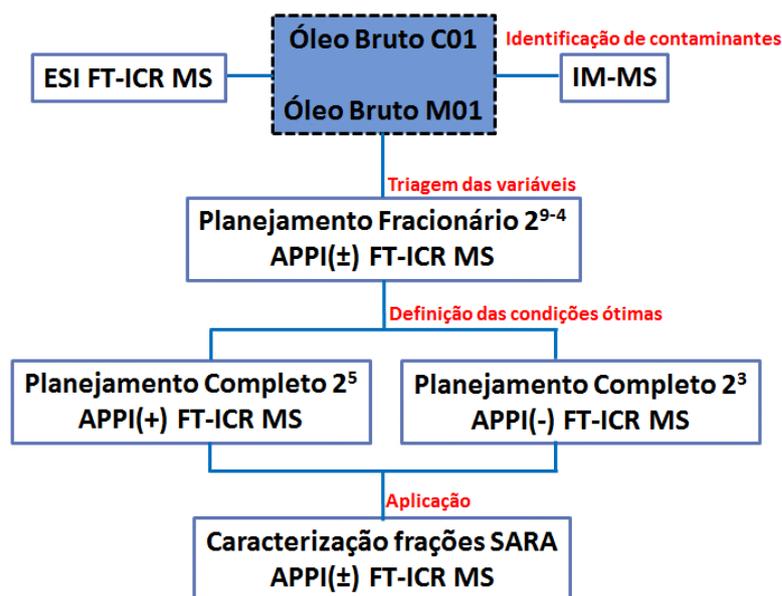


Figura 9: Fluxograma com as etapas propostas e executadas durante o projeto de doutorado.

I.3 – Resultados e Discussões

I.3.1 – Petroleômica por ESI FT-ICR MS de óleos brutos contaminados

Inicialmente, optou-se por utilizar a ESI FT-ICR MS para a análise do óleo C01, entretanto, foi observado a obtenção de espectros atípicos (Figura 10-A), diferentes dos comumente obtidos pela aplicação rotineira da técnica, como pode ser visualizado na Figura 10-B para o óleo bruto padrão M01. Essa análise prévia sugere que os íons referentes aos compostos polares presentes no óleo C01 foram suprimidos ou não são facilmente ionizáveis, provavelmente pelo fato do óleo apresentar contaminantes. Na comparação com o óleo M01, a supressão visualizada no espectro da Figura 10-A fica evidente ao analisar a intensidade absoluta do espectro de massas entre as duas amostras, pois a M01 possui 10 vezes maior intensidade que o óleo C01, além disso, a quantidade de íons detectados é aproximadamente duas vezes maior. É possível observar também que o óleo M01 possui 1419 fórmulas moleculares atribuídas, correspondentes a cinco classes (N, NO₂, O₂, O₂S e O₃), enquanto para o óleo C01 foram atribuídas apenas 370 fórmulas, correspondente a duas classes (N e O₂). Outras tentativas de análise do óleo C01 a partir da ionização por ESI foram realizadas sem sucesso, então concluímos que óleos brutos contaminados, podem ter sua análise comprometida por essa técnica de ionização, afetando a obtenção de espectros de massas e o tratamento de dados através do uso de *softwares* em petroleômica. Logo, após as observações descritas, buscou-se de forma pioneira, tentar confirmar a presença, resolver e identificar os contaminantes e/ou aditivos possivelmente presentes no óleo C01, a partir da técnica de ESI-IM-MS.

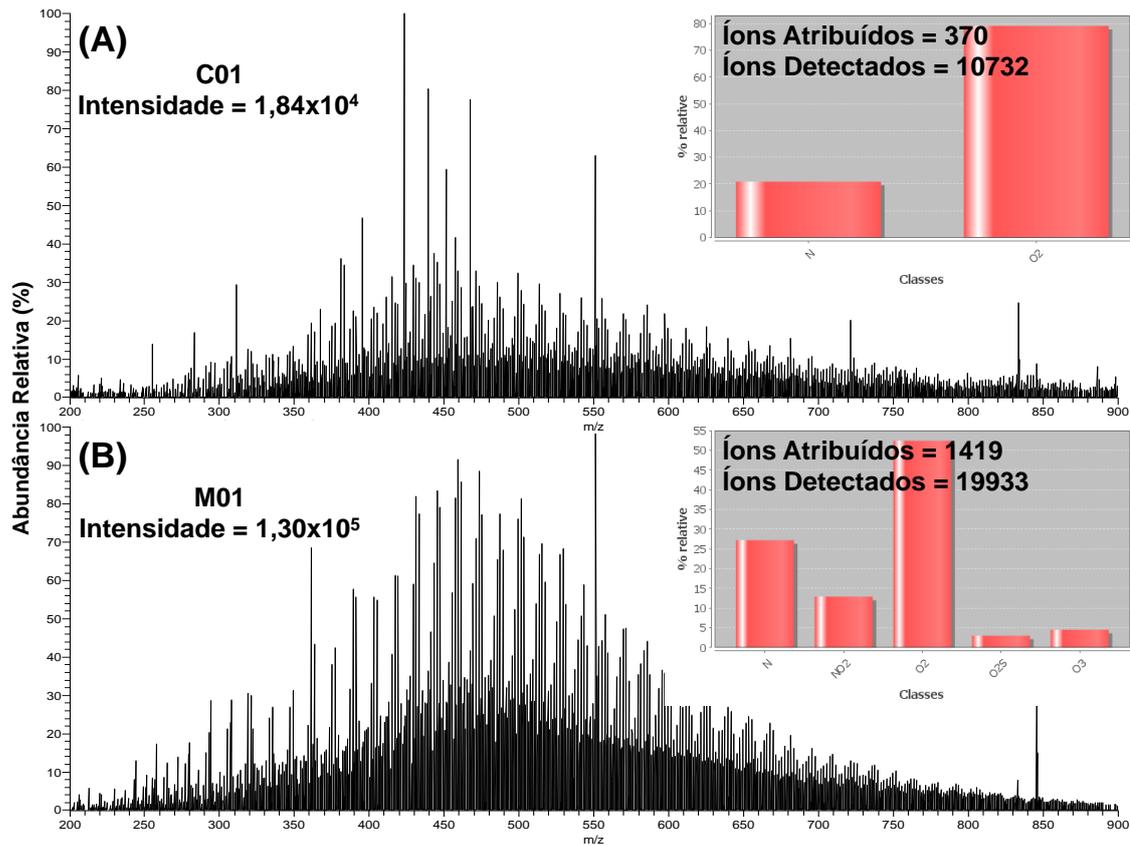


Figura 10: ESI(-) FT-ICR MS para os óleos brutos C01 (A) e M01 (B), e os valores de íons atribuídos, íons detectados e distribuição de classes obtidos a partir do processamento pelo *software* PetroMS.

I.3.2 – Petroleômica por ESI-IM-MS de óleos brutos contaminados

A técnica de IM-MS separa compostos com diferentes formas (conformação, estados de carga, tamanho e etc.) e, como os contaminantes naturais, surfactantes e/ou desemulsificantes são aditivos nos óleos brutos não pertencentes a nenhuma classe dos constituintes químicos comuns do óleo, vislumbrou-se que a separação, identificação e caracterização poderia ser realizada por IM-MS. As Figuras 11 e 12 apresentam os gráficos de mobilidade iônica (*drift time vs m/z*) para a óleo bruto contaminado C01 por ESI(+) e ESI(-), respectivamente, e os respectivos espectros de massas total e espectros de massas referente as diferentes regiões selecionadas dentro do gráfico de mobilidade. Os espectros de massas total sem a mobilidade (Figuras 11-A e 12-A) produzem perfis de espectros atípicos para um óleo bruto. Entretanto, a partir da aplicação da mobilidade iônica, foi possível resolver e separar os contaminantes em suas diferentes regiões de classes devido aos diferentes *Drift times* (Figuras 11-B e 12-B), e com o uso do *software* pôde-se selecionar as regiões

no gráfico de mobilidade e obter os espectros de massas respectivos para cada região.

Na primeira região selecionada, referente aos compostos comuns presentes no óleo bruto (Figuras 11-C e 12-C), é possível obter o espectro do óleo livre dos contaminantes. As regiões 2 e 3 na Figura 11-D e Figuras 12-D,E, respectivamente, apresentam espectros de massas com séries homólogas de contaminantes com íons de 28 Da de diferença, atribuídos as unidades C_2H_4 de cadeias de ácidos graxos. A literatura mostra que copolímeros de ácidos graxos são frequentemente usados como surfactantes pela indústria do petróleo (Asadov *et al.*, 2013). A região 4 selecionada no gráfico de mobilidade apresenta um espectro de massas (Figura 12-F) com íons de 58 Da de diferença, atribuídos a unidades de cadeias de óxido de propileno (PO), que é comumente utilizado como desemulsificante pela indústria do petróleo (Kang *et al.*, 2006; Le Folletec *et al.*, 2010). Na indústria do petróleo, surfactantes são utilizados para facilitar o transporte do óleo bruto extraído pelos dutos e também na separação do óleo da água de produção.

Para efeito de comparação, o óleo bruto padrão M01 foi submetido a análises por ESI-IM-MS. Para a análise por ESI(-), o espectro de massas total apresenta um perfil típico esperado para análises por ESI (Figura 13-C), sem a presença de contaminantes e aditivos. Note ainda que o óleo bruto não contaminado também apresentou uma região com a presença de alguns contaminantes (Figura 13-D), porém, séries homólogas não foram observadas e as intensidade dos íons são muito inferiores quando comparadas as dos espectros de massas onde os compostos típicos de um óleo estão presentes (Figura 13-C), então, concluímos que essa região é referente a contaminantes naturais provenientes do processo de exploração.

A partir das observações obtidas com os dados por ESI-IM-MS no óleo bruto C01 (dados atualmente publicados em Santos *et al.* (2015b)), se intensificou ainda mais a necessidade da aplicação de uma nova estratégia para o estudo de óleos brutos contaminados, tendo em vista que a técnica de IM-MS não possui resolução e exatidão suficiente para ser utilizada em estudos convencionais no campo da petroquímica. Então, a fonte de ionização por APPI foi selecionada devido as limitações apresentadas nas análises por ESI, entretanto, devido à escassez de trabalhos na literatura e a falta de estudos que definam as condições ótimas dos parâmetros de análise, primeiro decidiu-se realizar um estudo com planejamentos

experimentais, buscando as condições otimizadas para a utilização da técnica de APPI FT-ICR MS em estudos de petroleômica.

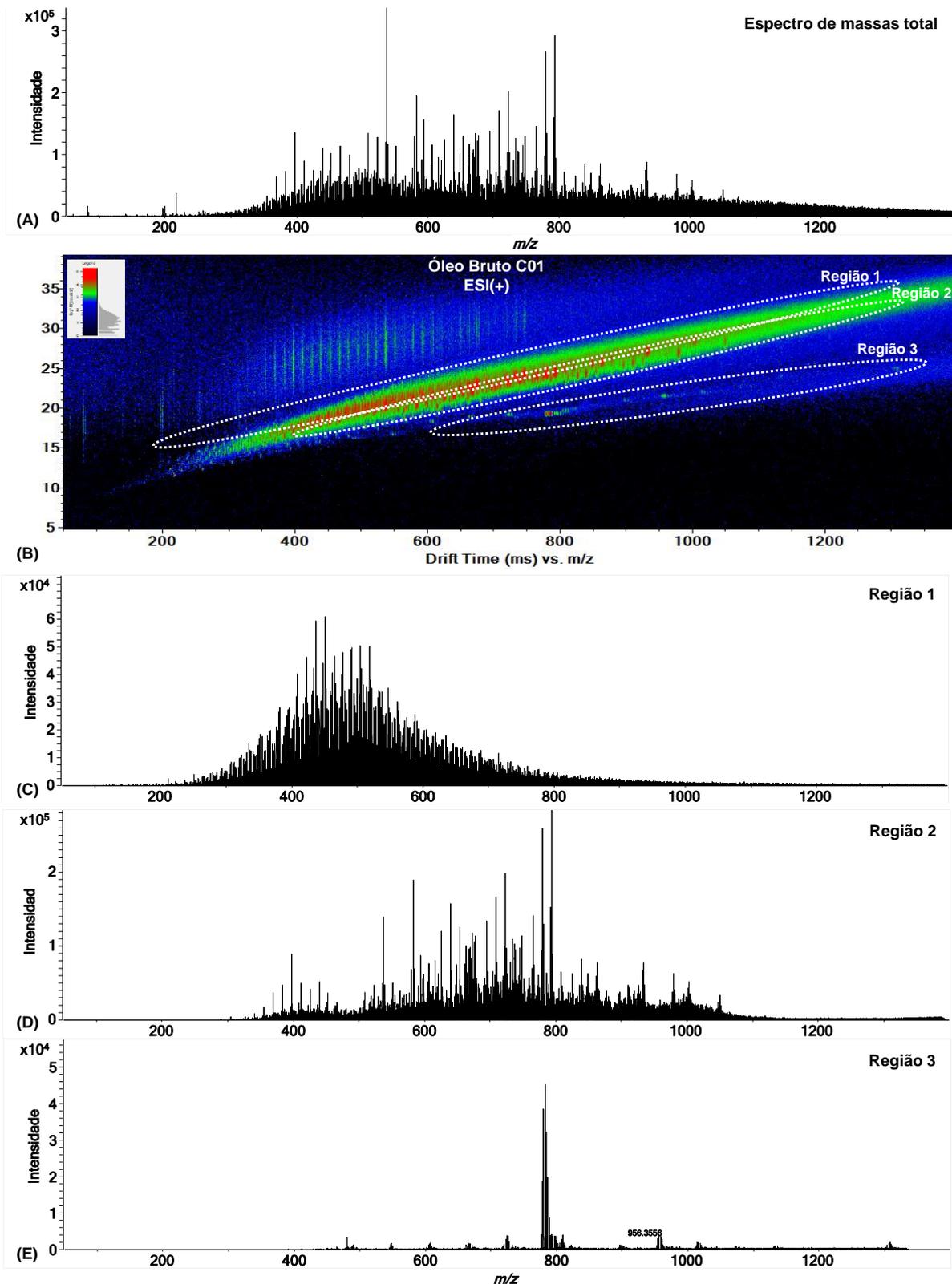


Figura 11: ESI(+)-IM-MS *drift time* vs m/z para o óleo C01 (B); Espectro de massas total (A) e espectros de massas de cada região do gráfico de mobilidade (C, D e E).

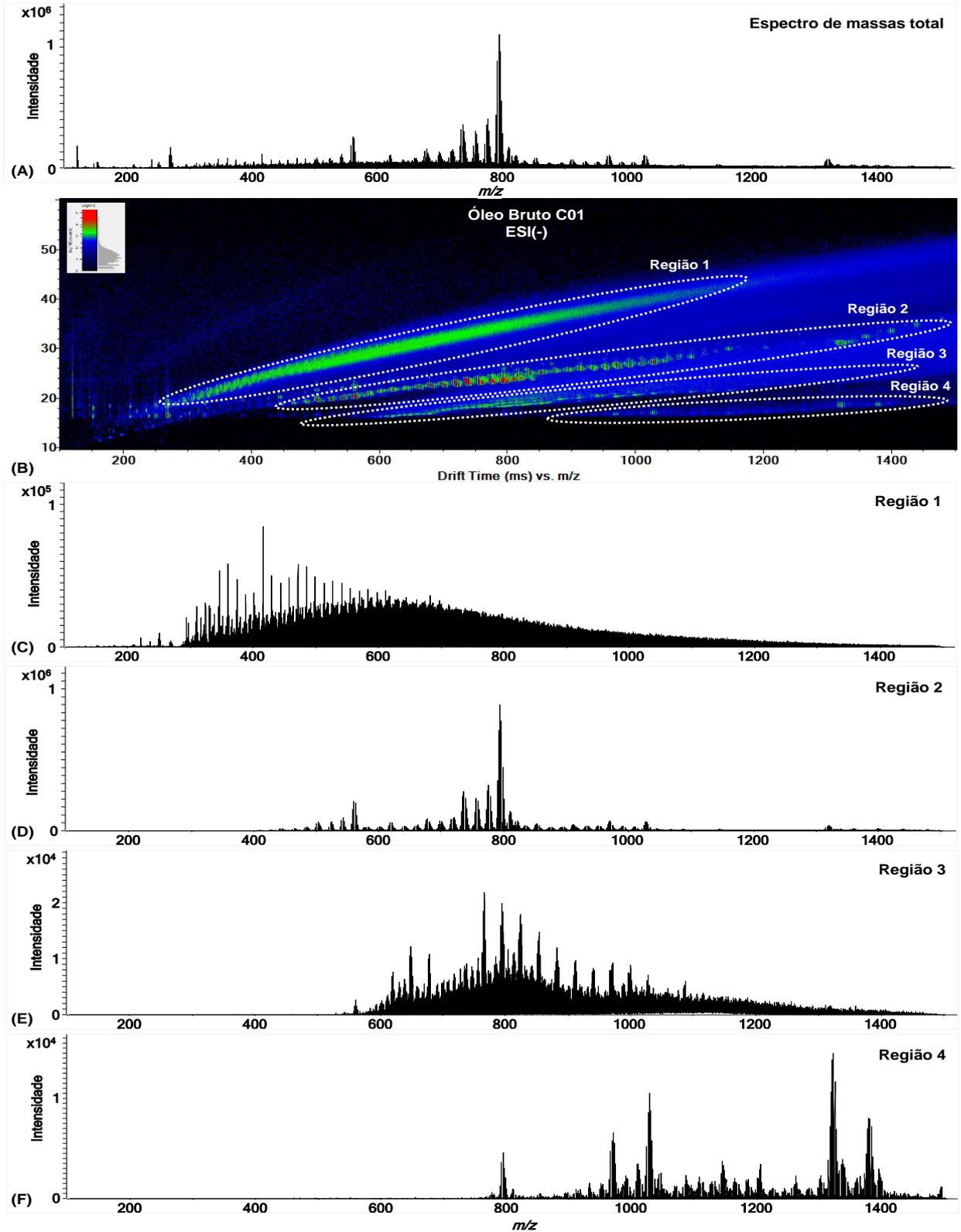


Figura 12: ESI(-)-IM-MS *drift time vs m/z* para o óleo C01 (B); Espectro de massas total (A) e espectros de massas de cada região do gráfico de mobilidade (C, D, E e F).

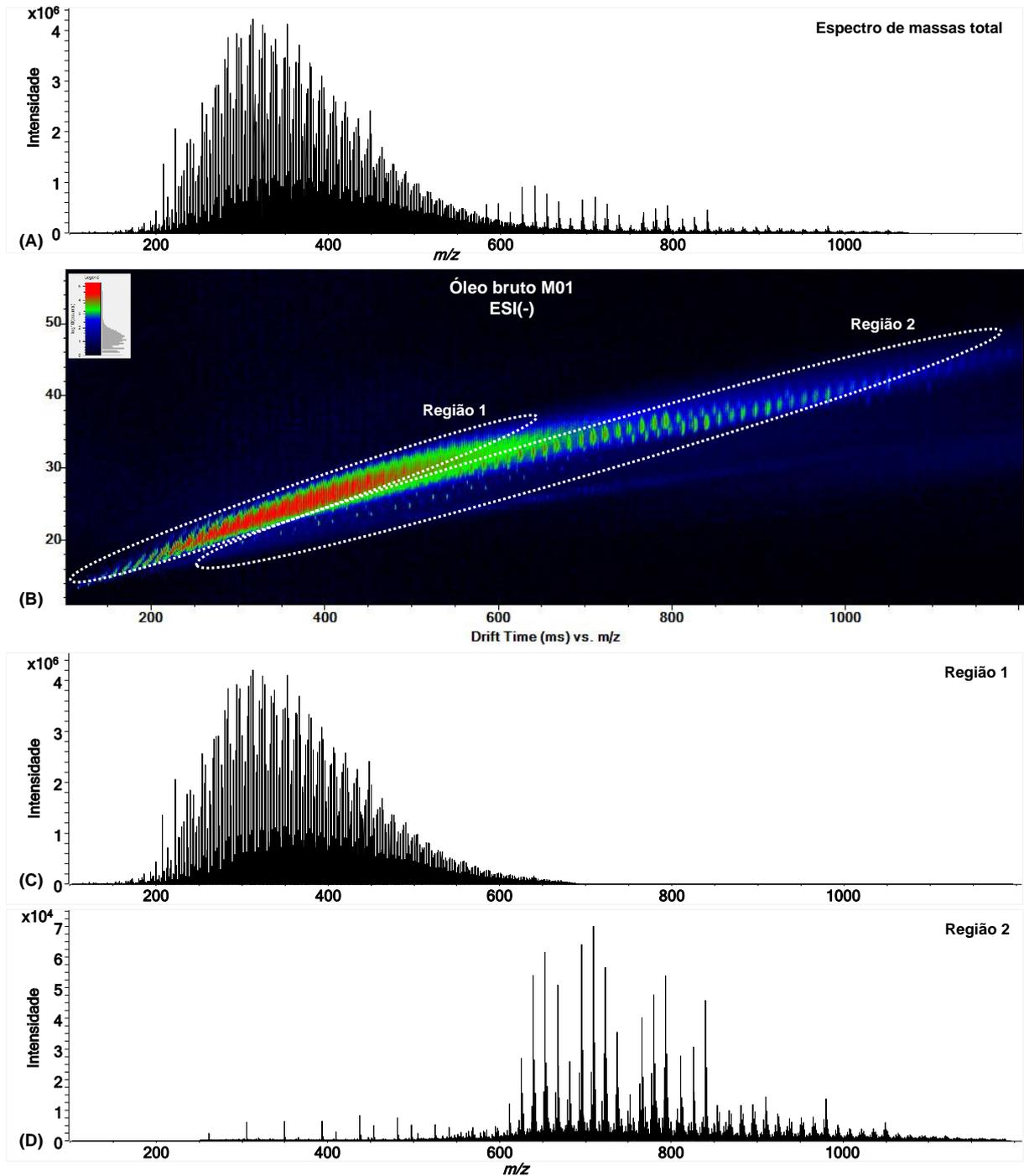


Figura 13: ESI(-)-IM-MS *drift time vs m/z* para o bruto M01 (B); Espectro de massas total (A) e espectros de massas de cada região do gráfico de mobilidade (C e D).

I.3.3 – Otimização da APPI FT-ICR MS para estudos em petroleômica

I.3.3.1 – Planejamento fatorial fracionário 2⁹⁻⁴

Após a tentativa sem sucesso da análise do óleo bruto C01 utilizando a fonte de ionização por ESI no FT-ICR MS, seguida da identificação dos contaminantes pela técnica de ESI-IM-MS, foi realizada a otimização da técnica de APPI FT-ICR MS para estudos em petroleômica, inicialmente a partir do planejamento fracionário 2⁹⁻⁴. Primeiramente, o planejamento fracionário foi aplicado somente para o óleo padrão M01, visando realizar uma triagem preliminar das variáveis, entretanto, o planejamento experimental completo foi também aplicado ao óleo bruto contaminado C01, obtendo uma otimização final para ambos os óleos. Foi utilizado como respostas a intensidade total, íons detectados, íons atribuídos e o número de classes atribuídas, estas duas últimas respostas foram obtidas pelo processamento dos espectros de massas no software PetroMS. A tabela com os dados e os valores das respostas obtidos na aplicação do planejamento 2⁹⁻⁴ para APPI(±) FT-ICR MS são reportadas no Apêndice (Tabelas 12 e 13).

De forma geral, foi possível observar durante os ensaios que a variação nas condições das nove variáveis estudadas provoca alterações visíveis no perfil dos espectros de massas e conseqüentemente, nas respostas experimentais obtidas. Por exemplo, a Figura 14 apresenta a diferença nos espectros de massas entre os ensaios 08 e 10 por APPI(+), mostrando que as alterações nos valores das variáveis influenciam bruscamente na aquisição do espectro e na eficiência de ionização. No ensaio 08 foram detectados apenas 2909 íons, não sendo possível realizar o processamento pelo software PetroMS, com atribuição de classes igual a zero. Por outro lado, para o ensaio 10 foi possível obter 22976 íons, com o processamento pelo PetroMS atribuindo a presença de 24 classes referente à 5413 fórmulas moleculares com erro de atribuição menor que 1 ppm. Por APPI(-) FT-ICR MS, destaca-se como exemplo a Figura 15, em dois experimentos distintos para os ensaios 27 e 11, mostrando que a variação dos parâmetros avaliados também modificam de forma brusca a ionização e aquisição dos espectros de massas para o óleo bruto, pois no ensaio 27 não foi possível atribuir nenhuma classe, enquanto para o ensaio 11 foram atribuídas 9 classes referentes a 3111 fórmulas moleculares.

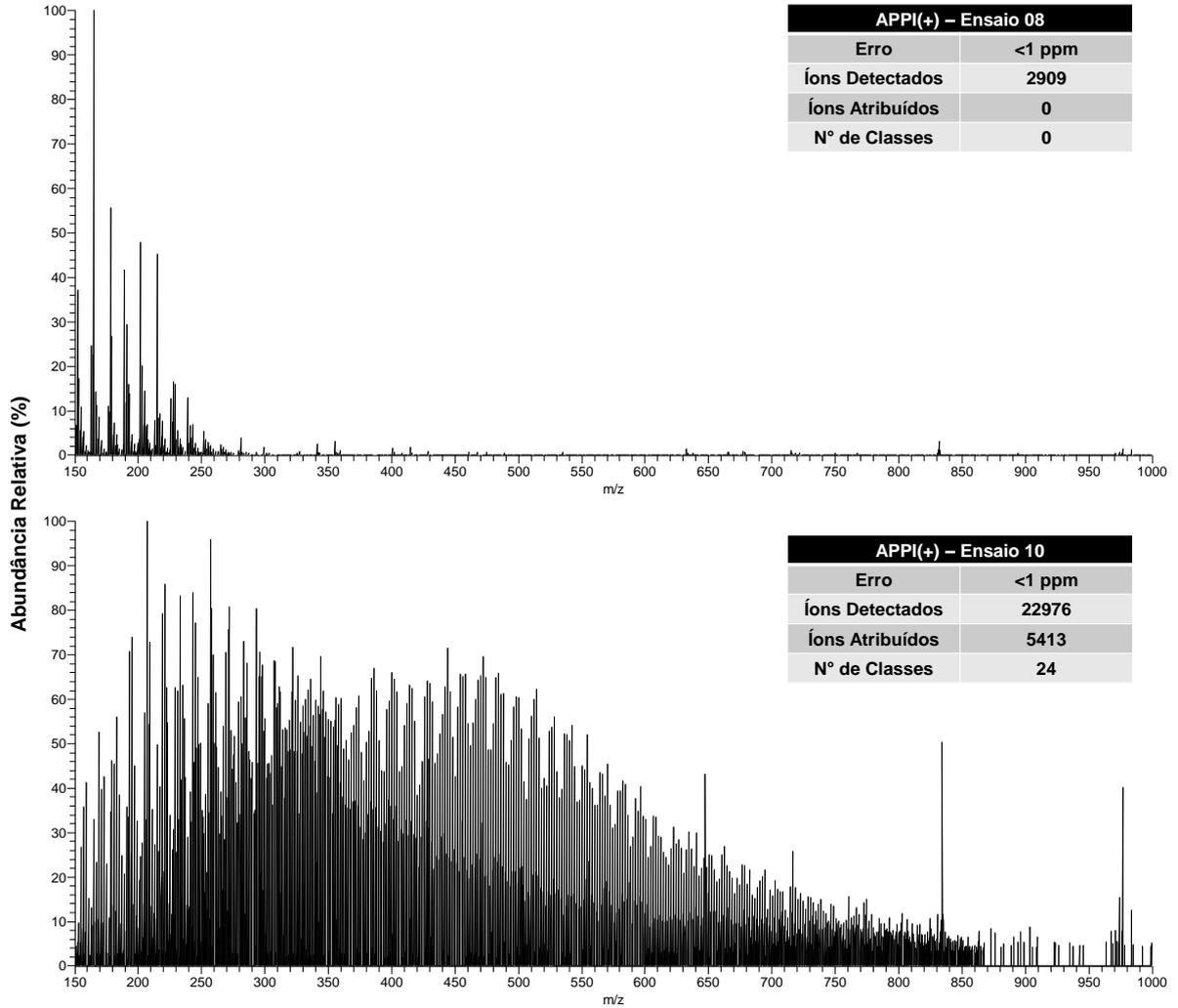


Figura 14: APPI(+)-FT-ICR MS para o óleo bruto M01 referente aos ensaios 08 e 10 do planejamento fracionário 2^{9-4} .

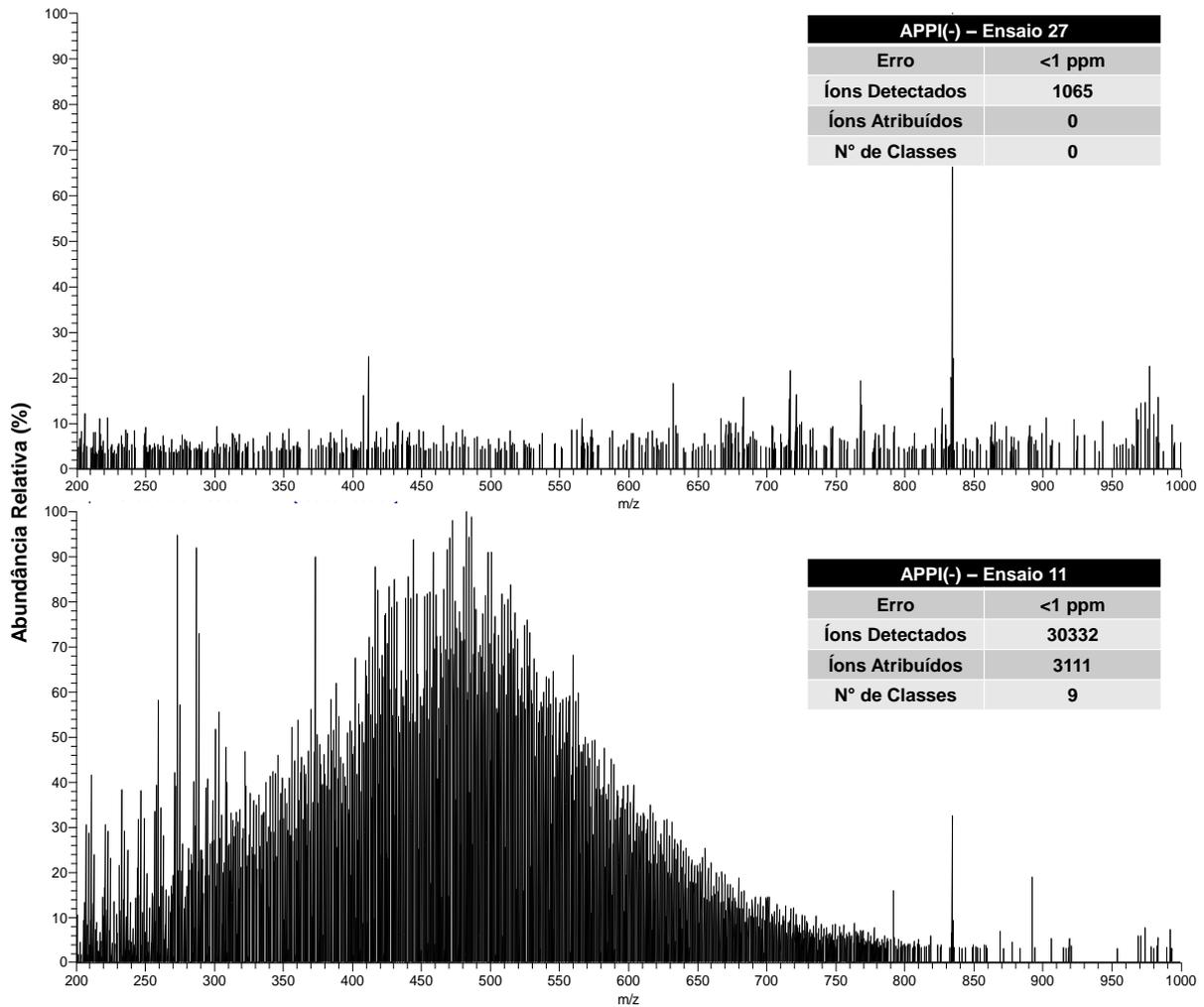


Figura 15: APPI(-) FT-ICR MS para o óleo bruto M01 referente aos ensaios 27 e 11 do planejamento fracionário 2^{9-4} .

Buscando realizar a triagem das variáveis que possuem efeitos significativos, foram gerados gráficos denominados de “*Normal Plot*”, a partir do *software Design Expert*. A Figura 16 apresenta os gráficos de *Normal Plot* para as quatro respostas estudadas por APPI(+) FT-ICR MS do óleo M01. Por se tratar de um planejamento fracionário, foi levado em consideração somente os efeitos primários, pois os efeitos de interação se confundem no modelo. Portanto, a partir da Figura 16 foram obtidos com efeitos significativos os parâmetros A, B, C, D, F, J e H. Entretanto, na avaliação do gráfico de *Normal Plot* para a resposta Íons Detectados, os parâmetros J e D mostraram uma influência mínima na variação da resposta, que apesar de serem valores com efeito significativos, são valores baixos. Devido a isso, foi realizada a análise dos *Normal Plots* apenas das três respostas restantes, obtendo como os principais parâmetros significativos A, B, C, F e H, referente respectivamente a *Sheat*

Gas, Auxiliary Gas, Sweep Gas, Capillary Temperature e Flow rate. Logo, esses cinco parâmetros foram melhor avaliados a partir da aplicação do planejamento fatorial completo 2^5 por APPI(+) FT-ICR MS, como descrito na seção I.2.4.

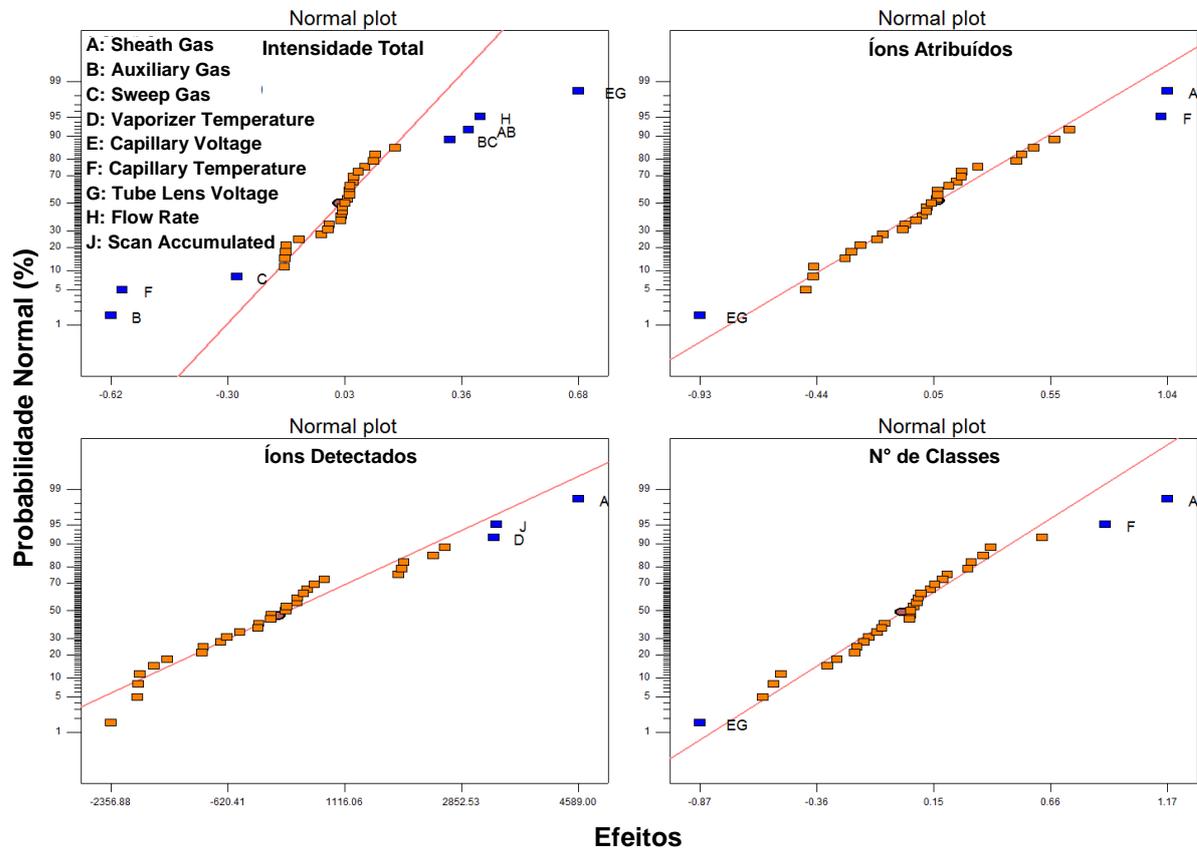


Figura 16: Normal Plot para as respostas: Intensidade Total, Íons Detectados, Íons Atribuídos e N° de Classes, mostrando os efeitos das variáveis por APPI(+) FT-ICR MS no óleo bruto padrão M01.

Os gráficos de Normal Plot empregando APPI(-) FT-ICR MS também foram investigados (Figura 17) e os parâmetros B, C e E, referentes respectivamente a Auxiliary Gas, Sweep Gas e Capillary Voltage mostraram valores de efeitos significativos. Logo, esses três parâmetros foram melhores avaliados a partir da aplicação do planejamento fatorial completo 2^3 por APPI(-) FT-ICR MS, como descrito na seção I.2.4. É importante destacar que após a triagem descrita nesta seção para o óleo bruto M01, o planejamento de experimento completo também foi aplicado ao óleo bruto contaminado C01.

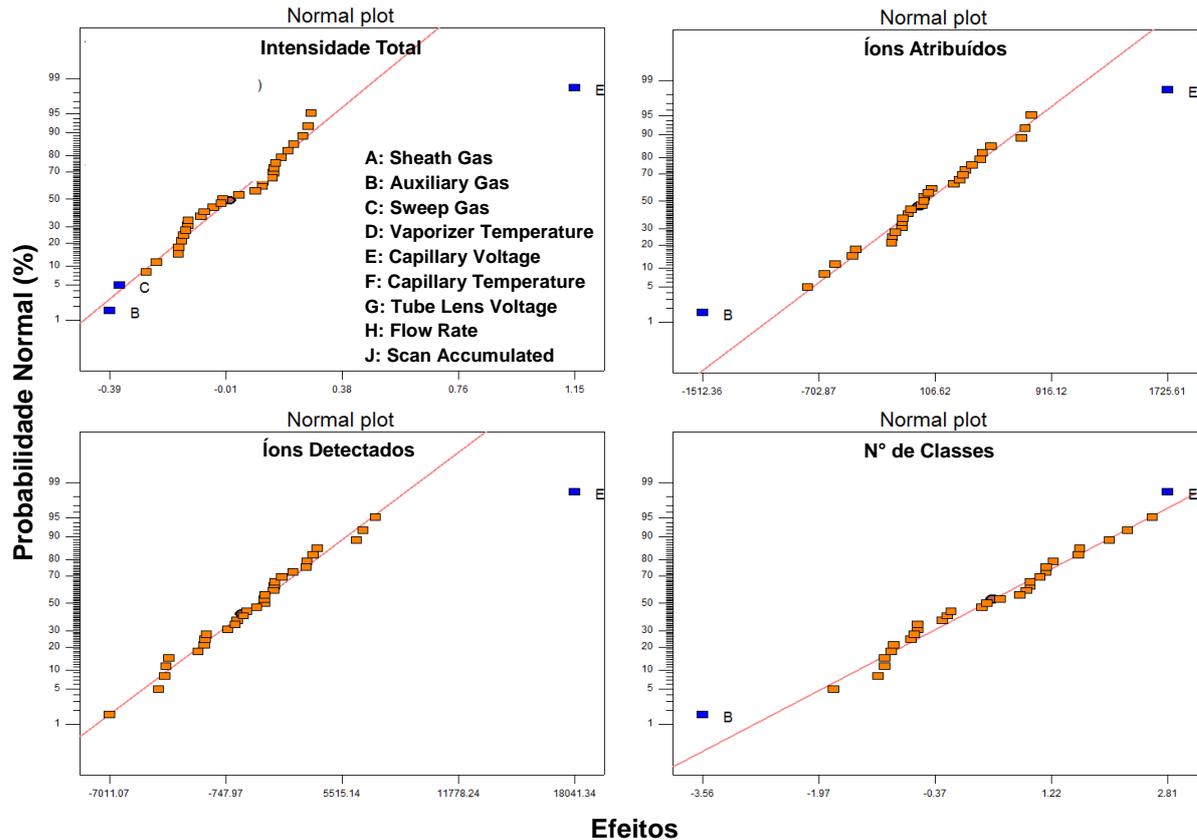


Figura 17: Normal Plot para as respostas: Intensidade Total, Íons Detectados, Íons Atribuídos e N° de Classes, mostrando os efeitos das variáveis por APPI(-) FT-ICR MS no óleo bruto padrão M01.

Logo, a Tabela 3 sumariza as variáveis que necessitaram de uma maior investigação a partir do planejamento fatorial completo 2^5 por APPI(+) e 2^3 por APPI(-) FT-ICR MS. É importante destacar que após a triagem descrita nesta seção para o óleo bruto M01, o planejamento completo também foi aplicado ao óleo bruto contaminado C01.

Tabela 3: Condições dos parâmetros para o planejamento experimental completo 2⁵ e 2³ aplicados aos óleos brutos M01 e C01 utilizando APPI(+) e APPI(-), respectivamente

Parâmetro (variável)	APPI(+)		
	Ponto Mínimo	Ponto Central	Ponto Máximo
<i>Sheath Gas (arb)</i>	0	20	40
<i>Auxiliary Gas (arb)</i>	0	20	40
<i>Sweep Gas (arb)</i>	0	20	40
<i>Capillary Temperature (°C)</i>	200	300	400
<i>Flow rate (µL min⁻¹)</i>	10	30	50
Parâmetro (variável)	APPI(-)		
	Ponto Mínimo	Ponto Central	Ponto Máximo
<i>Auxiliar Gas (arb)</i>	0	20	40
<i>Sweep Gas (arb)</i>	0	20	40
<i>Capillary Voltage (V)</i>	0	-40	-80

I.3.3.2 – Planejamento fatorial completo

A tabela com os dados e os valores das respostas obtidos na aplicação do planejamento completo para a amostra do óleo bruto padrão M01 e C01 por APPI(±) FT-ICR MS são reportadas no Apêndice (Tabelas 14-17). De forma geral, é possível observar em alguns ensaios que existem grandes variações nas respostas dependendo das condições das variáveis aplicadas, assim como foi visto também para o planejamento fracionário 2⁹⁻⁴ na seção I.3.3.1. Como exemplo, para a amostra de óleo padrão M01, é comparado na Figura 18 os espectros de massas dos ensaios 07 e 01 obtidos por APPI(+) FT-ICR MS, mostrando os lados opostos em termos das respostas: íons detectados, íons atribuídos e número de classes; com valores muito inferiores ou zero para o ensaio 07 em relação ao ensaio 01. A mesma tendência pode ser observada para a amostra de óleo bruto contaminado C01 (Figura 19).

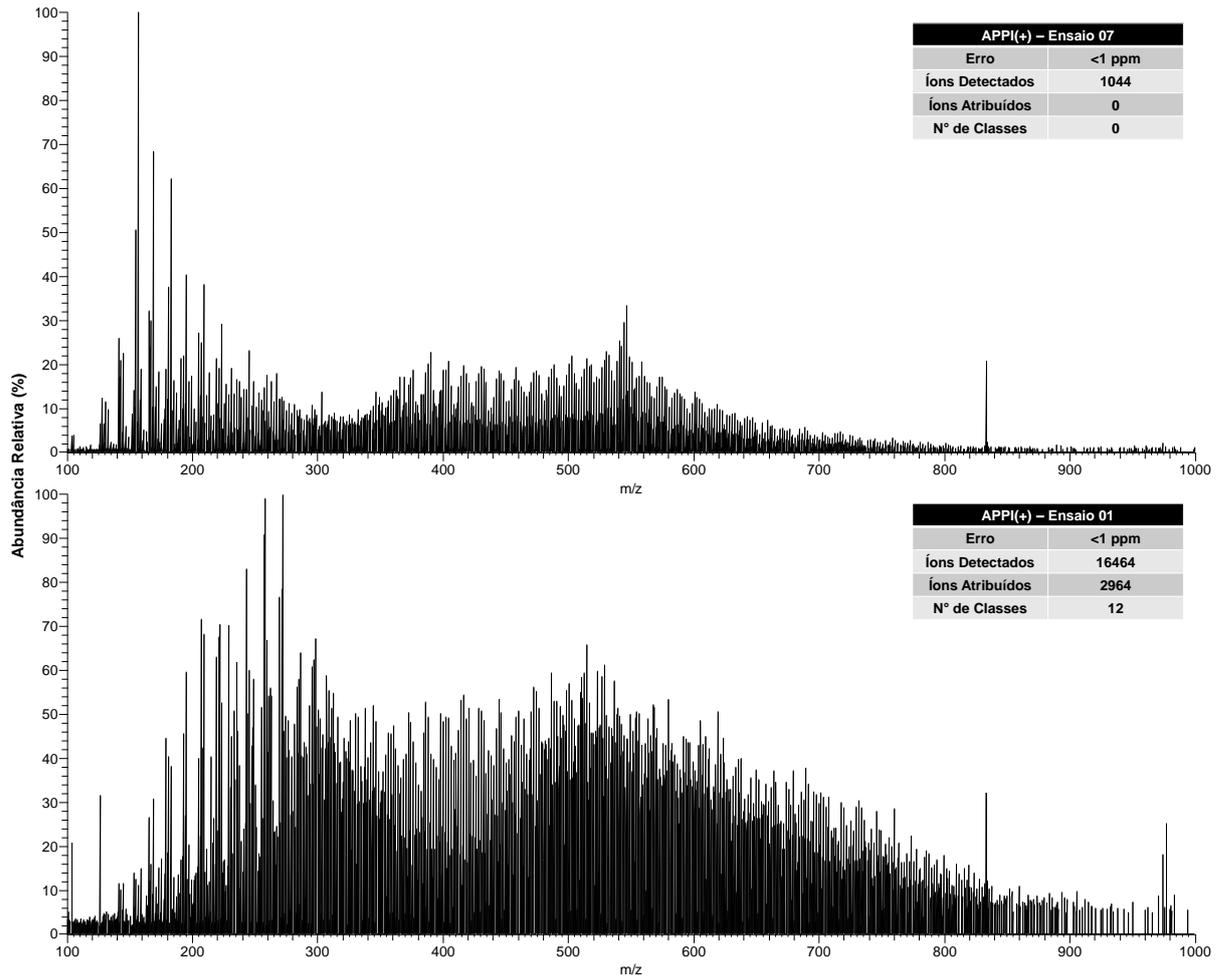


Figura 18: APPI(+)-FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01 referente aos ensaios 07 e 01 do planejamento completo 2⁵.

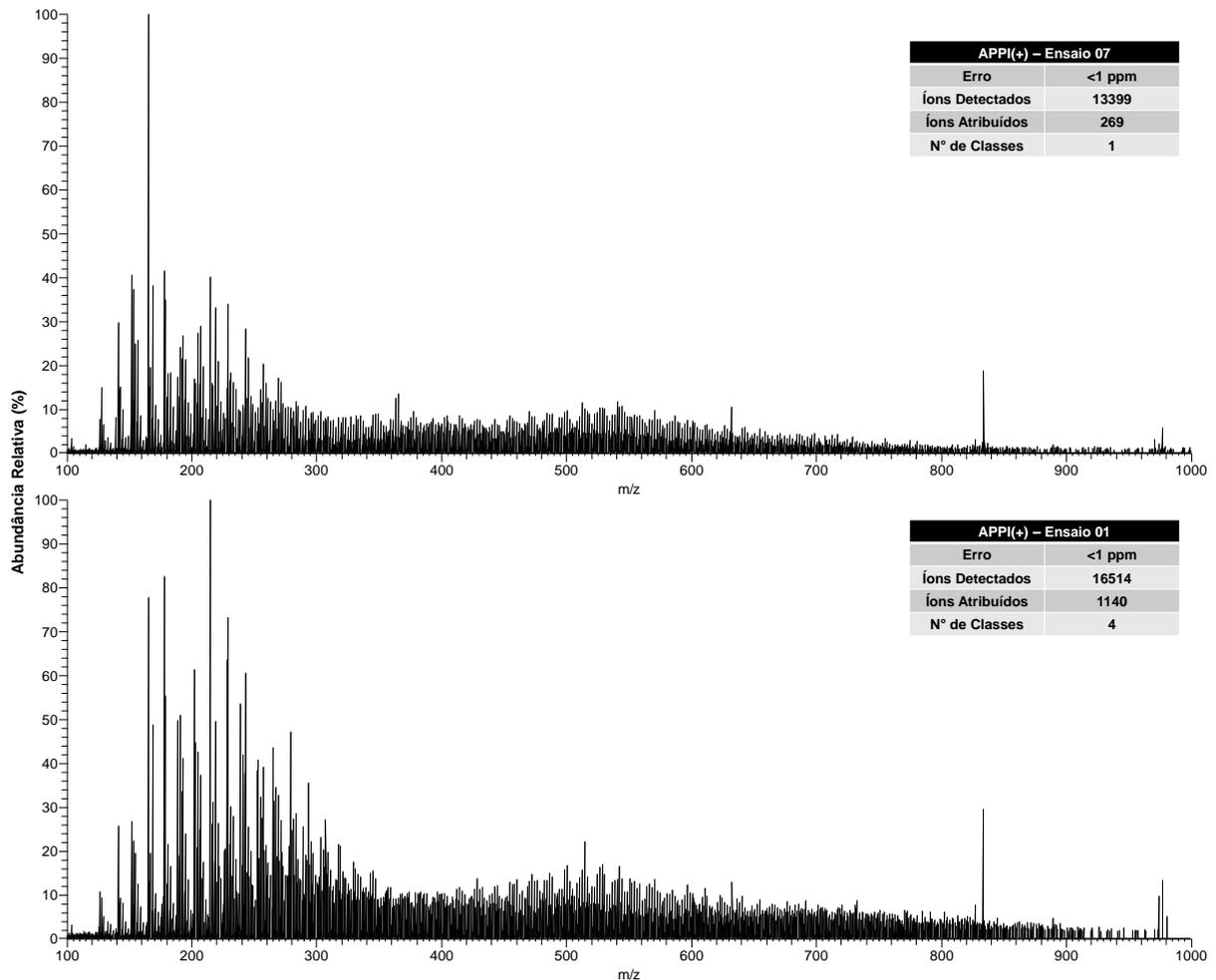


Figura 19: APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto contaminado C01 referente aos ensaios 07 e 01 do planejamento completo 2⁵.

Para APPI(+) do óleo M01, inicialmente foi identificado um *outlier* no ensaio 7 para a resposta Íons Detectados, dessa forma, este ensaio foi excluído da tabela de dados. Os “*Normal Plot*” foram utilizados novamente para avaliar a influência das quatro variáveis (parâmetros) e seus efeitos em relação as respostas estudadas. A Figura 20 mostra o gráfico de “*Normal Plot*” para o óleo bruto M01 por APPI(+) FT-ICR MS. É possível observar, de forma geral, que os efeitos mais significativos nas respostas são: A (*Sheath Gas*) e D (*Capillary Temperature*) e a interação de segunda ordem AD.

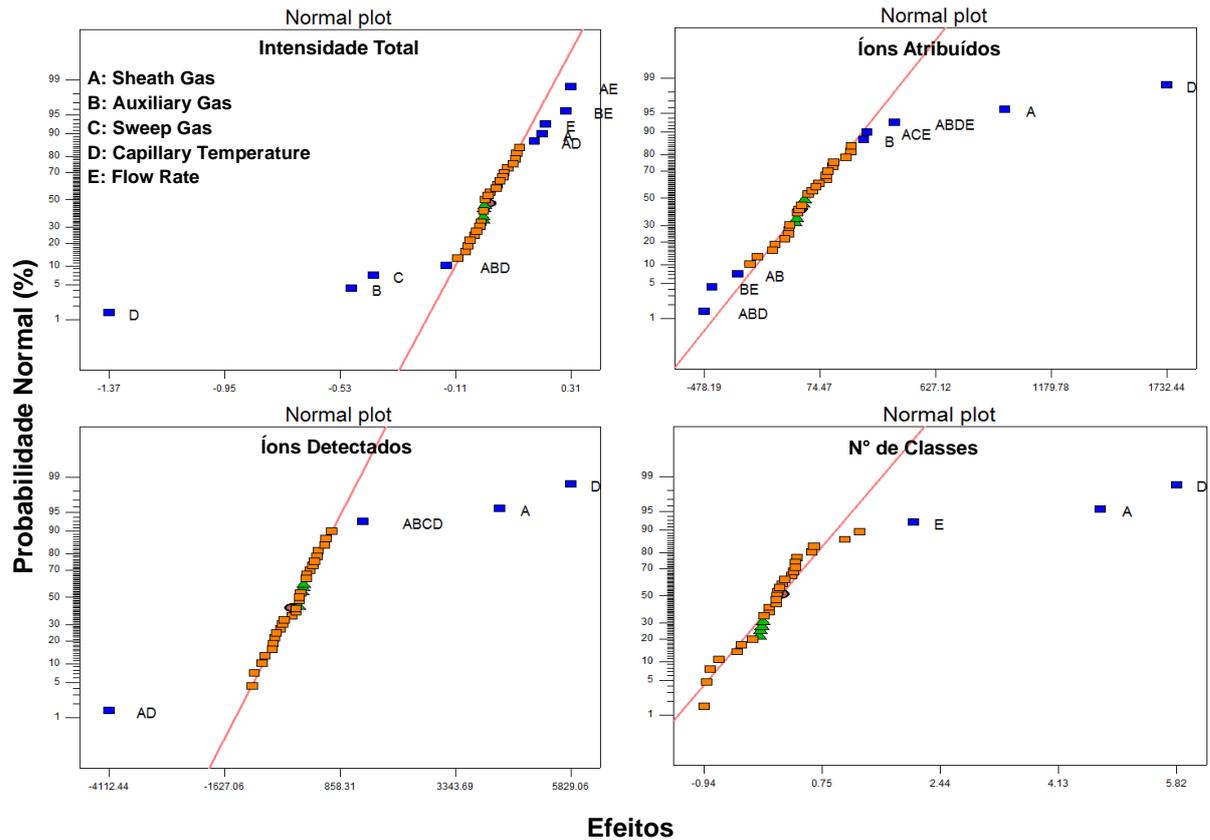


Figura 20: Normal Plot das respostas Intensidade Total, Íons Detectados, Íons Atribuídos e N° de Classes, mostrando o efeito das variáveis por APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01.

Para os planejamentos experimentais completos, também foram avaliados os diagnósticos dos modelos obtidos para cada resposta individual, como apresentado na Figura 20 para a resposta Intensidade Total do óleo bruto M01 por APPI(+) FT-ICR MS (os demais diagnósticos são reportados no Apêndice – Figuras 41-43). As características dos diagnósticos descritos na Figura 21 mostram que o modelo é significativo, pois a Figura 21-A apresenta uma distribuição normal de resíduos para o modelo, enquanto a Figura 21-B,C mostra que os valores residuais em relação aos valores preditos e valores experimentais, respectivamente, estão dentro do intervalo de confiança de 95%. Ainda, a Figura 21-D mostra que o modelo tem bom poder de predição, observado pela distribuição dos valores preditos *versus* os valores experimentais.

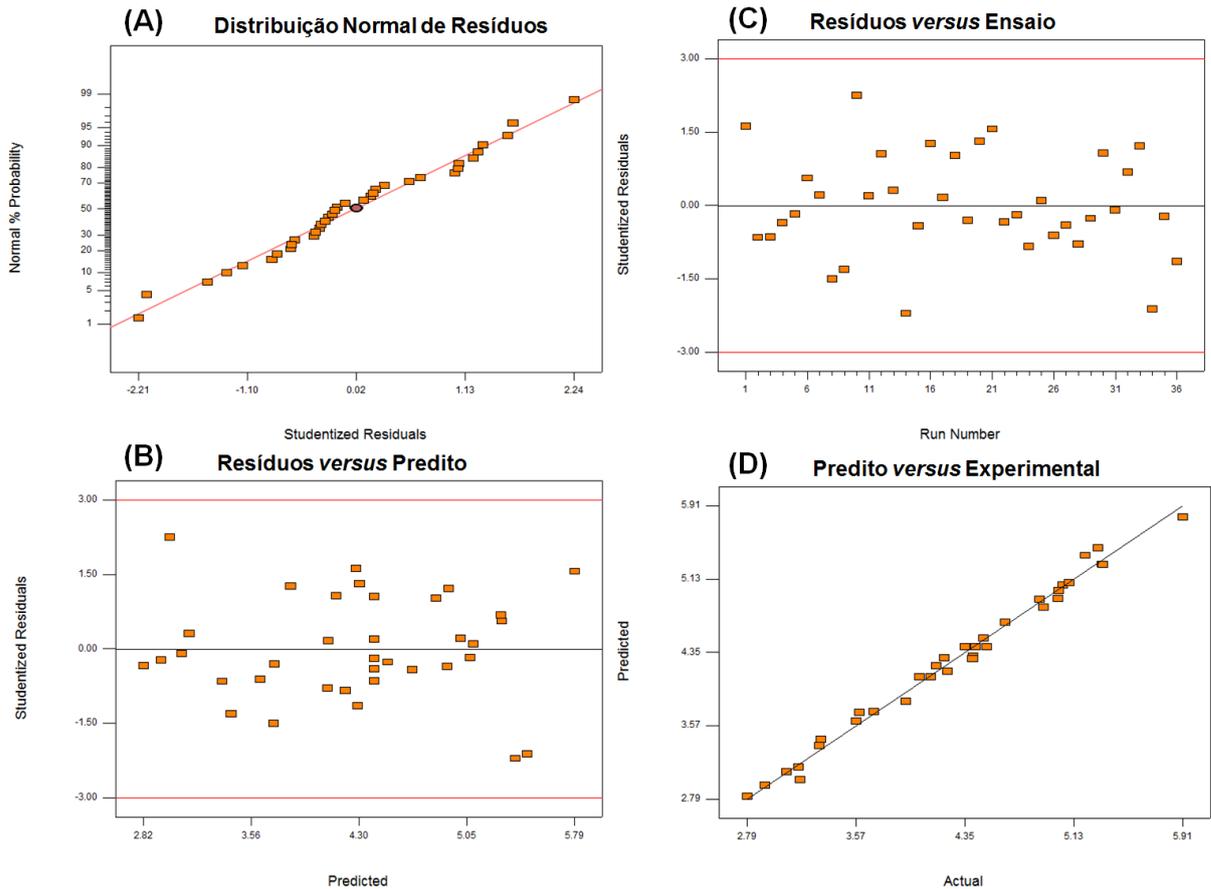


Figura 21: Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Intensidade Total obtidos a partir do planejamento completo 2^5 utilizando APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01.

Por fim, buscando obter uma otimização final dos parâmetros em termos do máximo para as quatro respostas simultaneamente, foi utilizado a ferramenta “Otimização numérica”, com a qual foi possível estimar os valores otimizados das variáveis para APPI(+) FT-ICR MS aplicado ao óleo padrão M01, como mostra a Tabela 4. A “Otimização numérica” mostrou cinco condições de níveis desejáveis acima de 0,70 (70%), sendo possível concluir que as variáveis *Sheath Gas*, *Auxiliary Gas*, *Sweep Gas*, *Capillary Temperature* e *Flow rate* possuem seus valores ótimos para obtenção das maiores respostas em 40, 0, 40, 400 °C e 50 $\mu\text{L min}^{-1}$, respectivamente.

Tabela 4: Otimização numérica dos parâmetros do planejamento experimental completo 2^5 aplicado ao óleo bruto padrão M01 por APPI(+) FT-ICR MS

Condição	1	2	3	4	5
Parâmetros					
<i>Sheath Gas (arb)</i>	40	40	40	40	40
<i>Auxiliary Gas (arb)</i>	0	0	5	0	14
<i>Sweep Gas (arb)</i>	38	38	0	24	0
<i>Capillary Temperature (°C)</i>	400	400	400	400	400
<i>Flow rate ($\mu\text{L min}^{-1}$)</i>	50	50	50	50	50
Intensidade Total	16331	18923	15885	17458	14723
Íons Detectados	16177	16098	16919	16498	16752
Íons Atribuídos	3219	3101	2659	3023	2600
N° de Classes	12	11	12	11	12
Desejabilidade	0,71	0,71	0,71	0,71	0,70

A Figura 22 mostra o gráfico de “Normal Plot” para o óleo bruto M01 a partir dos dados obtidos por APPI(-) FT-ICR MS. É possível observar, de forma geral, que os efeitos de maior influência nas respostas são: A (*Sheath Gas*) e B (*Auxiliary Gas*), e a interação secundária AB. Por fim, a partir da ferramenta “Otimização numérica” foram obtidos os valores otimizados das variáveis para APPI(-) FT-ICR MS aplicado ao óleo padrão M01. A Tabela 5 mostra quatro condições de níveis desejáveis acima de 0,78 (78%), sendo possível concluir que as variáveis *Sheath Gas*, *Auxiliary Gas* e *Capillary Voltage* possuem seus valores ótimos para obtenção das maiores respostas em 0, 0 e 0 V, respectivamente. Os diagnósticos do modelo para todas as respostas obtidas para o óleo bruto M01 por APPI(-) FT-ICR MS se mostraram significativos (ver figuras dos diagnósticos no Apêndice – Figuras 44-47).

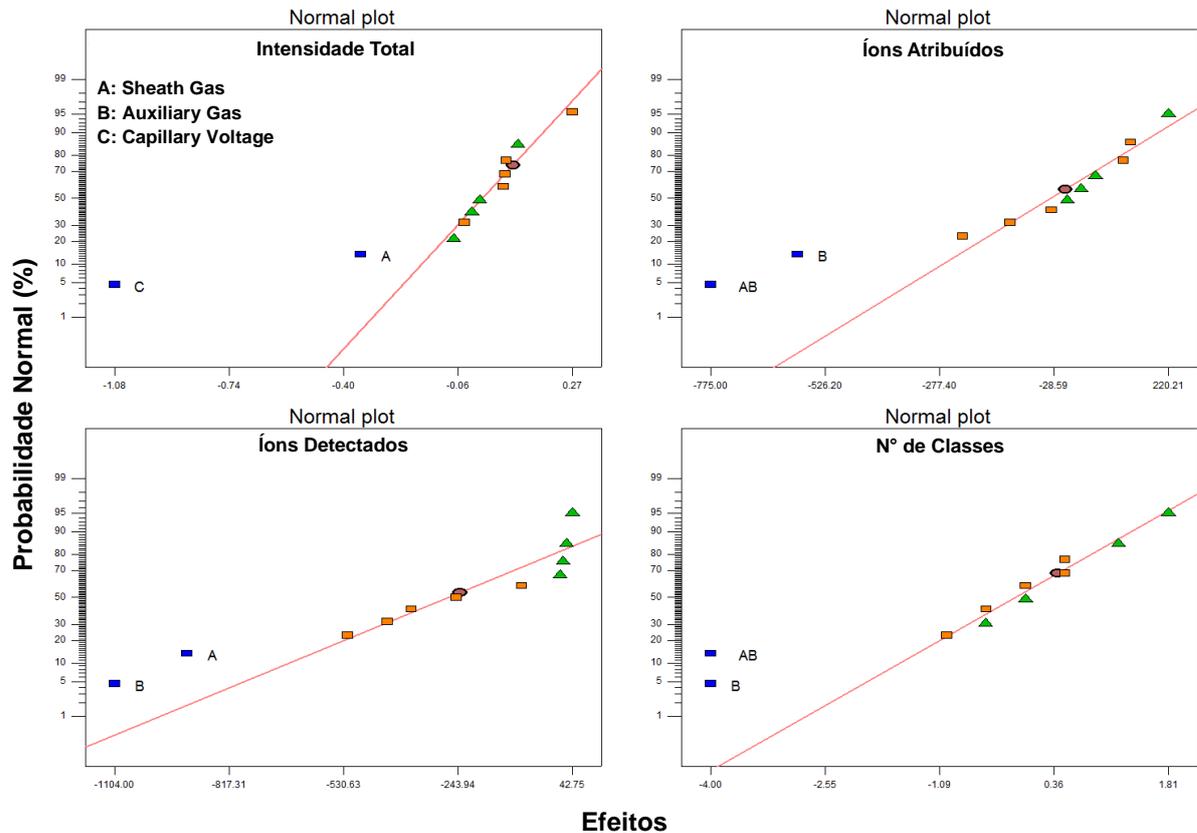


Figura 22: Normal Plot das respostas Intensidade Total, Íons Detectados, Íons Atribuídos e Nº de Classes, mostrando o efeito das variáveis por APPI(-) FT-ICR MS no óleo bruto padrão M01.

Tabela 5: Otimização numérica dos parâmetros do planejamento experimental completo 2^3 aplicado ao óleo bruto padrão M01 por APPI(-) FT-ICR MS

Parâmetros	Condição			
	1	2	3	4
Sheath Gas (arb)	6	6	4	0
Auxiliary Gas (arb)	0	0	0	0
Capillary Voltage (V)	0	4	0	0
Intensidade Total	8605	7418	11148	11559
Íons Detectados	8203	8203	8497	8531
Íons Atribuídos	1423	1423	1176	1136
Nº de Classes	8	8	7	7
Desejabilidade	0,82	0,81	0,79	0,78

A Figura 23 mostra o gráfico de “Normal Plot” para o óleo bruto C01 por APPI(+) FT-ICR MS. É possível observar, de forma geral, que os efeitos de maior influência nas respostas são: A (*Sheath Gas*), B (*Auxiliary Gas*) e D (*Capillary Temperature*), e suas interações de segunda ordem. Por fim, a partir da ferramenta “Otimização

numérica” foram obtidos os valores otimizados das variáveis para APPI(+) FT-ICR MS aplicado ao óleo referência C01. A Tabela 6 mostra cinco condições de níveis desejáveis acima de 0,72 (72%), sendo possível concluir que as variáveis *Sheath Gas*, *Auxiliary Gas*, *Sweep Gas*, *Capillary Temperature* e *Flow rate* possuem seus valores ótimos para obtenção das maiores respostas em 40, 0, 0, 400 °C e 50 $\mu\text{L min}^{-1}$, respectivamente. Os diagnósticos do modelo para todas as repostas obtidas para o óleo bruto C01 por APPI(+) FT-ICR MS se mostraram significativos (ver figuras dos diagnósticos no Apêndice – Figuras 48-51).

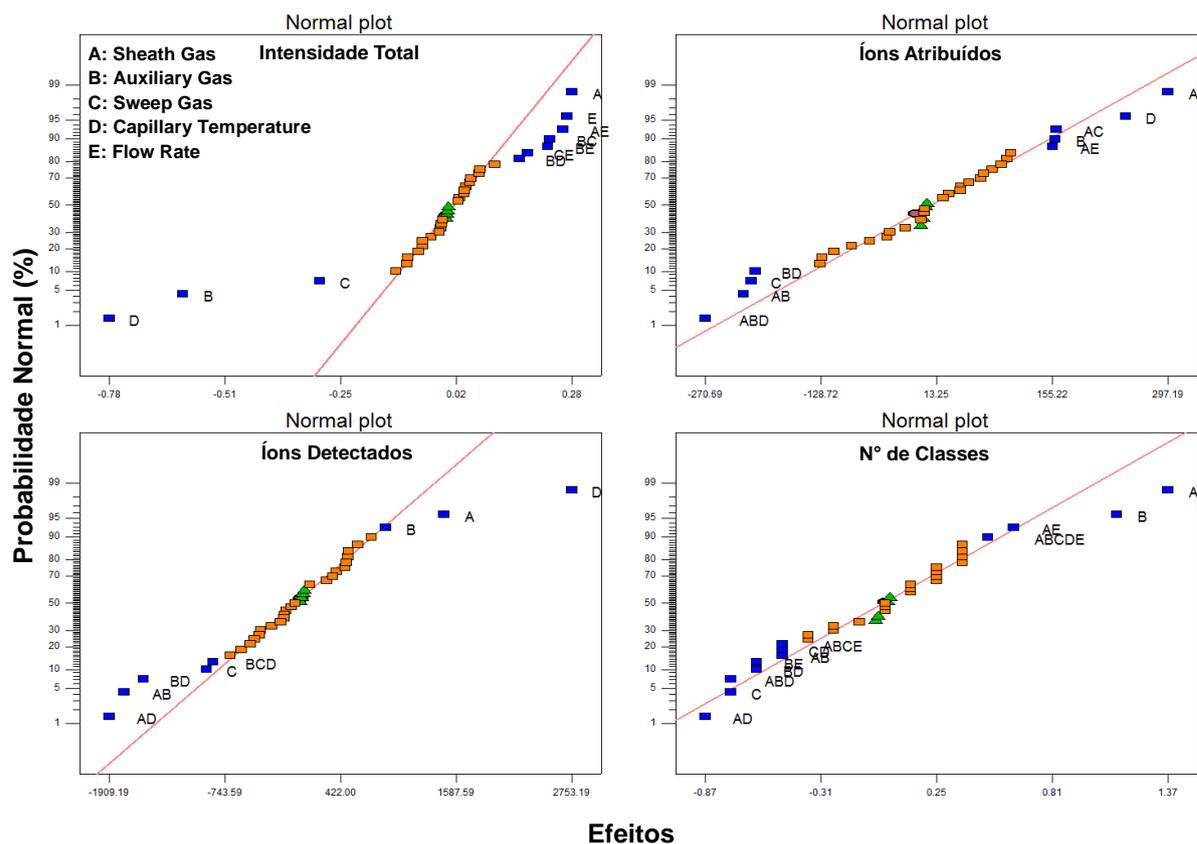


Figura 23: Normal Plot das repostas Intensidade Total, Íons Detectados, Íons Atribuídos e N° de Classes, mostrando o efeito das variáveis por APPI(+) FT-ICR MS no óleo bruto contaminado C01.

Tabela 6: Otimização numérica dos parâmetros do planejamento experimental completo 2^5 aplicado ao óleo bruto contaminado C01 por APPI(+) FT-ICR MS

Parâmetros	Condição				
	1	2	3	4	5
Sheath Gas (arb)	40	40	40	40	40
Auxiliary Gas (arb)	0	0	0	40	40
Sweep Gas (arb)	0	0	0	0	0
Capillary Temperature (°C)	400	400	400	200	200
Flow rate ($\mu\text{L min}^{-1}$)	50	50	50	50	50
Intensidade Total	79271	70481	68983	105829	101045
Íons Detectados	16964	17013	17014	15293	15287
Íons Atribuídos	1099	1098	1086	819	814
N° de Classes*	4	4	3	5	5
Desejabilidade	0,76	0,74	0,73	0,73	0,72

*Esta resposta não foi utilizada para a obtenção da otimização numérica.

A Figura 24 mostra o gráfico de “Normal Plot” para o óleo bruto C01 por APPI(-) FT-ICR MS. É possível observar de forma geral que os efeitos mais significativos nas respostas são: A (*Sheath Gas*) e C (*Capillary Voltage*), e sua interação secundária AC. Por fim, a partir da ferramenta “Otimização numérica” foram obtidos os valores otimizados das variáveis para APPI(-) FT-ICR MS aplicado ao óleo padrão C01. A Tabela 7 mostra cinco condições de níveis desejáveis acima de 0,95 (95%), sendo possível concluir que as variáveis *Sheath Gas*, *Auxiliary Gas* e *Capillary Voltage* possuem seus valores ótimos para obtenção das maiores respostas em 0, 0 e 0 V, respectivamente. Os diagnósticos do modelo para todas as repostas obtidas para o óleo bruto C01 por APPI(-) FT-ICR MS se mostraram significativos (ver figuras dos diagnósticos no Apêndice – Figuras 52-55).

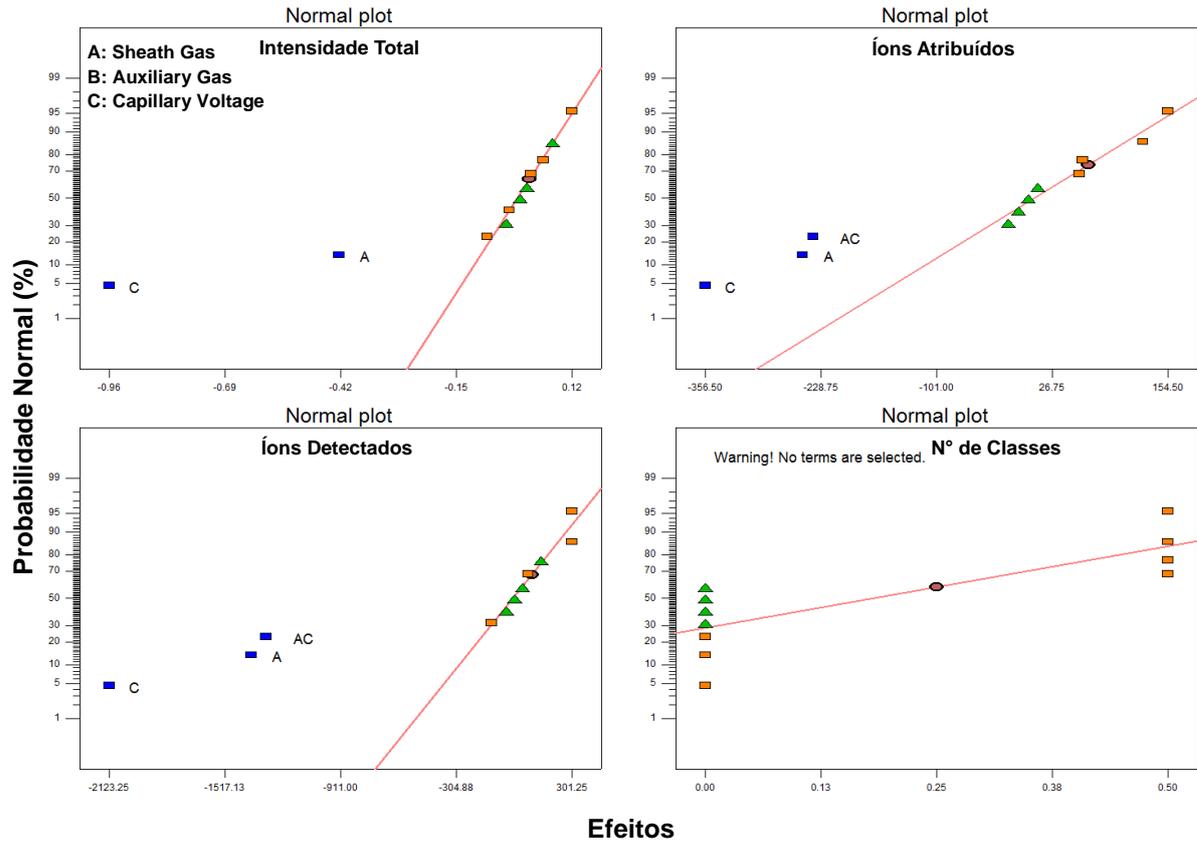


Figura 24: Normal Plot das respostas Intensidade Total, Íons Detectados, Íons Atribuídos e Nº de Classes, mostrando o efeito das variáveis por APPI(-) FT-ICR MS no óleo bruto contaminado C01.

Tabela 7: Otimização numérica dos parâmetros do planejamento experimental completo 2^4 aplicado ao óleo bruto contaminado C01 por APPI(-) FT-ICR MS

Condição	1	2	3	4	5
Parâmetros					
Sheath Gas (arb)	0	0	0	0	0
Auxiliary Gas (arb)	13	0	15	1	27
Capillary Voltage (V)	0	0	0	0	0
Intensidade Total	11370	11370	11370	11369	11369
Íons Detectados	9755	9755	9755	9755	9755
Íons Atribuídos	1738	1738	1738	1738	1738
Nº de Classes*	-	-	-	-	-
Desejabilidade	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95

*Esta resposta não foi utilizada para a obtenção da otimização numérica.

Todas as mesmas estratégias de interpretação dos planejamentos de experimentos foram utilizadas para os dados dos óleos brutos M01 e C01, nos modos APPI(+) e APPI(-) e a Tabela 8 apresenta as condições finais da otimização. Dentre os parâmetros estudados, o principal deles que vem sendo discutido na literatura, é

referente aos valores de *Flow rate*, utilizado em análises com APPI em petroleômica. Trabalhos tem mostrado que os melhores resultados são obtidos com valores elevados de *Flow rate*, variando entre 10-100 $\mu\text{L min}^{-1}$ (Purcell *et al.*, 2007; Chiaberge *et al.*, 2013). Aqui, foi comprovado realmente que análises por APPI FT-ICR-MS necessitam de elevado *Flow rate*, com valores de 50 $\mu\text{L min}^{-1}$ para APPI(+) e 30 $\mu\text{L min}^{-1}$ para APPI(-), pois esses valores levam a uma maior evaporação e dessolvatação da amostra e, conseqüentemente, a um maior número de íons produzidos. Note também que independente do óleo bruto utilizado, seja ele contaminado ou não, os valores finais de otimização são os mesmos (exceção somente para o *Sweep Gas* no APPI(+)), isso sugere que o sistema de APPI FT-ICR MS possui boa robustez.

Tabela 8: Condições dos parâmetros otimizados para aplicação da APPI(\pm) FT-ICR MS em petroleômica a partir dos planejamentos de experimentos nas amostras de óleos brutos M01 e C01

PARÂMETRO	M01 APPI(+)	M01 APPI(-)	C01 APPI(+)	C01 APPI(-)
<i>Sheath Gas (arb)</i>	40	20	40	20
<i>Auxiliary Gas (arb)</i>	0	0	0	0
<i>Sweep Gas (arb)</i>	40	0	0	0
<i>Vaporizer Temperature (°C)</i>	300	300	300	300
<i>Capillary Voltage (V)</i>	70	0	70	0
<i>Capillary Temperature (°C)</i>	400	300	400	300
<i>Tube Lens Voltage (V)</i>	115	-100	115	-100
<i>Flow rate ($\mu\text{L min}^{-1}$)</i>	50	30	50	30
<i>Scans Accumulated</i>	100	100	100	100
Concentração (mg mL^{-1})	1			

(NEGRITO) = Dados obtidos pelo planejamento fatorial fracionário 2⁹⁻⁴

(NORMAL) = Dados obtidos pelo planejamento fatorial completo 2⁵ e 2³ respectivamente para APPI(+) e APPI(-).

Por fim, ao realizar os planejamentos experimentais obtendo-se a otimização de nove variáveis, verificou-se a necessidade de incluir e avaliar o parâmetro “**concentração**” para estudos em petroleômica por APPI FT-ICR MS. Logo, as condições ótimas descritas na Tabela 8 foram aplicadas nos óleos brutos nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 mg mL^{-1} . Como mostra a Figura 25 (ver espectros de massas no Apêndice – Figuras 56 e 57), no modo APPI(+) foi possível

observar que a variação da concentração do óleo bruto entre 0,1 a 5,0 mg mL⁻¹ mostrou valores crescentes para intensidade total, para íons atribuídos os valores são próximos independente da concentração, enquanto para íons detectados e número de classes a concentração de 1,0 mg mL⁻¹ mostrou as melhores respostas. No modo APPI(-), a intensidade total se mostrou crescente com o aumento da concentração, e o inverso foi observado para os íons detectados, enquanto que para os íons atribuídos e número de classes a concentração de 1,0 mg mL⁻¹ mostrou as melhores respostas. Portanto, como as análises em petroleômica são realizadas em uma mesma solução de óleo bruto, para uma mesma concentração em ambos os modos positivo e negativo, e considerando ainda a necessidade frequente de manutenção e limpeza do sistema FT-ICR MS e da fonte de ionização por APPI, concluiu-se que a condição ótima de trabalho é com a concentração de 1,0 mg mL⁻¹, e então, o décimo parâmetro otimizado foi adicionado a Tabela 8.

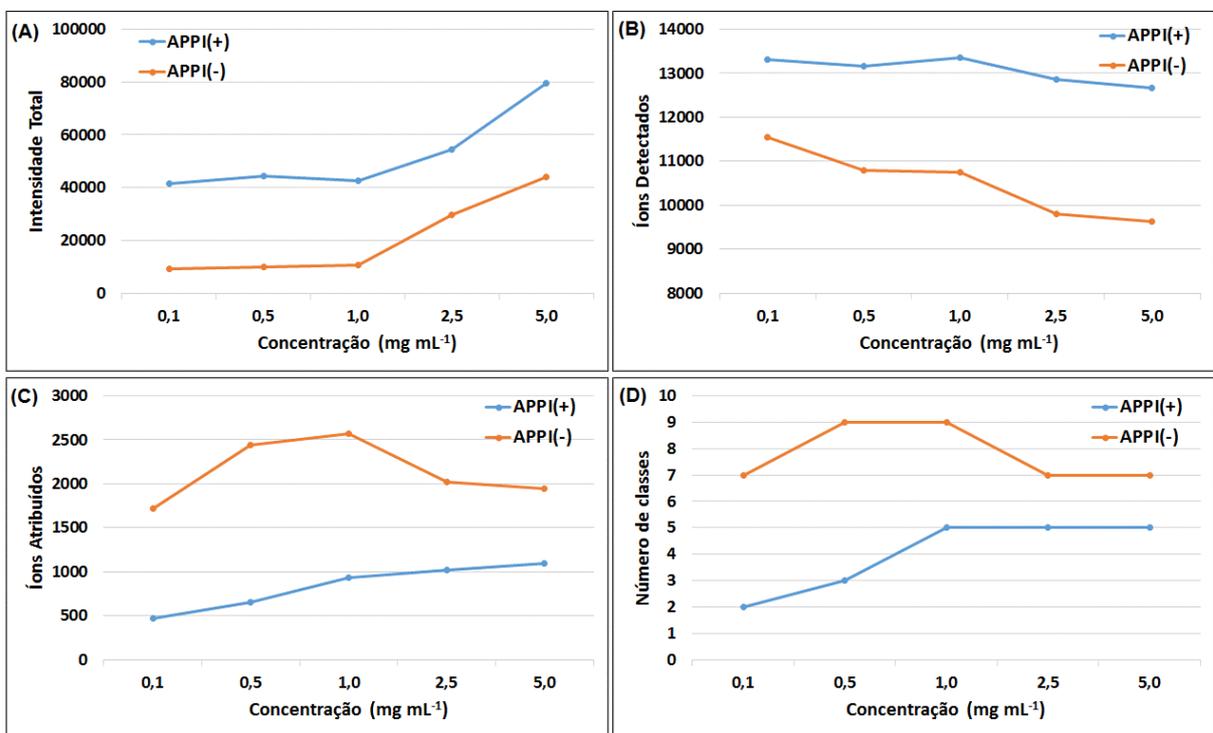


Figura 25: Otimização da concentração da solução do óleo bruto contaminado C01 obtidos nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 mg mL⁻¹ obtidos dos resultados extraídos das análises por APPI(±) FT-ICR MS para as respostas (A) intensidade total, (B) íons detectados, (C) íons atribuídos e (D) número de classes.

I.3.3.3 – Aplicação: Petroleômica das frações SARA de óleo bruto contaminado

Visando consolidar a otimização estabelecida para a técnica de APPI FT-ICR MS, uma aplicação foi realizada pretendendo mostrar o potencial da estratégia de pré-fracionamento pelo método SARA na caracterização de um óleo bruto contaminado (C01). Os dados gravimétricos do SARA são: Saturados 50,47%, Aromáticos 17,25%, Resinas 3,45%, Asfaltenos 5,80%, Voláteis 9,24% e Recuperação 86,21% (Santos *et al.*, 2015a).

A Figura 26-A mostra a distribuição de classes, íons detectados e íons atribuídos para o óleo bruto contaminado C01 no modo APPI(+) (espectros de massas são reportados no Apêndice – Figura 58). Note que foi possível aumentar em mais de cinco vezes a quantidade de fórmulas moleculares atribuídas pelo PetroMS no somatório das frações SARA em comparação com o óleo bruto individual, onde 10435 fórmulas moleculares foram atribuídas no somatório das frações SARA, contra 1867 para o óleo bruto individual. A análise em petroleômica das frações SARA mostra ainda que foi possível atribuir classes que não foram identificadas no óleo, como por exemplo, as classes S, O₃S, NS, NS₂, N₂O₂. Como característica da utilização da fonte de APPI, destaca-se a possibilidade do estudo da classe CH, correspondente a hidrocarbonetos aromáticos, que é possível de ser explorada de forma abrangente nas diferentes frações do óleo. Outra vantagem é a diversidade de compostos de enxofre obtidos por APPI(+), pois no óleo individual não foi possível identificar a classe S, mas, com a estratégia de pré-fracionamento, foi possível obter além da classe S na fração saturados e asfaltenos, além de outras classes correlacionadas, tais como: NS, NS₂, NS₃, OS, O₃S.

Na Figura 26-B para o modo APPI(-) (espectros de massas são reportados no Apêndice – Figura 59), o processamento dos espectros SARA totalizaram 7868 fórmulas moleculares atribuídas, contra 2575 no óleo bruto individual. Foi possível inferir que o óleo bruto C01 possui características de acidez elevada, devido a presença de compostos oxigenados da classe O, O₂, O₃ e O₄ em todas as suas frações SARA, sendo característico de compostos da classe dos fenólicos, ácidos carboxílicos e diácidos carboxílicos. Isso mostra também a perspectiva que a caracterização pelo fracionamento SARA pode propiciar, a partir de uma análise abrangente da distribuição de compostos ácidos em óleos brutos.

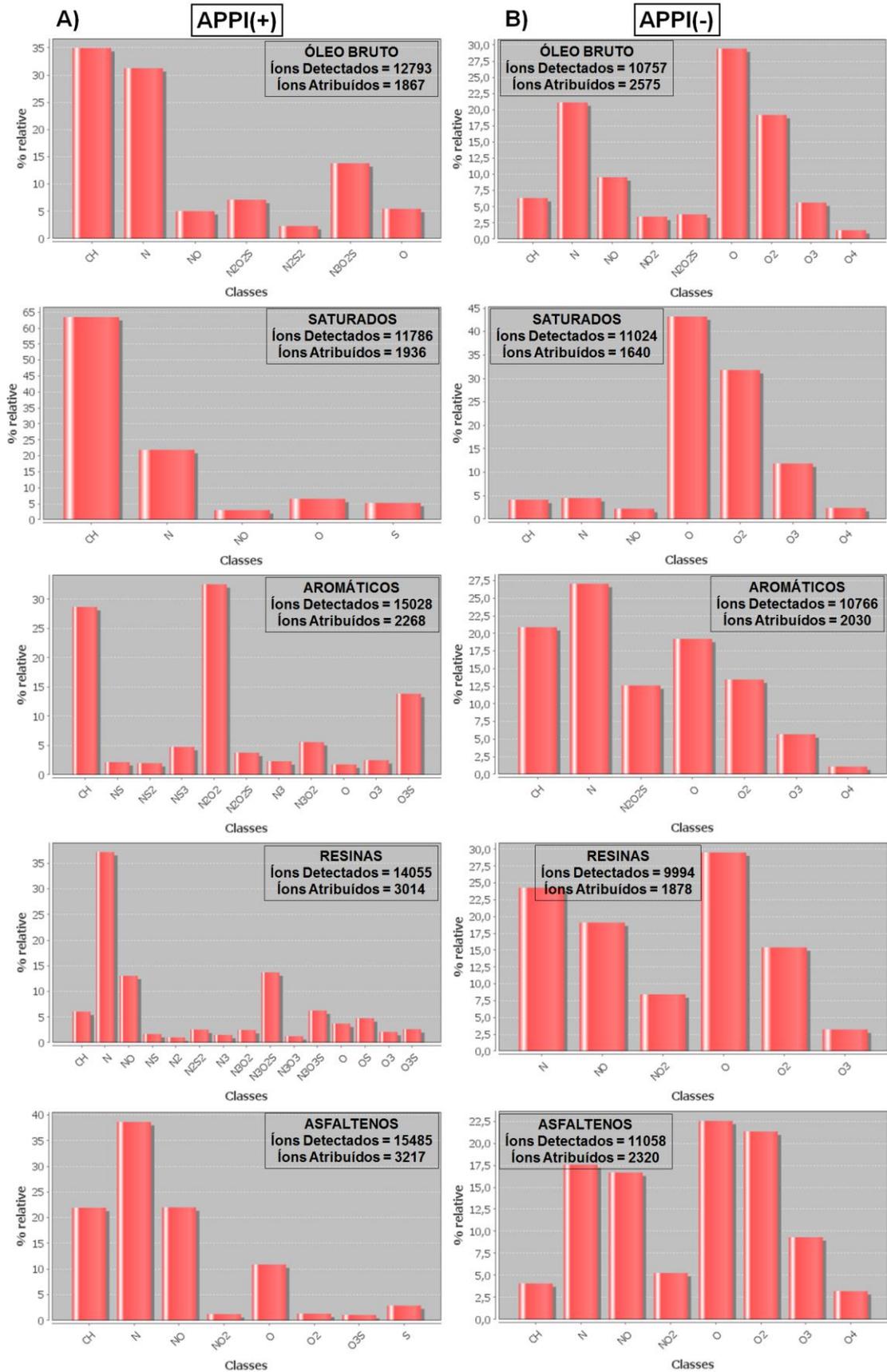


Figura 26: Distribuição de classes para o óleo bruto padrão C01 e suas respectivas frações SARA obtidos nas análises por APPI(±)FT-ICR MS.

I.4 – Conclusões

No desenvolvimento desse estudo, foi possível identificar que a presença de aditivos sintéticos ou naturais aos óleos brutos ocasionam problemas de análise por petroleômica utilizando a técnica de ionização por ESI, devido a supressão iônica dos íons referente aos compostos típicos de óleos brutos nos espectros de massas. Então, novas estratégias visando o estudo de óleos com contaminantes e aditivos foram desenvolvidas e apresentadas. Inicialmente, foi realizado de forma inédita, o estudo de um óleo bruto contaminado a partir da técnica de ESI-IM-MS, sendo possível a resolução, separação e identificação de seus contaminantes e aditivos, identificados como compostos referentes às classes de surfactantes e/ou desemulsificantes comumente utilizado pelas indústrias petrolíferas. O potencial da ESI-IM-MS apresentado aqui amplia as possibilidades de estudos em petroleômica pela técnica, revelando novas perspectivas para a área tendo em vista as necessidade da indústria do petróleo, como por exemplo, a possibilidade de identificação rápida da presença de aditivos em óleos brutos antes do processo de transporte e/ou refino.

Além disso, a partir da técnica de APPI FT-ICR MS foram desenvolvidas estratégias para o estudo de óleos brutos contaminados a partir do fracionamento SARA. Inicialmente, a aplicação de planejamentos experimentais definiu as condições otimizadas dos parâmetros envolvidos na técnica de APPI FT-ICR MS para duas espécies de óleos brutos distintos, um contaminado e outro não, obtendo-se a compreensão da técnica e mostrando como uma alteração sutil em algum dos parâmetros pode comprometer o espectro de massas e, conseqüentemente, os dados de petroleômica. Com as condições otimizadas definidas, foi realizada uma aplicação usando o pré-fracionamento SARA e análises das frações por APPI FT-ICR MS, que mostraram um potencial elevado para serem empregados em análises de óleos brutos contaminados que apresentam resultados insatisfatórios por ESI FT-ICR MS.

CAPÍTULO II*

Petroleômica por FT-MS: Fracionamento SARA de óleos brutos com diferentes °API com ênfase na caracterização abrangente das frações de resinas e asfaltenos

*Estudo desenvolvido durante período de estágio de pesquisa no exterior sob supervisão do Prof. Dr. Wolfgang Schrader no Max-Planck Institute for Coal Research em Mülheim/Alemanha.

II.1 – Objetivos

II.1.1 – Objetivo geral

O estudo tem como principal objetivo o estudo de óleos brutos com diferentes °API e suas frações SARA empregando a técnica de FT-ICR MS em combinação com múltiplas técnicas de ionização, com ênfase na investigação ao nível molecular abrangente das frações de resinas e asfaltenos. Além disso, uma adaptação no fracionamento SARA é proposta e correlações entre os dados obtidos por FT-ICR MS e os valores de °API dos óleos brutos e suas respectivas frações SARA são investigadas.

II.1.2 – Objetivos específicos

- Avaliar o potencial de uma adaptação no fracionamento SARA, visando a obtenção de uma segunda fração de resinas;
- Realizar o fracionamento SARA de três óleos brutos com diferentes valores de °API;
- Realizar a análise dos óleos brutos com diferentes °API e suas frações de resinas e asfaltenos por FT-ICR MS utilizando diferentes técnicas de ionização;
- Buscar correlações entre os dados à nível molecular obtidos por FT-ICR MS com os diferentes valores de °API dos óleos brutos e suas frações de resinas e asfaltenos.

II.2 – Materiais e métodos

II.2.1 – Amostras e fracionamento SARA

Três amostras de óleos brutos com diferentes °API provenientes da bacia Sergipe/Alagoas foram estudadas (Tabela 9). Os óleos brutos foram fornecidos pela Unidade de Operações de Exploração e Produção de Sergipe e Alagoas da Petrobras (UO-SEAL, Petróleo Brasileiro S/A, Brasil).

Tabela 9: Descrição das amostras de óleos brutos e suas propriedades

Óleo Bruto	Propriedades	Nomenclatura	°API	Classificação*	Densidade (g mL⁻¹)
Amostra 1		API16	16,4	Pesado	0,9530
Amostra 2		API23	23,5	Médio	0,9089
Amostra 3		API30	30,0	Leve	0,8735

*Fonte: ANP, 2000.

O fracionamento SARA foi realizado baseado na adaptação do procedimento descrito por Molnárné Guricza e Schrader (2015a) e Gaspar *et al.* (2012), como mostrado na Figura 27. Brevemente, uma amostra de óleo bruto foi adicionada a um balão com *n*-heptano numa proporção de 30 mL/g de óleo. A mistura foi então submetida a refluxo por 1 h a 110 °C. Subsequentemente, a mistura foi resfriada e armazenada no escuro durante a noite. Em seguida, a parte precipitada foi filtrada (papel de filtro Whatman, Tipo 589,3). Os asfaltenos filtrados foram colocados num extrator de Soxhlet sob refluxo com *n*-heptano durante 2 h. Após, o solvente foi substituído por 150 mL de tolueno (grau HPLC, Sigma-Aldrich, Alemanha) e a extração prosseguiu por 24 h até os asfaltenos serem dissolvidos do papel de filtro. Por fim, o solvente da fração de asfaltenos foi removido com o auxílio de um rotaevaporador. A solução sobrenadante solúvel em *n*-heptano (maltenos) inicial, proveniente da precipitação dos asfaltenos também teve o solvente removido quase em sua totalidade e o resultante foi transferido para o topo de uma coluna cromatográfica de vidro (comprimento = 40 cm e Ø = 3 cm) previamente preenchida com alumina ativada (80-200 *mesh*). Em sequência, ciclo-hexano, ciclo-hexano:diclorometano 1:1 (v/v), metanol e acetato de etila foram utilizados para eluir as frações de saturados, aromáticos, primeira e segunda frações de resinas, respectivamente. Para ter um balanço de massas correto, os compostos voláteis do óleo bruto foram determinados utilizando rotaevaporador a 50 mbar e 40 °C. Neste trabalho, foram analisados os óleos brutos, e as respectivas frações de resinas (denominado neste estudo como resinas1 e resinas2) e asfaltenos, a partir da solubilização das amostras em tolueno:metanol 1:1 (v/v) com concentração de 1 mg mL⁻¹.

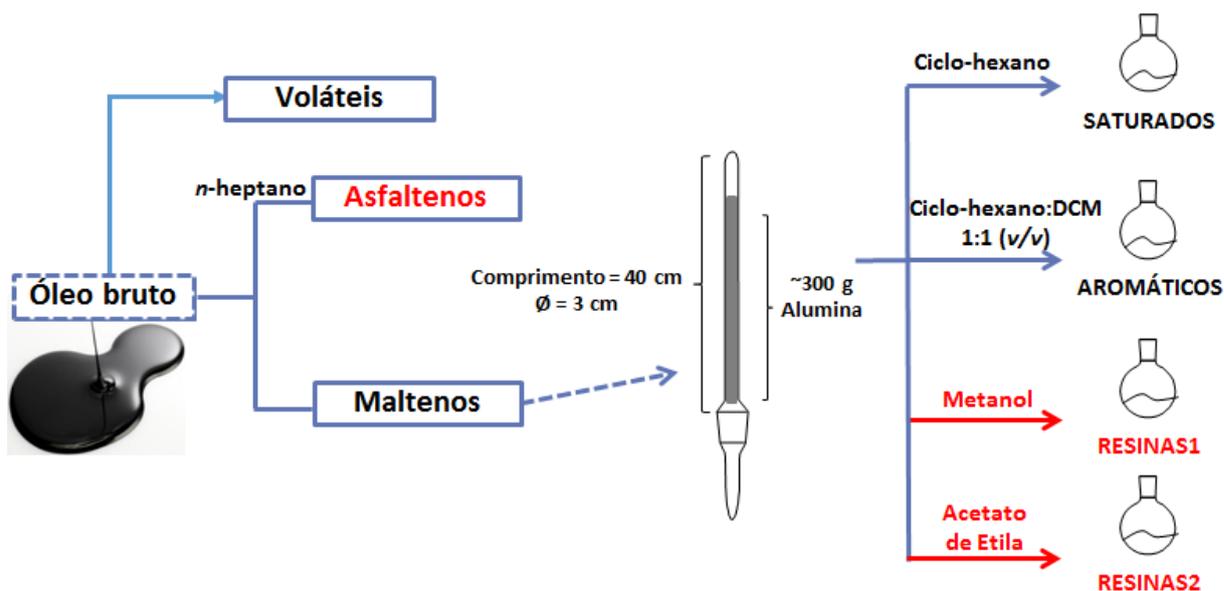


Figura 27: Esquema para o procedimento do fracionamento SARA realizado em três óleos brutos com diferentes °API.

II.2.2 - Petroleômica por FT-ICR MS

Foi utilizado um LTQ FT Ultra mass spectrometer (Thermo Scientific, Bremen, Germany) de 7,2 Tesla. As técnicas de ionização utilizadas foram ESI(+), ESI(-) e APPI(+). Em nosso estudo, a técnica de ionização por APPI(-) não foi empregada pois sabe-se que sua utilização em análise de óleos representa o estudo de uma composição semelhante de componentes polares obtidos com a ESI(-) e APPI(+). (Pereira *et al.*, 2014). Para ESI(±) foram usadas as condições descritas na seção I.2.3, enquanto que para APPI(+), as condições descritas na Tabela 8 foram empregadas. Os dados foram adquiridos em resolução de $m/\Delta m_{50\%} = 400.000 @ m/z 400$ com aquisição na cela de ICR de 100 μ scan por análise. A aquisição de dados foi realizada em uma faixa de m/z de 150-1400, utilizando o software LTQ FT Ultra 2.2 (Thermo Fisher, Bremen, Germany).

Os espectros de massas obtidos foram processados e a tabela de íons foi importada e convertida em fórmulas moleculares do tipo $C_cH_hN_nO_oS_s$ utilizando o software Composer v1.5.0 (Sierra Analytics, Modesto, CA, EUA). Para o processamento e atribuição das fórmulas moleculares, foram aplicados os seguintes parâmetros: $0 < H < 1000$, $0 < C < 200$, $0 \leq N \leq 3$, $0 \leq O \leq 3$, $0 \leq S \leq 3$ e $0 < DBE < 40$, com um erro de atribuição máximo de 1 ppm, sendo que as fórmulas moleculares para radicais (sendo representado, por exemplo, como classe-N), protonados ou não protonados

(sendo representado, por exemplo, como classe-N[H]) foram distinguidos e atribuídos separadamente. Em seguida, a tabela de fórmulas moleculares processadas foi transferida para o software Excel (Microsoft Office Professional Plus 2010, Microsoft Excel 2010) visando a construção de gráficos. Para as fórmulas moleculares atribuídas, foi avaliado o DBE (abreviação do inglês, *Double Bond Equivalent*), que é um valor que dá uma indicação sobre o nível de aromaticidade, porque descreve o número de ligações duplas e/ou anéis em uma molécula (Molnárne Guricza e Schrader, 2015a).

II.3 – Resultados e discussões

A Figura 28 mostra a porcentagem das frações SARA para os óleos com diferentes °API. Foi obtida uma recuperação de 95%, 93% e 87%, respectivamente, para os óleos API30, API23 e API16, e correlações entre o conteúdo SARA e os valores de °API podem ser visualizadas na Figura 28. A fração de voláteis e saturados são constituídos de compostos leves, e apresentam maiores porcentagens em óleos com maior valor de °API, onde o maior valor foi obtido para API30. Por outro lado, as frações que apresentam um maior conteúdo aromático e/ou polar, tais como as frações de aromáticos, resinas1, resinas2 e asfaltenos, apresentam maiores porcentagens para óleos brutos com menor valor de °API, no nosso caso o óleo API16.

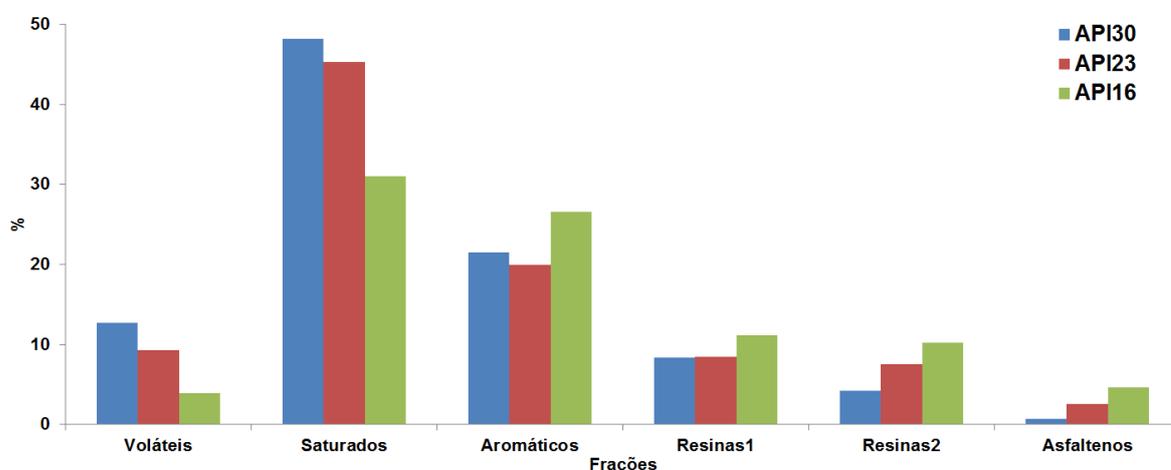


Figura 28: Porcentagem das frações SARA dos óleos brutos com diferentes °API.

II.3.1 – FT-ICR MS dos óleos brutos com diferentes °API

A Figura 29-A ilustra a distribuição de classes para a análise dos óleos brutos com diferentes °API por ESI(+) FT-ICR MS (espectros de massas são reportados no Apêndice – Figura 60). A classe-N[H] (>80%) possui a maior intensidade para todos os óleos, que é associada a presença de compostos piridínicos e seus derivados. Inicialmente, tentou-se correlacionar as intensidades de classes com os diferentes valores de °API, porém, uma correlação não pode ser demonstrada, mostrando que a intensidade de classes dos compostos básicos obtidos por ESI(+) não possui correlação com o parâmetro °API dos óleos. Entretanto, outras estratégias de processamento de dados foram utilizadas, inicialmente, a partir do gráfico de distribuição de DBE para a classe majoritária (classe-N[H]) e cálculo do DBE médio (Figura 29-B). Note que para o óleo pesado (API16) é possível observar claramente na Figura 29-B maiores intensidades acima de DBE=11 quando comparados aos óleos API30 e API23, mostrando a presença de maiores intensidades em compostos com maior DBE. Para a distribuição de DBE da Figura 29-B, aplicou-se o cálculo do DBE médio, que é um valor que indica o nível de aromaticidade para uma classe específica a partir dos dados obtidos em análise por FT-ICR MS, como descrito por Cho *et al.* (2012). Os valores do DBE médio mostram uma tendência na seguinte ordem: API16>API23>API30, o que indica que o maior nível de aromaticidade entre os óleos foi obtido para o óleo pesado API16. Com isso, foi criada uma tendência de aromaticidade para os óleos brutos, como segue: API16>API23>API30, e então uma correlação entre a classe mais abundante obtido por ESI(+) e o valores de °API foi estabelecida.

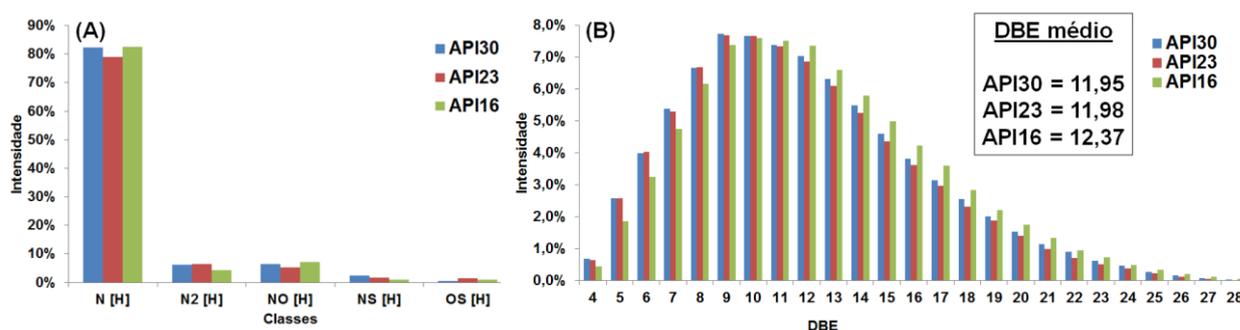


Figura 29: Distribuição de classes para os íons atribuídos como fórmula molecular (A), distribuição de DBE e valores do DBE médio (B) para a classe-N[H] a partir dos dados obtidos por ESI(+) FT-ICR MS para óleos brutos com diferentes °API.

Buscando reforçar a correlação obtida pelos valores do DBE médio, outra ferramenta de processamento de dados foi aplicada, denominada de conceito do limite planar. Os limites planares são calculados a partir da regressão linear dos compostos distribuídos no gráfico de DBE *versus* número de carbono (C_n), utilizando os valores mais altos de DBE para cada número de carbono do gráfico. Como resultado, a inclinação da regressão linear aumenta para níveis de aromaticidade mais elevados (Cho *et al.*, 2011). A Figura 30 mostra o gráfico de DBE *versus* número de carbono para a classe-N[H] e a equação do limite planar (regressão linear) para os óleos. Note que aparentemente, a distribuição de compostos nos diferentes óleos se mostra semelhante, com faixa de número de carbono entre 18-85 e DBE entre 4-28, não sendo possível visualizar claramente diferenças entre os gráficos. Isso pode ocorrer devido à similaridade da composição química das amostras, sendo então necessário aplicar a interpretação de dados mais adequada visando explorar as diferenças que as amostras podem apresentar. A equação do limite planar (Figura 30) mostra valores de inclinação maiores para menores °API, o que indica que o óleo pesado (API16) apresenta maior nível de aromaticidade quando comparado com o óleo médio e leve, corroborando com a mesma tendência de aromaticidade (API16>API23>API30) mostrada a partir dos valores do DBE médio da Figura 29-B.

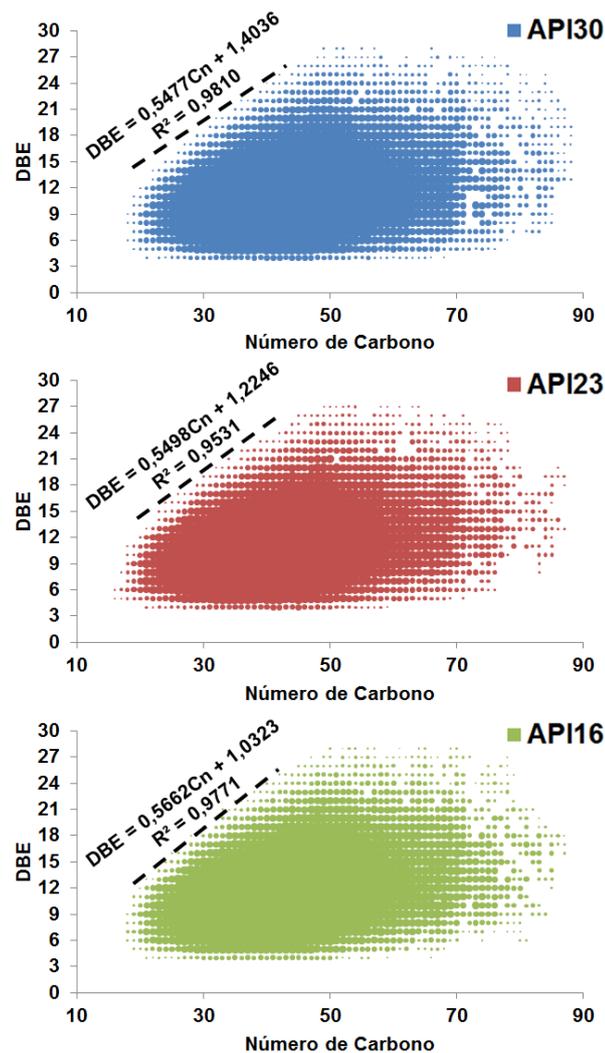


Figura 30: Gráficos de DBE *versus* número de carbono para a classe-N[H] obtidos a partir dos dados de ESI(+) FT-ICR MS para óleos brutos com diferentes °API. A equação do limite planar é mostrada para cada gráfico.

A Figura 31-A ilustra a distribuição de classes para a análise dos óleos brutos com diferentes °API por ESI(-) FT-ICR MS (espectros de massas são reportados no Apêndice – Figura 61) e algumas correlações entre a intensidade de algumas classes e os diferentes °API podem ser observadas. Uma correlação inversa foi obtida para a intensidade da classe-O₂[H], enquanto as classes NO[H] e O[H] se correlacionam diretamente com o °API. A classe O₂[H], que representa principalmente ácidos naftênicos, é conhecida por possuir elevada intensidade para óleos brutos mais biodegradados, conseqüentemente, com °API mais baixos (Vaz *et al.*, 2013; Rowland *et al.*, 2014). A Figura 31-B ilustra a distribuição de classes para as análises dos óleos brutos com diferentes °API por APPI(+) FT-ICR MS (espectros de massas são

reportados no Apêndice – Figura 62). Note que assim como observado pela técnica ESI(+), correlações entre as intensidades das classes majoritárias e os valores de °API não foram observadas. Hur *et al.* (2010) também foram incapazes de encontrar uma correlação entre a distribuição de classe e o °API de vinte diferentes óleos a partir de dados obtidos por APPI(+)-FT-ICR MS.

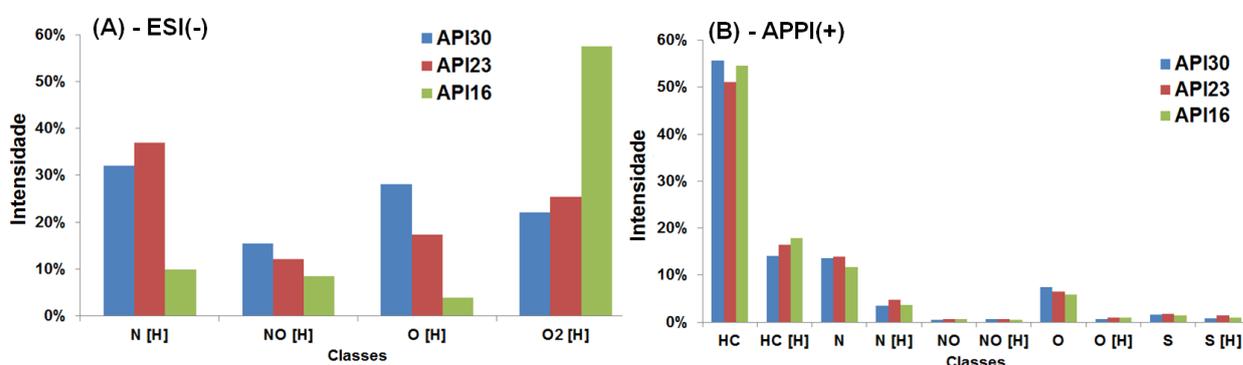


Figura 31: Distribuição de classes para os íons atribuídos como fórmula molecular obtidos por ESI(-) (A) e APPI(+) (B) para óleos brutos com diferentes °API.

As mesmas estratégias de processamento de dados mostradas nos resultados obtidos por ESI(+) a partir da distribuição de DBE e do cálculo do DBE médio, além da equação do limite planar a partir da distribuição de DBE *versus* C_n , também foram utilizadas para os dados obtidos por ESI(-) e APPI(+), para os três óleos brutos com diferentes °API. A Tabela 10 sumariza todos os valores obtidos para o DBE médio e o valor da inclinação do limite planar utilizando as diferentes técnicas de ionização. Note que a mesma tendência para os valores do DBE médio e da inclinação do limite planar é obtido na seguinte ordem: API16>API23>API30, mostrando que por uma investigação à nível molecular, o óleo bruto pesado possui nível de aromaticidade mais elevado que o óleo médio, seguido pelo óleo leve, podendo ser observado independentemente da técnica de ionização utilizada em petroleômica por FT-ICR MS.

Tabela 10: Valores do DBE médio, inclinação do limite planar e as respectivas classes para os dados obtidos por ESI(+), ESI(-) e APPI(+) FT-ICR MS de óleos brutos com diferentes °API

Amostra		Ionização		
		API30	API23	API16
Classe				
ESI(+) Classe-N[H]	DBE médio	11,95	11,98	12,37
	Inclinação	0,5477	0,5498	0,5662
ESI(-) Classe-O ₂ [H]	DBE médio	14,84	15,72	15,75
	Inclinação	0,4585	0,4632	0,6126
APPI(+) Classe-HC	DBE médio	9,34	9,72	9,79
	Inclinação	0,5959	0,5981	0,6038

II.3.2 – FT-ICR MS das frações de resinas e asfaltenos provenientes de óleos brutos com diferentes °API

Assim como para o óleo bruto, inicialmente buscou-se correlacionar as intensidades de classes com os diferentes valores de °API para as diferentes frações de resinas1, resinas2 e asfaltenos, utilizando as diferentes técnicas de ionização. A Figura 32 ilustra a distribuição de classes para a análise das resinas1, resinas2 e asfaltenos provenientes de óleos brutos com diferentes °API por ESI(+) FT-ICR MS (espectros de massas são reportados no Apêndice – Figuras 63-65). Para os componentes mais básicos/polares detectados por ESI(+), a classe-N[H] foi a mais abundante para resinas1, resinas2 e asfaltenos em todos os óleos brutos. Uma correlação direta da classe-N[H] com o °API é clara para as resinas1 e resinas2 dos três óleos brutos, enquanto que para os asfaltenos, as classes N₂[H], NO[H] e N₂O[H] se correlacionam diretamente e a classe-OS[H] inversamente com os diferentes valores de °API.

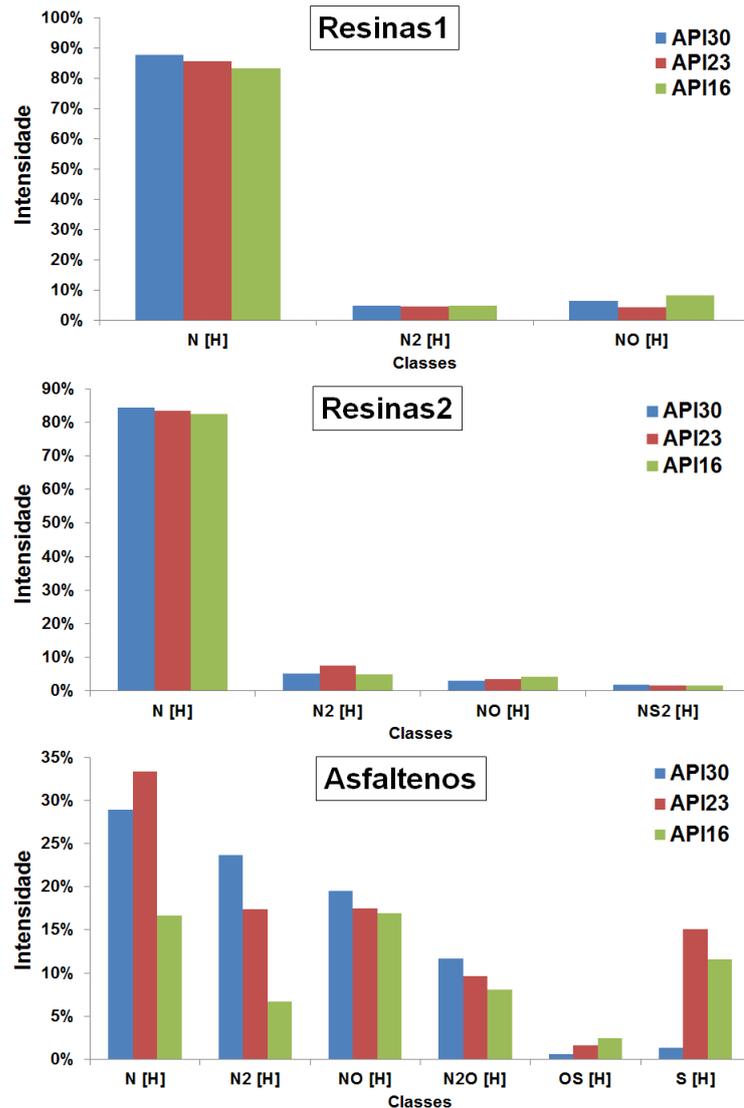


Figura 32: Distribuição de classes para os íons atribuídos como fórmula molecular obtidos por ESI(+) para as frações de resinas1, resinas2 e asfaltenos provenientes de óleos brutos com diferentes °API.

A análise dos componentes mais ácidos/polares das frações foram investigados via ESI(-). A Figura 33 mostra a distribuição de classes para a análise das resinas1, resinas2 e asfaltenos provenientes de óleos brutos com diferentes °API por ESI(-) FT-ICR MS (espectros de massas são reportados no Apêndice – Figuras 66-68). Para as resinas1, a classe mais abundante foi NO[H], N[H] e O[H] para API30, API23 e API16, respectivamente. Note que as classes com nitrogênios (classes N[H], NO[H] e NO₂[H]) se correlacionam diretamente com °API, enquanto uma correlação inversa da classe-O[H] foi obtida para as resinas1. A classe-O[H] está associada a compostos derivados do pirrol e fenol em óleos brutos (Vaz *et al.*, 2013). Para as

resinas², a classe-N[H] é a mais abundante para API30 e API23, enquanto que a classe-NO[H] para API16, e nenhuma correlação da intensidade das classes com o °API foi observada.

Para os asfaltenos, a classe-N[H] foi a mais abundante para API30, enquanto que a classe-O₂[H] foi para API23 e API16 e algumas correlações interessantes com os diferentes valores de °API foram observadas. As classes com nitrogênio (classes N[H], N₂[H], N₂O[H] e NO[H]) se correlacionam diretamente com o °API, enquanto as classes com oxigênio (classes O[H], O₂[H] e O₃[H]) apresentaram inversa correlação. Essas tendências podem ser explicadas devido à formação e/ou oxigenação de compostos durante a formação de óleos brutos pesados, que estão associados com a presença de compostos oxigenados com alta abundância, e também à elevada característica de acidez dada por compostos contendo oxigênio (Vaz *et al.*, 2013). É interessante notar, por exemplo, que compostos da classe-NO[H] com intensidades mais elevadas nos asfaltenos do óleo bruto leve (API30) podem sofrer reações de oxigenação e formar compostos de classe-NO₂[H] com maior intensidade no óleo bruto pesado (API16).

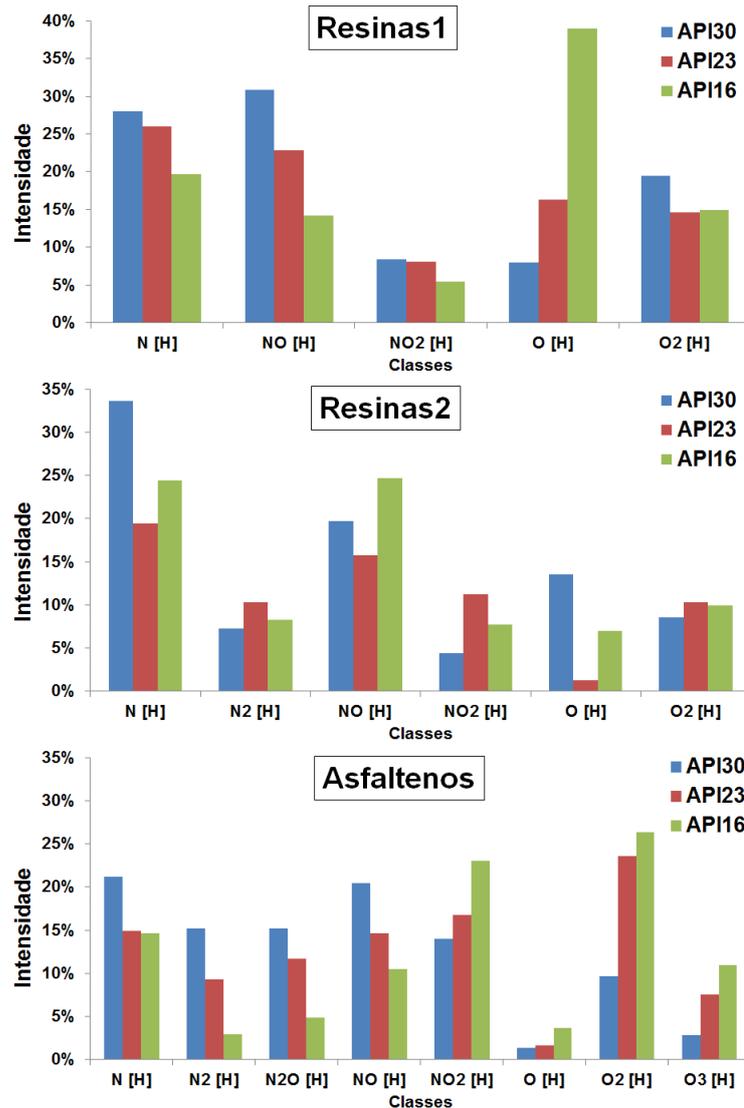


Figura 33: Distribuição de classes para os íons atribuídos como fórmula molecular obtidos por ESI(-) para as frações de resinas1, resinas2 e asfaltenos provenientes de óleos brutos com diferentes °API.

A investigação dos componentes de polaridade menor que aqueles obtidos por ESI(±) foram investigados para as frações por APPI(+). A Figura 34 mostra a distribuição de classes para as análises das resinas1, resinas2 e asfaltenos provenientes de óleos brutos com diferentes °API por APPI(+) FT-ICR MS (espectros de massas são reportados no Apêndice – Figuras 69-71). As classes N[H] e N foram as mais abundantes para as resinas1 e resinas2, respectivamente, enquanto as classes HC[H] e HC foram as mais abundantes para os asfaltenos de todos os óleos brutos. Na seção II.3.1 foi mostrado que os dados por APPI(+) do óleo bruto individual favorecem a classe-HC[H] (e classe-HC) como a mais abundante. No entanto, para

as frações resinas¹ e resinas² provenientes dos mesmos óleos, as classes mais abundante foram as classes N[H] e N, o que significa que o fracionamento SARA fornece frações de resinas com compostos de maior polaridade presentes em óleos brutos, enquanto que a análise individual do óleo por APPI(+) favorece principalmente o estudo de compostos de menor polaridade, que são os hidrocarbonetos aromáticos (classes HC[H] e HC). Isso mostra claramente uma das principais potencialidades que justificam o uso de técnicas de pré-separação, como o fracionamento SARA, aliadas a análise das frações por FT-MS, pois permite a redução da complexidade da amostra, obtendo-se caracterizações químicas mais completas e seletivas dos componentes de óleos brutos. Para as resinas¹ foi encontrado uma correlação direta das classes NO, O, O [H], O₂ e O₂[H] com os diferentes °API, enquanto que a classe-N[H] se correlaciona inversamente. Para as resinas², a classe-N[H] também se correlaciona inversamente, enquanto que as classes N e NO[H] se correlacionam diretamente com os valores de °API. Para os asfaltenos não foram encontradas correlações, como também demonstrado por Pereira *et al.* (2014).

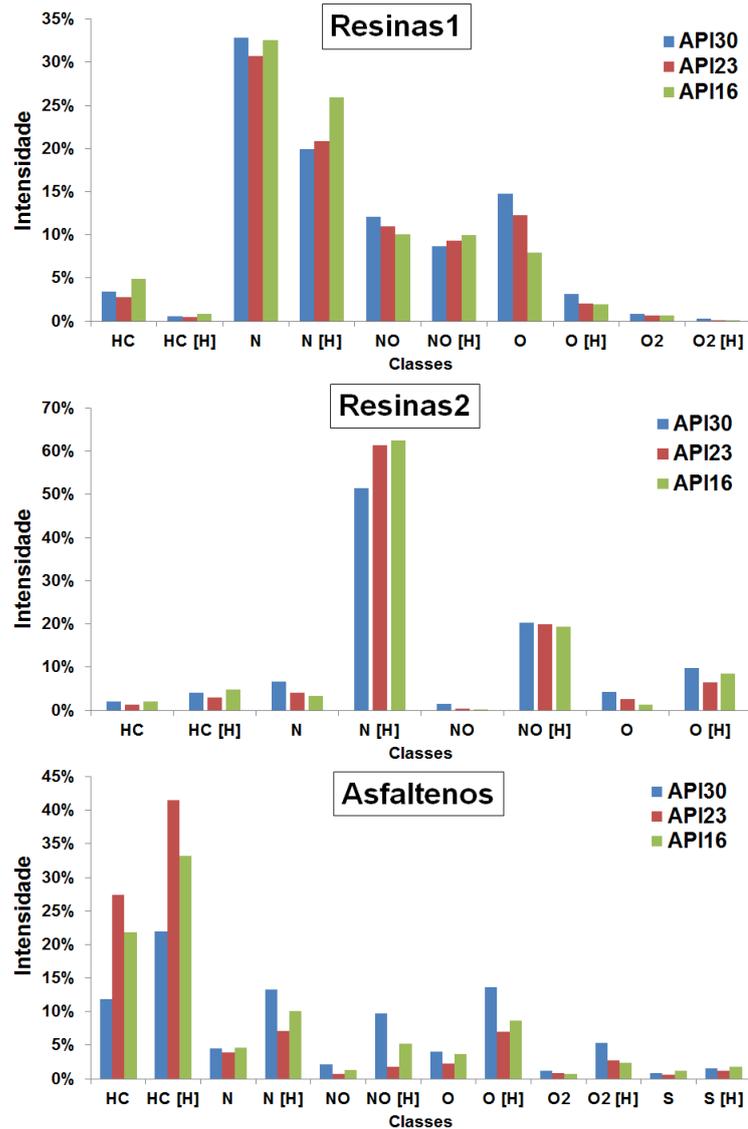


Figura 34: Distribuição de classes para os íons atribuídos como fórmula molecular obtidos por APPI(+) para as frações de resinas1, resinas2 e asfaltenos provenientes de óleos brutos com diferentes °API.

As diferentes estratégias de interpretação de dados utilizados para os óleos brutos a partir da análise por FT-ICR MS e diferentes técnicas de ionização descritas na seção II.3.1, também foram aplicadas para as frações de resinas1, resinas2 e asfaltenos dos óleos brutos com diferentes °API. Foram calculados os valores do DBE médio a partir da distribuição de DBE, como também aplicado o conceito do limite planar para a distribuição de DBE *versus* Cn, obtendo-se os valores da inclinação da regressão linear. A Tabela 11 sumariza todos os valores obtidos para o DBE médio e o valor da inclinação do limite planar utilizando as diferentes técnicas de ionização,

para as diferentes frações provenientes do fracionamento de óleos brutos com diferentes valores de °API.

Os dados da Tabela 11 mostram que as mesmas tendências para os valores do DBE médio e da inclinação do limite planar apresentada para análise do óleo bruto individual na seção II.3.1 foram obtidas no estudo das frações de resinas e asfaltenos, para as diferentes técnicas de ionização, na seguinte ordem: API16>API23>API30. A partir disso, é possível obter na mesma direção, a tendência de aromaticidade: API16>API23>API30, mostrando novamente que o óleo bruto pesado, com menor valor de °API (API16), possui nível de aromaticidade mais elevado que o óleo médio (API23) e leve (API30), independente da técnica de ionização utilizada e da fração do óleo bruto analisada. Esses resultados dão embasamento científico para algumas especulações que vinham sendo discutidas na área, mostrando que a gama de compostos presentes nas resinas¹, resinas² e frações de asfaltenos contribuem de forma significativa para a determinação do valor do °API do óleo, pois até recentemente achava-se que a fração contendo os asfaltenos possuíam quase que exclusivamente os compostos que mais contribuíam para a redução do °API, tornando o óleo mais pesado (Speight, 2006).

Tabela 11: Valores do DBE médio, inclinação do limite planar e as respectivas classes para os dados obtidos por ESI(+), ESI(-) e APPI(+) FT-ICR MS das frações de resinas1, resinas2 e asfaltenos obtidos a partir do fracionamento de óleos brutos com diferentes °API

Ionização Classe		Amostra		API30	API23	API16
ESI(+)	Resinas1 Classe-N[H]	DBE médio		11,24	11,42	13,69
		Inclinação		0,3687	0,3824	0,4348
	Resinas2 Classe-N[H]	DBE médio		13,57	13,58	14,28
		Inclinação		0,3487	0,4444	0,4789
	Asfaltenos Classe-N[H]	DBE médio		20,32	20,39	27,44
		Inclinação		0,5020	0,5728	0,6207
ESI(-)	Resinas1 Classe-O[H]	DBE médio		7,25	8,25	8,38
		Inclinação		0,4298	0,4869	0,5128
	Resinas2 Classe-NO[H]	DBE médio		20,92	20,98	21,23
		Inclinação		0,3881	0,4374	0,4656
	Asfaltenos Classe-O ₂ [H]	DBE médio		10,22	10,33	10,58
		Inclinação		0,5497	0,5517	0,5728
APPI(+) Classe-HC	Resinas1 Classe-N	DBE médio		14,70	14,88	15,15
		Inclinação		0,4375	0,4499	0,456
	Resinas2 Classe-N[H]	DBE médio		13,69	13,79	14,76
		Inclinação		0,5154	0,5245	0,5502
	Asfaltenos Classe-HC[H]	DBE médio		13,86	14,48	15,11
		Inclinação		0,6413	0,6686	0,6822

II.3.3 – A complementaridade de ESI(±) e APPI(+) para estudos em petroleômica de óleos brutos e frações SARA

Nesta seção, é descrito alguns resultados que mostram o quão complementar se mostrou a utilização de diferentes técnicas de ionização para o estudo à nível molecular dos diferentes óleos brutos e suas respectivas frações de resinas e asfaltenos apresentado nas seções II.3.1 e II.3.2, dando destaque também a potencialidade do uso do fracionamento SARA para estudos em petroleômica.

Foram construídos diagramas de Venn, como mostra a Figura 35, para a amostra de óleo pesado (API16), escolhido como amostra representativa. O número

dentro de cada círculo representa a quantidade de fórmulas moleculares atribuídas para cada técnica de ionização, enquanto que o número dentro das regiões de sobreposição representa a quantidade de fórmulas moleculares que foram co-atribuídas. É possível visualizar que a maioria das fórmulas moleculares (83% - 6887 fórmulas moleculares) foram atribuídas individualmente e apenas uma pequena fração dessas fórmulas (17% - 1451 fórmulas moleculares) foram co-atribuídas. APPI(+) ultrapassou de forma considerável a quantidade de fórmulas moleculares em relação a ESI(+) e ESI(-) em termos de abrangência. Este gráfico mostra ainda que, na verdade, a combinação de ESI(±) mais APPI(+) fornece uma cobertura ampla da composição química polar (de média a alta polaridade) de óleos brutos e deve, portanto, fornecer a melhor distribuição dos constituintes do óleo por FT-ICR MS, visando a busca por correlações dos dados à nível molecular com propriedades físico-químicas, tais como a que investigamos aqui.

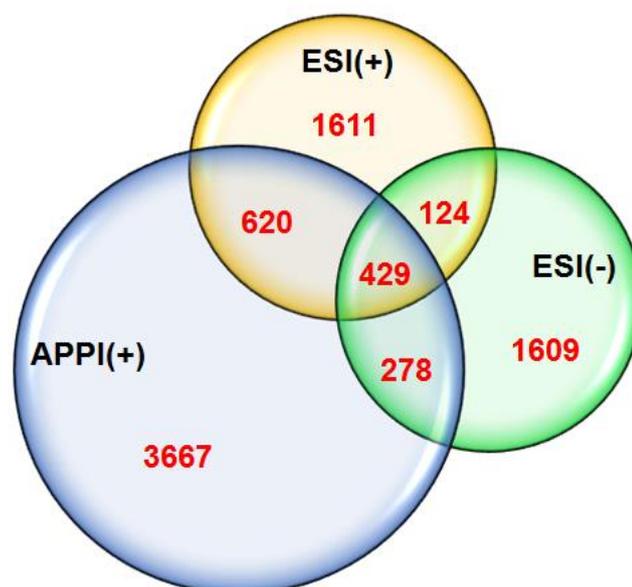


Figura 35: Diagrama de Venn para o total de fórmulas moleculares atribuídas obtidas por ESI(+), ESI(-) e APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto pesado (API16).

A complementaridade das técnicas de ionização também se estende para as análises realizadas nas frações dos óleos brutos, como pode ser visualizado no diagrama de Venn na Figura 36 para a fração de resinas2 proveniente do óleo API16, escolhida como fração representativa. A maioria das fórmulas moleculares atribuídas

(77% - 11193 fórmulas moleculares) foram atribuídas individualmente e uma menor fração (23% - 3378 fórmulas moleculares) foram co-atribuídas.

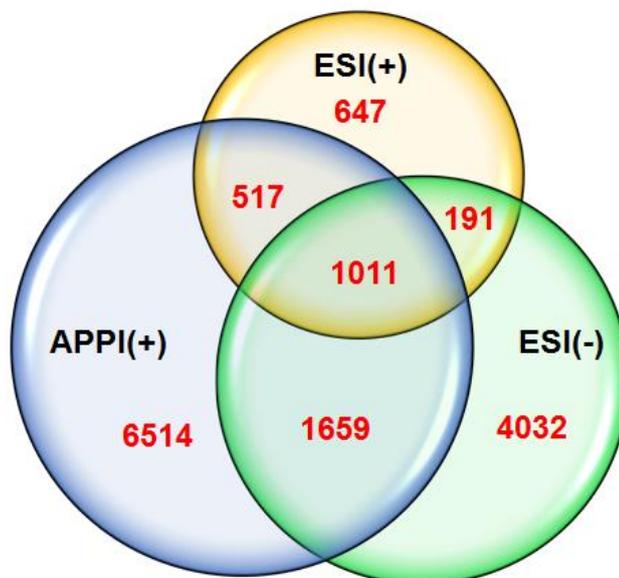


Figura 36: Diagrama de Venn para o total de fórmulas moleculares atribuídas obtidas por ESI(+), ESI(-) e APPI(+) FT-ICR MS para a fração de resinas2 proveniente do óleo bruto pesado (API16).

A Figura 37 ilustra outra comparação interessante dos dados obtidos com as técnicas ESI(\pm) e APPI(+) para o óleo bruto API16, escolhido como amostra representativa. A Figura 37-A ilustra que ESI(+) exibe as maiores intensidades para a classe-N[H], bem como a mais ampla distribuição de DBE. Para a classe-NO, no entanto, como a Figura 37-B mostra, as melhores intensidades foram obtidas por ESI(-), enquanto que uma distribuição mais ampla de DBE é fornecida por ESI(+). Para a classe-O[H] (ou classe-O) (Figura 37-C), ESI(-) forneceu as maiores intensidades em um faixa baixa de DBE (4-15), mas a distribuição de DBE mais ampla, associada a altas intensidades, é fornecida pelos dados de APPI(+), enquanto ESI(+) não apresentou fórmulas moleculares atribuídas. Entretanto, para a classe-HC (ou classe-HC[H]) (Figura 37-D), que representa os hidrocarbonetos aromáticos de média polaridade, somente APPI(+) fornece uma distribuição DBE ampla com elevadas intensidades, sendo que ESI(\pm) não apresentou fórmulas moleculares, como esperado devido aos mecanismos de ionização específicos que cada técnica de ionização possui. Esses dados mostram como a escolha da técnica de ionização em

petroleômica é de fundamental importância e apresenta seletividade frente a diferentes classes do óleo bruto.

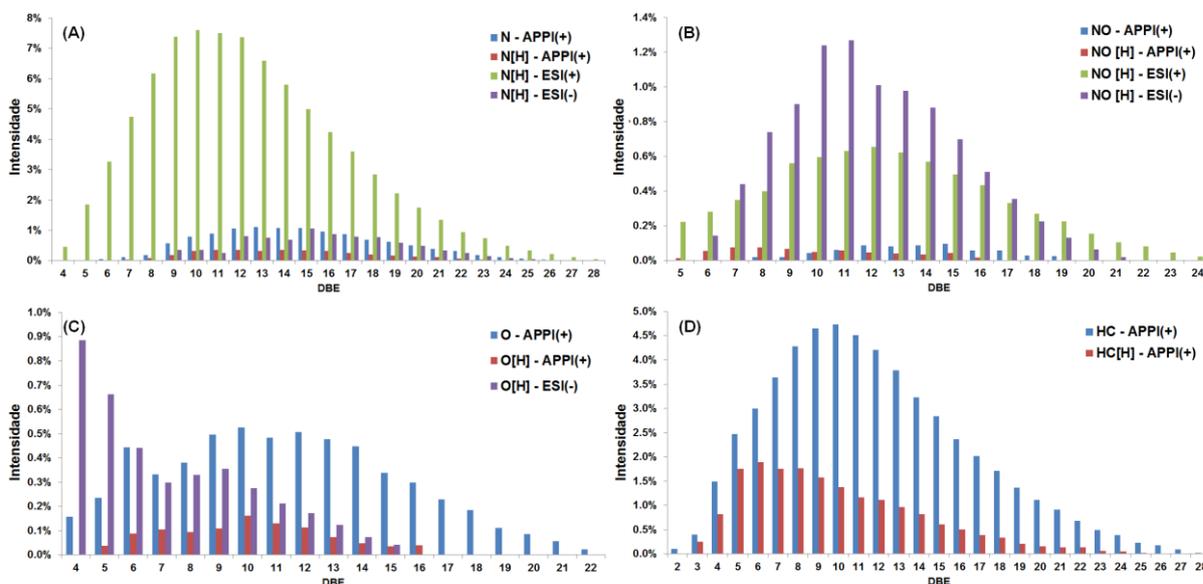


Figura 37: Distribuição de DBE para: classes N e N[H] (A), classes NO e NO[H] (B), classes O e O[H] (C), e classes HC e HC[H] (D) obtidas por ESI(+), ESI(-) e APPI(+) para o óleo bruto pesado (API16).

Ilustração semelhante à da Figura 37 pode ser realizada também para as frações provenientes dos óleos brutos. A Figura 38 mostra outra comparação interessante dos dados obtidos com as técnicas ESI(±) e APPI(+) para a fração de resinas² proveniente do óleo bruto API16, escolhido como amostra representativa. Para as classes N e N[H], foi obtido por ESI(+) as maiores intensidades para a classe-N[H], entretanto, a distribuição de DBE mais ampla (5-35) foi obtida para a classe-N por APPI(+). O ESI(-) mostra as maiores intensidades em altas DBE, o que reforça que as diferentes técnicas de ionização oferecem realmente dados complementares e uma análise molecular abrangente tanto dos óleos brutos, quanto de suas frações.

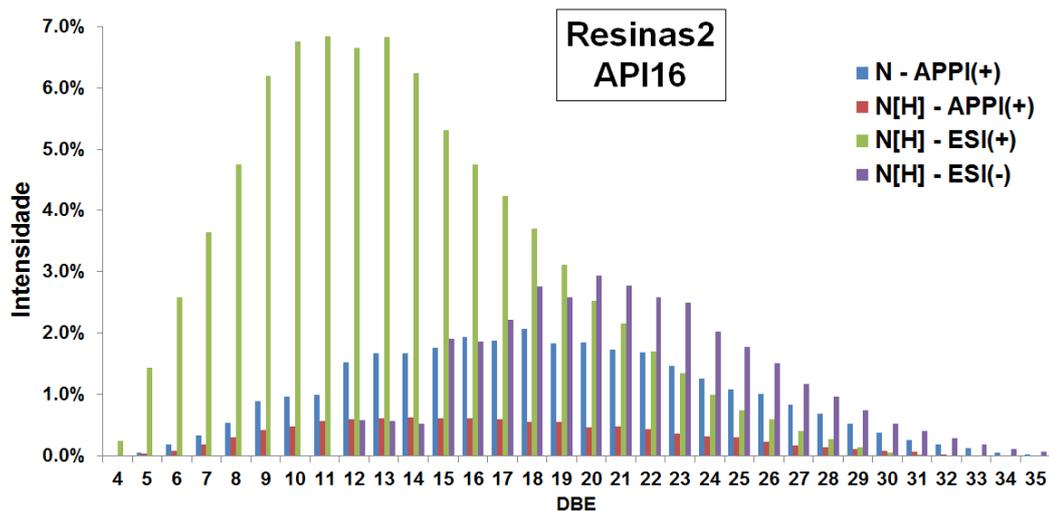


Figura 38: Distribuição de DBE para as classes N e N[H] obtidas por ESI(+), ESI(-) e APPI(+) para a fração de resinas2 proveniente do óleo bruto pesado (API16).

Além da complementaridade das diferentes técnicas de ionização utilizadas nesse estudo, também foi investigada a potencialidade do uso do fracionamento SARA aliado a análises por FT-ICR MS e múltiplas técnicas de ionização, como mostra a Figura 39. O somatório de todas as fórmulas moleculares atribuídas nesse estudo, utilizando as diferentes técnicas de ionização para análise do óleo bruto individual, gerou a atribuição de 10914, 12434 e 10218 fórmulas moleculares para API30, API23 e API16, respectivamente. Entretanto, com a análise das frações de resinas1, resinas2 e asfaltenos de cada óleo, foi obtido com o somatório das três frações, aproximadamente quatro vezes mais fórmulas moleculares, sendo um total de 46899, 45945 e 49326 para API30, API23 e API16, respectivamente. É possível visualizar ainda, que é expressivo o número de fórmulas moleculares atribuídas nas frações de resinas2 e de asfaltenos quando comparadas com resinas1 ou óleo bruto individual, mostrando que são frações com elevado número de compostos de média-alta polaridade, que possivelmente são suprimidos durante a ionização quando se realiza a análise do óleo bruto individual. Os dados apresentados na Figura 39 reforça a potencialidade que o fracionamento SARA pode oferecer em estudos de petroleômica, promovendo uma caracterização abrangente da matriz.

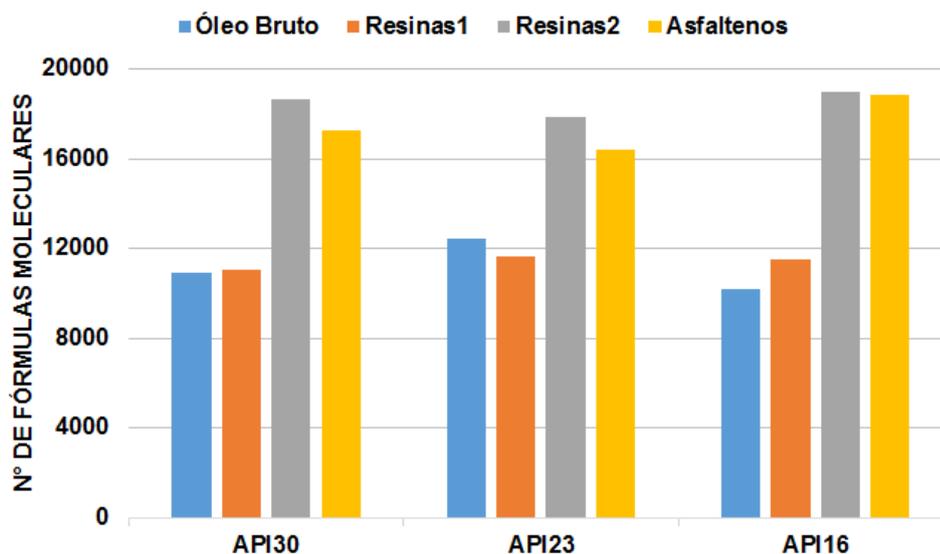


Figura 39: Somatório do número total de fórmulas moleculares atribuídas por ESI(+), ESI(-) e APPI(+) para o óleo bruto individual com diferentes °API e suas respectivas frações de resinas1, resinas2 e asfaltenos.

É possível realizar também uma investigação a partir de gráficos de distribuição de DBE, visando mostrar a potencialidade da análise das frações SARA e como essa estratégia se mostra como uma alternativa para aumentar a abrangência de fórmulas moleculares com diferentes níveis de aromaticidade. A Figura 40 mostra a distribuição de DBE para as classes N[H] e NO[H] obtidas por ESI(+) para o óleo bruto API16 e suas respectivas frações de resinas1, resinas2 e asfaltenos. Para a classe-N[H], a Figura 40-A mostra claramente que a distribuição DBE é diferente entre o óleo bruto e suas frações. O óleo bruto apresenta o máximo de intensidade centrado em DBE=10. As resinas1 apresentam as maiores intensidades, com o máximo centrado em DBE=9, enquanto as resinas2 e asfaltenos apresentam o máximo da intensidade centrado em DBE 12 e 26, respectivamente.

Para a classe-NO[H] é mais evidente o perfil específico de distribuição de DBE para cada fração (Figura 40-B). Para o óleo bruto, resinas1, resinas2 e asfaltenos, as intensidades máximas estão centradas em DBE de 12, 13, 19 e 26, respectivamente. Pode-se concluir que a distribuição DBE distinta para as classes N[H] e NO[H] mostra uma tendência clara de aromaticidade entre as frações, na seguinte ordem: asfaltenos>resinas2>resinas1≈óleo bruto. Essa tendência observada reforça ainda mais a importância da metodologia de fracionamento SARA inédita descrita aqui, obtendo-se uma segunda fração de resinas (resinas2), que mostrou possuir uma

gama de constituintes químicos que apresentaram características de distribuição de compostos com nível de aromaticidade intermediário entre o encontrado a partir das resinas¹ e dos asfaltenos. Como alguns trabalhos na literatura que pretendem avaliar os constituintes químicos de elevada aromaticidade de óleos brutos, destaca a dificuldade do estudo da fração de asfaltenos, devido a presença de moléculas altamente complexas e de difícil ionização, o estudo da fração de resinas² pode ser uma alternativa viável frente a necessidade de investigações de moléculas com alta aromaticidade em óleos.

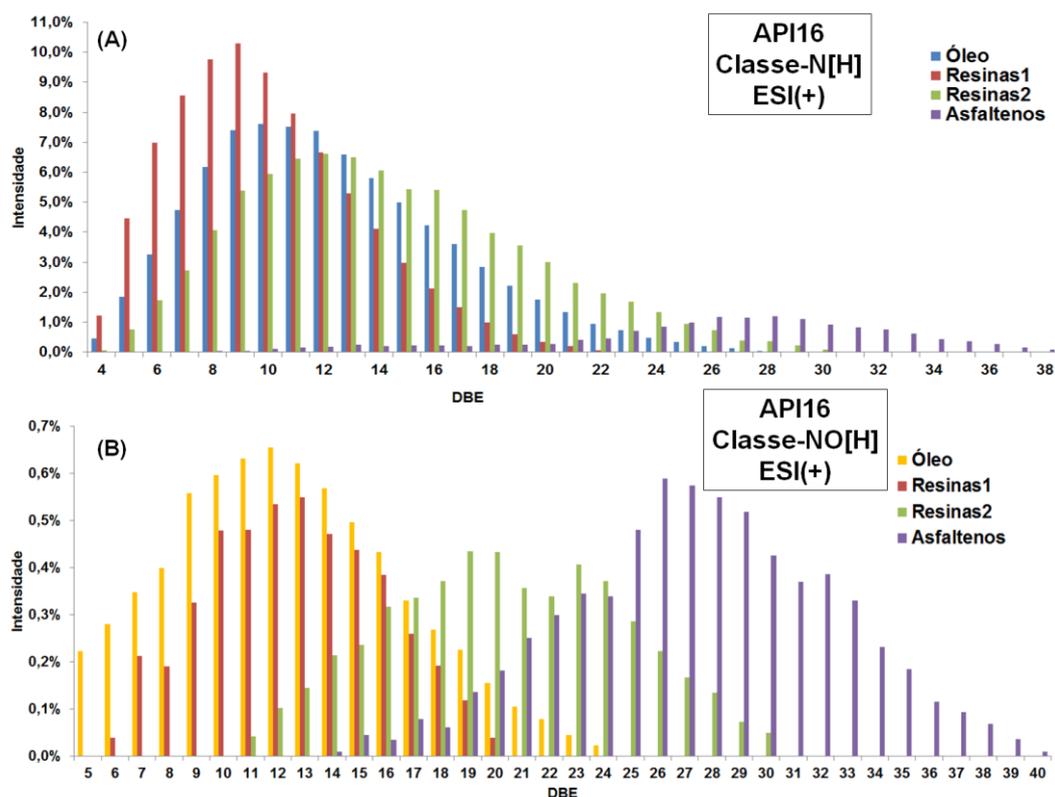


Figura 40: Distribuição de DBE para classe-N[H] (A) e classe-NO[H] (B) do óleo bruto API16 e suas respectivas frações de resinas¹, resinas² e asfaltenos por ESI(+) FT-ICR MS.

II.4 – Conclusões

Foi possível realizar uma caracterização abrangente à nível molecular de óleos brutos com diferentes °API e suas frações de resinas e asfaltenos, a partir de análises por FT-ICR MS, utilizando diferentes técnicas de ionização. Diferentes estratégias de interpretação de dados foram aplicadas, como: cálculo do DBE médio a partir da distribuição de DBE, e aplicação do conceito de limite planar a partir da distribuição

de DBE *versus* número de carbono. O estudo mostrou ainda que é possível correlacionar os dados à nível molecular e os diferentes °API, independentemente se a análise é realizada no óleo bruto individual ou em suas frações de resinas e asfaltenos e, ainda, independente da técnica de ionização utilizada. Frente a isso, uma tendência de aromaticidade foi estabelecida na seguinte ordem: API16>API23>API30, mostrando que a amostra de óleo bruto pesado apresenta um nível mais elevado de aromaticidade, quando comparado com os óleos brutos médio e leve.

Ainda, uma adaptação inédita realizada no fracionamento SARA forneceu uma segunda fração de resinas (resinas2), que mostrou a presença de compostos com um nível de aromaticidade intermediário entre aqueles apresentados nas resinas comumente obtidas pelo tradicional método SARA (resinas1) e as frações de asfaltenos, mostrando um estudo à nível molecular de uma fração ainda não explorada pela petroleômica. Com isso, o pré-fracionamento SARA e análise por FT-ICR MS utilizando diferentes técnicas de ionização, permitiu a caracterização das frações individuais, proporcionando uma redução da complexidade da amostra e uma caracterização química mais completa e seletiva dos componentes presentes no óleo bruto.

CONCLUSÃO GERAL E PERSPECTIVAS

Os resultados e discussões descritas nos dois capítulos dessa tese de doutorado mostraram interessantes desenvolvimentos científicos envolvendo o estudo de óleos brutos com características físico-químicas intrínsecas, provenientes da Bacia Sedimentar Sergipe-Alagoas, Brasil. Foi possível mostrar estratégias inovadoras para a área da espectrometria de massas dentro do campo da petroleômica, a partir de técnicas de altíssima resolução e exatidão em espectrometria de massas e o planejamento e interpretação de dados com ferramentas quimiométricas, gerando inovações tecnológicas importantes para a indústria do petróleo.

De forma inédita, aditivos químicos sintéticos/naturais foram resolvidos e identificados em um óleo bruto utilizando um novo instrumento comercial de IM-MS. Também de forma pioneira, foi mostrada a otimização da fonte de ionização por APPI acoplada a técnica de FT-ICR MS para estudos em petroleômica, buscando compreender como dez parâmetros, que estão envolvidos na análise de um óleo, pode gerar a melhor resposta analítica. A utilização da FT-ICR MS mostrou elevado potencial no estudo de óleos brutos contaminados, que apresentam aditivos químicos, além da capacidade de correlacionar os dados à nível molecular obtidos pela técnica com um dos principais parâmetros utilizados na indústria do petróleo, o grau API. Essas correlações foram obtidas a partir de diferentes estratégias de processamento de dados até então não utilizados na petroleômica para tal objetivo, mostrando que para alguns óleos não é possível correlacionar intensidade das classes majoritárias obtidas por FT-ICR MS com o °API, como a literatura tem mostrado nos últimos anos. Por fim, a combinação de um pré-fracionamento do óleo aliado a análise das frações por FT-ICR MS e múltiplas técnicas de ionização em espectrometria de massas, mostrou uma estratégia de elevado potencial quando se busca um estudo abrangente de óleos brutos em petroleômica.

A partir do conjunto de dados obtidos e mostrados nessa tese, é possível vislumbrar interessantes perspectivas para o campo da petroleômica associado ao uso de técnicas de espectrometria de massas. A técnica de IM-MS mostrou potencialidade na identificação de aditivos químicos em óleos brutos, e com isso, a possível utilização da técnica visando uma quantificação de aditivos/surfactantes/desmulsificantes em óleos poderá ser estudada, visando auxiliar

a indústria do petróleo quanto ao melhor tratamento a ser dado ao óleo. A utilização da técnica de FT-ICR MS com ionização por APPI mostrou que ela pode ser utilizada quando supressões iônicas devido a ionizações de analitos dos aditivos de óleos brutos são encontradas utilizando a ionização por ESI, colocando a APPI como alternativa a futuros estudos em petroleômica nesse segmento. Por fim, as correlações de °API com dados à nível molecular não somente do óleo bruto, como das frações mais complexas do óleo, amplia o conhecimento na área e fornece novas perspectivas para a indústria do petróleo, pois sabe-se agora que as frações de resinas e asfaltenos têm papel fundamental no nível de aromaticidade do óleo e, portanto, têm forte impacto no °API do mesmo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abbas, O.; Rebufa, C.; Dupuy, N.; Permanyer, A.; Kister, J. PLS regression on spectroscopic data for the prediction of crude oil quality: API gravity and aliphatic/aromatic ratio. **Fuel**, v. 98, p. 5-14, 2012.

Asadov, Z. H.; Tantawy, A. H.; Azizov, A. H.; Zarbaliyeva, I. A.; Rahimov, R. A. Synthesis of new complexes surfactants based on fatty acids and Study the effect of length of fatty acid chain on the petroleum and surface-active properties. **Caspian Journal of Applied Sciences Research**, v. 2, n. 3, p. 24-34, 2013.

Ávila, B. M. F.; Pereira, R.; Gomes, A. O.; Azevedo, D. A. Chemical characterization of aromatic compounds in extra heavy gas oil by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, n. 21, p. 3208-3216, 2011.

Azevedo, D. A.; Da Silva, T. F.; Da Silva, D. B. Geochemical evaluation of occluded biomarkers in asphaltenic structures. **Quimica Nova**, v. 32, n. 7, p. 1770-1776+S1-S3, 2009.

Bos, S. J.; Van Leeuwen, S. M.; Karst, U. From fundamentals to applications: recent developments in atmospheric pressure photoionization mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 384, n. 1, p. 85, 2005.

British Petroleum. **BP Statistical Review of World Energy**, 2016. Disponível em: bp.com/statisticalreview. Acesso em: 16/05/2016, 16:10.

Chiaberge, S.; Fiorani, T.; Savoini, A.; Bionda, A.; Ramello, S.; Pastori, M.; Cesti, P. Classification of crude oil samples through statistical analysis of APPI FTICR mass spectra. **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 181-185, 2013.

Cho, Y.; Ahmed, A.; Islam, A.; Kim, S. Developments in FT-ICR ms instrumentation, ionization techniques, and data interpretation methods for petroleomics. **Mass Spectrometry Reviews**, v. 34, n. 2, p. 248-263, 2015.

Cho, Y.; Kim, Y. H.; Kim, S. Planar limit-assisted structural interpretation of saturates/aromatics/ resins/asphaltenes fractionated crude oil compounds observed by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 83, n. 15, p. 6068-6073, 2011.

Cho, Y.; Na, J. G.; Nho, N. S.; Kim, S.; Kim, S. Application of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes crude oil fractionation for detailed chemical characterization of heavy crude oils by fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry equipped with atmospheric pressure photoionization. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 5, p. 2558-2565, 2012.

Cole, R. B. Some tenets pertaining to electrospray ionization mass spectrometry. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 35, n. 7, p. 763-772, 2000.

Corilo, Y. E.; Podgorski, D. C.; Mckenna, A. M.; Lemkau, K. L.; Reddy, C. M.; Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Oil Spill Source Identification by Principal Component Analysis of Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectra. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 19, p. 9064-9069, 2013/10/01 2013.

Corilo, Y. E.; Vaz, B. G.; Simas, R. C.; Lopes Nascimento, H. D.; Klitzke, C. F.; Pereira, R. C. L.; Bastos, W. L.; Santos Neto, E. V.; Rodgers, R. P.; Eberlin, M. N. Petroleomics by EASI(\pm) FT-ICR MS. **Analytical Chemistry**, v. 82, n. 10, p. 3990-3996, 2010.

Dalmaschio, G. P.; Malacarne, M. M.; De Almeida, V. M. D. L.; Pereira, T. M. C.; Gomes, A. O.; De Castro, E. V. R.; Greco, S. J.; Vaz, B. G.; Romão, W. Characterization of polar compounds in a true boiling point distillation system using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. **Fuel**, v. 115, p. 190-202, 1// 2014.

Farenc, M.; Corilo, Y. E.; Lalli, P. M.; Riches, E.; Rodgers, R. P.; Afonso, C.; Giusti, P. Comparison of Atmospheric Pressure Ionization for the Analysis of Heavy Petroleum Fractions with Ion Mobility-Mass Spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 11, p. 8896-8903, 2016/11/17 2016.

Fasciotti, M.; Lalli, P. M.; Heerdt, G.; Steffen, R. A.; Corilo, Y. E.; De Sá, G. F.; Daroda, R. J.; Reis, F. D. a. M.; Morgon, N. H.; Pereira, R. C. L.; Eberlin, M. N.; Klitzke, C. F. Structure-drift time relationships in ion mobility mass spectrometry. **International Journal for Ion Mobility Spectrometry**, v. 16, n. 2, p. 117-132, 2013a.

Fasciotti, M.; Lalli, P. M.; Klitzke, C. F.; Corilo, Y. E.; Pudenzi, M. A.; Pereira, R. C. L.; Bastos, W.; Daroda, R. J.; Eberlin, M. N. Petroleomics by Traveling Wave Ion Mobility–Mass Spectrometry Using CO₂ as a Drift Gas. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 12, p. 7277-7286, 2013/12/19 2013b.

Fernandez-Lima, F. A.; Becker, C.; Mckenna, A. M.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G.; Russell, D. H. Petroleum Crude Oil Characterization by IMS-MS and FTICR MS. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 24, p. 9941-9947, 2009/12/15 2009.

Filgueiras, P. R.; Sad, C. M. S.; Loureiro, A. R.; Santos, M. F. P.; Castro, E. V. R.; Dias, J. C. M.; Poppi, R. J. Determination of API gravity, kinematic viscosity and water content in petroleum by ATR-FTIR spectroscopy and multivariate calibration. **Fuel**, v. 116, p. 123-130, 2014.

Gaspar, A.; Zellermann, E.; Lababidi, S.; Reece, J.; Schrader, W. Characterization of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes heavy crude oil fractions by atmospheric pressure laser ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 6, p. 3481-3487, 2012.

Gross, J. H. **Mass Spectrometry. A Textbook**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2004.

Hoffmann, E.; Stroobant, V. **Mass Spectrometry: Principles and Applications**. 1st Edition, John Wiley & Sons, England, 2007.

Hur, M.; Yeo, I.; Kim, E.; No, M. H.; Koh, J.; Cho, Y. J.; Lee, J. W.; Kim, S. Correlation of FT-ICR mass spectra with the chemical and physical properties of associated crude oils. **Energy and Fuels**, v. 24, n. 10, p. 5524-5532, 2010.

Kang, W.; Jing, G.; Zhang, H.; Li, M.; Wu, Z. Influence of demulsifier on interfacial film between oil and water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, n. 1–2, p. 27-31, 1/5/ 2006.

Karasek, F. W.; Cohen, M. J.; Carroll, D. I. Trace Studies of Alcohols in the Plasma Chromatograph—Mass Spectrometer. **Journal of Chromatographic Science**, v. 9, n. 7, p. 390-392, July 1, 1971 1971.

Kurulugama, R.; Imatani, K.; Taylor, L. Technical overview: **The Agilent ion mobility Q-TOF mass spectrometer system**. Agilent Technologies, 2013.

Lababidi, S.; Panda, S. K.; Andersson, J. T.; Schrader, W. Direct Coupling of Normal-Phase High-Performance Liquid Chromatography to Atmospheric Pressure Laser Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry for the Characterization of Crude Oil. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 20, p. 9478-9485, 2013/10/15 2013.

Le Follotec, A.; Pezron, I.; Noik, C.; Dalmazzone, C.; Metlas-Komunjer, L. Triblock copolymers as destabilizers of water-in-crude oil emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 365, n. 1–3, p. 162-170, 8/5/ 2010.

Mapolelo, M. M.; Rodgers, R. P.; Blakney, G. T.; Yen, A. T.; Asomaning, S.; Marshall, A. G. Characterization of naphthenic acids in crude oils and naphthenates by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**, v. 300, n. 2-3, p. 149-157, 2011.

Marshall, A.; Hendrickson, C.; Emmett, M.; Rodgers, R.; Blakney, G.; Nilsson, C. Fourier transform ion cyclotron resonance: state of the art. **European Journal of Mass Spectrometry**, v. 13, n. 1, p. 57-59, 2007.

Marshall, A. G.; Hendrickson, C. L.; Jackson, G. S. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: A primer. **Mass Spectrometry Reviews**, v. 17, n. 1, p. 1-35, 1998.

Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis. **Accounts of Chemical Research**, v. 37, n. 1, p. 53-59, 2004.

Molnárné Guricza, L.; Schrader, W. Electrospray ionization for determination of non-polar polyaromatic hydrocarbons and polyaromatic heterocycles in heavy crude oil asphaltenes. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 50, n. 3, p. 549-557, 2015a.

Molnárné Guricza, L.; Schrader, W. New Separation Approach for Asphaltene Investigation: Argentation Chromatography Coupled with Ultrahigh-Resolution Mass Spectrometry. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 10, p. 6224-6230, 2015b.

National Agency of Petroleum, N. G. a. B. **Portaria Nº 009 de 21 de Janeiro de 2000** 2000.

Pakarinen, J. M. H.; Teräväinen, M. J.; Pirskanen, A.; Wickström, K.; Vainiotalo, P. A Positive-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry Study of Russian and North Sea Crude Oils and Their Six Distillation Fractions. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3369-3374, 2007/11/01 2007.

Palacio Lozano, D. C.; Orrego-Ruiz, J. A.; Barrow, M. P.; Cabanzo Hernandez, R.; Mejía-Ospino, E. Analysis of the molecular weight distribution of vacuum residues and their molecular distillation fractions by laser desorption ionization mass spectrometry. **Fuel**, v. 171, p. 247-252, 5/1/ 2016.

Pereira, T. M. C.; Vanini, G.; Oliveira, E. C. S.; Cardoso, F. M. R.; Fleming, F. P.; Neto, A. C.; Lacerda Jr, V.; Castro, E. V. R.; Vaz, B. G.; Romão, W. An evaluation of the aromaticity of asphaltenes using atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry - APPI(±)FT-ICR MS. **Fuel**, v. 118, p. 348-357, 2014.

Ponthus, J.; Riches, E. Evaluating the multiple benefits offered by ion mobility-mass spectrometry in oil and petroleum analysis. **International Journal for Ion Mobility Spectrometry**, v. 16, n. 2, p. 95-103, 2013.

Purcell, J. M.; Hendrickson, C. L.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. Atmospheric Pressure Photoionization Proton Transfer for Complex Organic Mixtures Investigated by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 18, n. 9, p. 1682-1689, 2007.

Riazi, M. R. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**. ASTM manual series. 1st edition, West Conshohocken, PA, USA, 2005.

Rodgers, R. P.; Schaub, T. M.; Marshall, A. G. PETROLEOMICS: MS returns to its roots. **Analytical Chemistry**, v. 77, n. 1, p. 20 A-27 A, 2005.

Rowland, S. M.; Robbins, W. K.; Corilo, Y. E.; Marshall, A. G.; Rodgers, R. P. Solid-phase extraction fractionation to extend the characterization of naphthenic acids in crude oil by electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Energy and Fuels**, v. 28, n. 8, p. 5043-5048, 2014.

Santos, J. M.; Galaverna, R. D. S.; Pudenzi, M. A.; Schmidt, E. M.; Sanders, N. L.; Kurulugama, R. T.; Mordehai, A.; Stafford, G. C.; Wisniewski, A.; Eberlin, M. N. Petroleomics by ion mobility mass spectrometry: resolution and characterization of contaminants and additives in crude oils and petrofuels. **Analytical Methods**, v. 7, n. 11, p. 4450-4463, 2015b.

Santos, J. M.; Santos, F. M. L.; Araujo, R. G. O.; Lessa, A. C.; Souza, J. P. D.; Santos, M. J. D.; Wisniewski, A. Chemical aspects of onshore crude oils from the Carmópolis Field, Sergipe-Alagoas Basin, Brazil: A case study on the industrial process for water-oil separation. **Energy and Fuels**, v. 29, n. 3, p. 1315-1322, 2015a.

Speight, J. G. Petroleum asphaltenes - Part 1: Asphaltenes, resins and the structure of petroleum. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 59, n. 5, p. 467-477, 2004.

Speight, J. G. **The chemistry and technology of petroleum**. 4th edition, CRC press, USA 2006.

Stanford, L. A.; Kim, S.; Rodgers, R. P.; Marshall, A. G. Characterization of Compositional Changes in Vacuum Gas Oil Distillation Cuts by Electrospray Ionization Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) Mass Spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 4, p. 1664-1673, 2006/07/01 2006.

Terra, L. A.; Filgueiras, P. R.; Tose, L. V.; Romão, W.; De Castro, E. V. R.; De Oliveira, L. M. S. L.; Dias, J. C. M.; Vaz, B. G.; Poppi, R. J. Laser desorption ionization FT-ICR mass spectrometry and CARSPS for predicting basic nitrogen and aromatics contents in crude oils. **Fuel**, v. 160, p. 274-281, 11/15/ 2015.

Vaz, B. G.; Silva, R. C.; Klitzke, C. F.; Simas, R. C.; Lopes Nascimento, H. D.; Pereira, R. C. L.; Garcia, D. F.; Eberlin, M. N.; Azevedo, D. A. Assessing biodegradation in the llanos orientales crude oils by electrospray ionization ultrahigh resolution and accuracy fourier transform mass spectrometry and chemometric analysis. **Energy and Fuels**, v. 27, n. 3, p. 1277-1284, 2013.

Vessecchi, R.; Lopes, N. P.; Gozzo, F. C.; Dörr, F. A.; Murgu, M.; Lebre, D. T.; Abreu, R.; Bustillos, O. V.; Riveros, J. M. Nomenclaturas de espectrometria de massas em língua portuguesa. **Química Nova**, v. 34, p. 1875-1887, 2011.

APÊNDICES

Tabela 12: Descrição das condições das variáveis e os valores de resposta para o planejamento experimental fracionário 2⁹⁻⁴ aplicado ao óleo bruto M01 por APPI(+) FT-ICR MS

Ensaio	Sheath Gas (arb)	Auxiliar y Gas (arb)	Sweep Gas (arb)	Vaporizer Temperature (°C)	Capillary Voltage (V)	Capillary Temperature (°C)	Tube Lens Voltage (V)	Flow rate (µL min ⁻¹)	Scans Accumulated	Intensidade de Total	Íons Detectados	Íons Atribuídos*	Nº de Classes*
1	40	0	40	200	140	400	0	50	100	4250	17347	1356	7
2	0	40	40	400	140	400	0	10	100	444	16499	2505	11
3	40	40	0	400	140	200	0	50	100	11700	13904	241	2
4	40	40	40	400	140	400	230	50	300	29900	19460	1089	2
5	0	40	0	400	140	200	230	10	300	13800	10664	0	0
6	40	0	0	400	140	400	0	10	300	2920	23485	4380	19
7	20	20	20	300	70	300	115	30	200	149000	18069	362	2
8	0	40	0	200	0	200	230	10	100	5450	2909	0	0
9	0	0	0	200	0	400	230	50	300	26700	19085	912	5
10	40	40	0	400	0	400	230	10	300	892	22976	5413	24
11	0	40	40	200	140	200	230	50	100	40400	6588	0	0
12	0	0	0	400	0	200	0	10	300	342000	18625	0	0
13	0	0	40	200	0	200	0	50	100	124000	7905	0	0
14	40	40	0	200	0	200	0	50	300	74900	16900	679	1
15	40	0	0	200	0	400	0	10	100	70400	13353	117	1
16	40	40	40	400	0	200	0	10	100	18400	13882	437	2
17	0	0	0	400	140	400	230	50	100	143000	17658	2027	5
18	0	40	0	200	140	400	0	50	300	1040	10837	331	2
19	40	40	0	200	140	400	230	10	100	13200	8622	213	2
20	40	40	40	200	0	400	230	50	100	9670	15816	596	2
21	0	0	0	200	140	200	0	10	100	92600	12209	0	0

22	40	40	40	200	140	200	0	10	300	6850	20132	257	2
23	40	0	40	400	0	400	0	50	300	25500	18607	888	6
24	0	40	0	400	0	400	0	50	100	10200	13888	0	0
25	40	0	40	200	0	200	230	10	300	4470	19093	708	2
26	0	0	40	400	0	400	230	10	100	8510	14277	3091	13
27	0	0	40	200	140	400	230	10	300	6210	6004	0	0
28	40	0	0	200	140	200	230	50	300	204000	14970	493	2
29	40	0	40	400	140	200	230	10	100	28200	12474	920	2
30	0	40	40	400	0	200	230	50	300	7520	9997	0	0
31	0	40	40	200	0	400	0	10	300	4370	8261	0	0
32	40	0	0	400	0	200	230	50	100	64100	12407	2041	9
33	0	0	40	400	140	200	0	50	300	60700	14598	0	0

*Valores obtidos através do processamento com o software PetroMS.

Tabela 13: Descrição das condições das variáveis e os valores de resposta para o planejamento experimental fracionário 2⁹⁻⁴ aplicado ao óleo bruto M01 por APPI(-) FT-ICR MS

Ensaio	Sheath Gas (arb)	Auxiliary Gas (arb)	Sweep Gas (arb)	Vaporizer Temperature (°C)	Capillary Voltage (V)	Capillary Temperature (°C)	Tube Lens Voltage (V)	Flow rate (µL min ⁻¹)	Scans Accumulated	Intensidade Total	Íons Detectados	Íons Atribuídos*	Nº de Classes*
1	60	0	40	400	0	400	-150	50	300	17600	35461	3441	8
2	0	60	40	400	0	200	-50	50	300	3740	34713	529	2
3	0	60	0	200	-80	400	-150	50	300	356	1017	0	0
4	60	60	40	200	-80	200	-150	10	300	163	1161	0	0
5	0	60	0	200	0	200	-50	10	100	4040	11787	0	0
6	60	0	0	400	0	200	-50	50	100	31600	29773	3890	7
7	0	60	0	400	-80	200	-50	10	300	163	1034	0	0
8	60	60	0	400	-80	200	-150	50	100	1160	25975	326	3
9	0	60	0	400	0	400	-150	50	100	2380	30896	1650	7
10	60	0	40	200	-80	400	-150	50	100	165	2549	0	0
11	0	0	40	200	0	200	-150	50	100	3800	30332	3111	9
12	60	60	40	200	0	400	-50	50	100	5510	29410	2687	6
13	60	60	0	200	0	200	-150	50	300	5910	33251	2319	6
14	0	0	0	200	-80	200	-150	10	100	464	11218	1103	6
15	0	60	40	400	-80	400	-150	10	100	195	950	0	0
16	30	30	20	300	40	300	-100	30	200	2060	33119	2708	7
17	60	60	40	400	0	200	-150	10	100	3260	23955	1263	6
18	60	0	0	200	-80	200	-50	50	300	2320	32039	1999	7
19	0	0	0	200	0	400	-50	50	300	101000	35332	1725	7
20	60	0	0	200	0	400	-150	10	100	16000	31715	1765	6
21	60	0	0	400	-80	400	-150	10	300	766	29986	4526	10
22	0	0	40	200	-80	400	-50	10	300	232	1012	0	0

23	60	60	40	400	-80	400	-50	50	300	538	26402	946	10
24	60	60	0	400	0	400	-50	10	300	2360	36269	2015	6
25	0	0	0	400	-80	400	-50	50	100	751	24347	2964	13
26	60	60	0	200	-80	400	-50	10	100	294	1232	0	0
27	0	60	40	200	-80	200	-50	50	100	123	1065	0	0
28	60	0	40	400	-80	200	-50	10	100	400	14986	1140	5
29	0	60	40	200	0	400	-150	10	300	452	18816	3098	7
30	0	0	40	400	0	400	-50	10	100	5170	32211	5127	11
31	60	0	40	200	0	200	-50	10	300	3050	33656	2472	6
32	0	0	0	400	0	200	-150	10	300	23500	33784	4113	9
33	0	0	40	400	-80	200	-150	50	300	303	12530	784	4

*Valores obtidos através do processamento com o software PetroMS.

Tabela 14: Condições das variáveis e os valores de resposta para o planejamento experimental completo 2⁵ aplicado ao óleo bruto padrão M01 por APPI(+) FT-ICR MS

Ensaio	Sheath Gas (arb)	Auxiliary Gas (arb)	Sweep Gas (arb)	Capillary Temperature (°C)	Flow Rate (µl min ⁻¹)	Intensidade Total	Íons Detectados	Íons Atribuídos*	N° de classes*
1	40	0	0	400	50	25500	16464	2964	12
2	0	40	0	400	10	2030	16427	2035	7
3	20	20	20	300	30	22500	15498	2028	9
4	40	0	40	200	10	76600	15842	479	3
5	0	0	40	200	10	113000	5796	96	1
6	40	0	0	200	10	215000	15897	318	2
7	0	40	0	200	50	32500	1044	0	0
8	40	40	40	200	50	105000	14775	1204	6
9	40	0	40	400	10	3960	16900	2074	10
10	0	0	40	400	10	2100	18733	624	3
11	0	40	40	400	50	1490	15739	1753	7
12	20	20	20	300	30	26800	16898	1872	8
13	20	20	20	300	30	32100	15371	1803	8
14	40	40	0	400	10	1440	15175	2240	9
15	40	40	0	200	50	162000	14207	1103	6
16	0	40	40	200	50	43500	7743	176	1
17	40	40	40	400	50	8510	15449	2815	13
18	40	0	0	400	10	12700	17649	3520	12
19	0	40	0	200	10	81700	6998	0	0
20	0	40	0	400	50	4990	15601	2235	8
21	40	40	40	200	10	25700	13042	1352	6
22	0	0	0	200	10	813000	7406	0	0
23	0	40	40	400	10	620	16365	3708	17
24	20	20	20	300	30	24700	15895	2399	9

25	40	40	0	400	50	14000	16470	2449	10
26	40	0	40	200	50	125000	15774	1771	8
27	0	0	0	400	50	3760	15653	1961	10
28	20	20	20	300	30	23700	15295	2371	9
29	40	0	40	400	50	10600	17087	3293	14
30	40	40	0	200	10	30300	14429	1421	6
31	0	0	0	400	10	16900	15320	560	2
32	0	0	40	400	50	1190	17526	1981	8
33	40	0	0	200	50	217000	15152	1021	5
34	0	0	40	200	50	104000	5340	0	0
35	0	0	0	200	50	201000	9241	0	0
36	40	40	40	400	10	836	17657	2580	9
37	0	40	40	200	10	16000	8264	132	1

*Valores obtidos através do processamento com o software PetroMS.

Tabela 15: Condições das variáveis e os valores de resposta para o planejamento experimental completo 2³ aplicado ao óleo bruto padrão M01 por APPI(-) FT-ICR MS

Ensaio	Auxiliary Gas (arb)	Sweep Gas (arb)	Capillary Voltage (V)	Intensidade Total	Íons Detectados	Íons Atribuídos*	Nº de Classes*
1	0	40	0	14600	8230	794	4
2	60	40	0	11300	7832	0	0
3	30	20	40	2370	8487	1467	8
4	60	40	80	1200	6281	0	0
5	60	0	0	7270	8238	1273	7
6	0	0	80	2150	8977	449	4
7	30	20	40	2100	8583	1234	6
8	60	0	80	381	8251	1450	9
9	30	20	40	1520	8541	1473	8
10	0	40	80	1330	7897	1003	5
11	0	0	0	23200	9190	971	5
12	30	20	40	3310	8557	1221	5
13	30	20	40	3390	8557	1039	5

*Valores obtidos através do processamento com o software PetroMS.

Tabela 16: Condições das variáveis e os valores de resposta para o planejamento experimental completo 2⁵ aplicado ao óleo bruto contaminado C01 por APPI(+) FT-ICR MS

Ensaio	Sheath Gas (arb)	Auxiliary Gas (arb)	Sweep Gas (arb)	Capillary Temperature (°C)	Flow Rate (µl min ⁻¹)	Intensidade Total	Íons Detectados	Íons Atribuídos*	N° de classes*
1	40	0	0	400	50	81400	16514	1140	4
2	0	40	0	400	10	4180	18223	1245	4
3	20	20	20	300	30	21700	15099	775	3
4	40	0	40	200	10	150000	13876	0	0
5	0	0	40	200	10	63600	6974	0	0
6	40	0	0	200	10	467000	14764	81	1
7	0	40	0	200	50	27000	13399	269	1
8	40	40	40	200	50	144000	15042	662	3
9	40	0	40	400	10	8970	16924	1009	2
10	0	0	40	400	10	7050	15842	0	0
11	0	40	40	400	50	5180	16127	363	2
12	20	20	20	300	30	14700	15703	866	3
13	20	20	20	300	30	16900	14869	740	2
14	40	40	0	400	10	9460	14559	426	2
15	40	40	0	200	50	133000	14819	965	5
16	0	40	40	200	50	51800	11869	104	1
17	40	40	40	400	50	31800	13845	563	2
18	40	0	0	400	10	51100	17526	988	3
19	0	40	0	200	10	33100	15031	668	3
20	0	40	0	400	50	10300	15953	847	3
21	40	40	40	200	10	13500	15919	829	5
22	0	0	0	200	10	878000	10756	0	0
23	0	40	40	400	10	3770	15653	508	2
24	20	20	20	300	30	16300	14526	770	3
25	40	40	0	400	50	33400	15446	422	2

26	40	0	40	200	50	202000	15041	738	4
27	0	0	0	400	50	16600	15947	684	2
28	20	20	20	300	30	14500	15811	773	3
29	40	0	40	400	50	50900	15965	767	2
30	40	40	0	200	10	16400	14246	656	3
31	0	0	0	400	10	60400	15874	504	2
32	0	0	40	400	50	14600	15998	0	0
33	40	0	0	200	50	463000	15594	634	3
34	0	0	40	200	50	97400	6587	0	0
35	0	0	0	200	50	189000	12437	0	0
36	40	40	40	400	10	6060	15274	311	2
37	0	40	40	200	10	22300	15265	244	1

*Valores obtidos através do processamento com o software PetroMS.

Tabela 17: Condições das variáveis e os valores de resposta para o planejamento experimental completo 2³ aplicado ao óleo bruto contaminado C01 por APPI(-) FT-ICR MS

Ensaio	Auxiliary Gas (arb)	Sweep Gas (arb)	Capillary Voltage (V)	Intensidade Total	Íons Detectados	Íons Atribuídos*	Nº de Classes*
1	0	40	0	9080	9851	1722	6
2	60	40	0	4260	9770	1738	6
3	30	20	40	2690	8505	1503	6
4	60	40	80	533	6527	1331	7
5	60	0	0	3850	9580	1714	6
6	0	0	80	1400	9257	1701	6
7	30	20	40	2910	8381	1536	6
8	60	0	80	482	5975	933	5
9	30	20	40	4530	8811	1367	6
10	0	40	80	1000	8607	1536	6
11	0	0	0	16100	9658	1753	6
12	30	20	40	3100	8797	1496	6
13	30	20	40	2600	8211	1447	6

*Valores obtidos através do processamento com o software PetroMS.

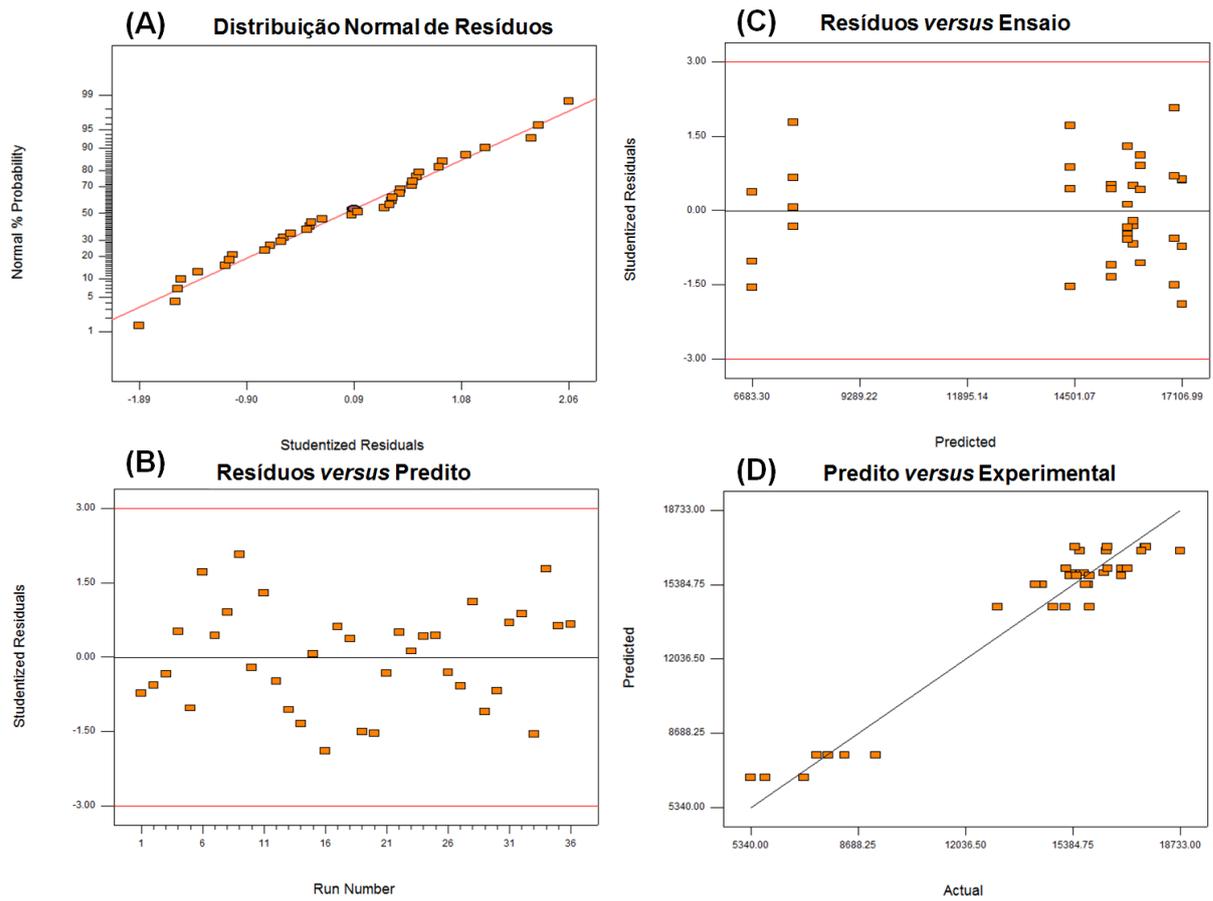


Figura 41: Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Íons Detectados obtidos a partir do planejamento completo 2^5 utilizando APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01.

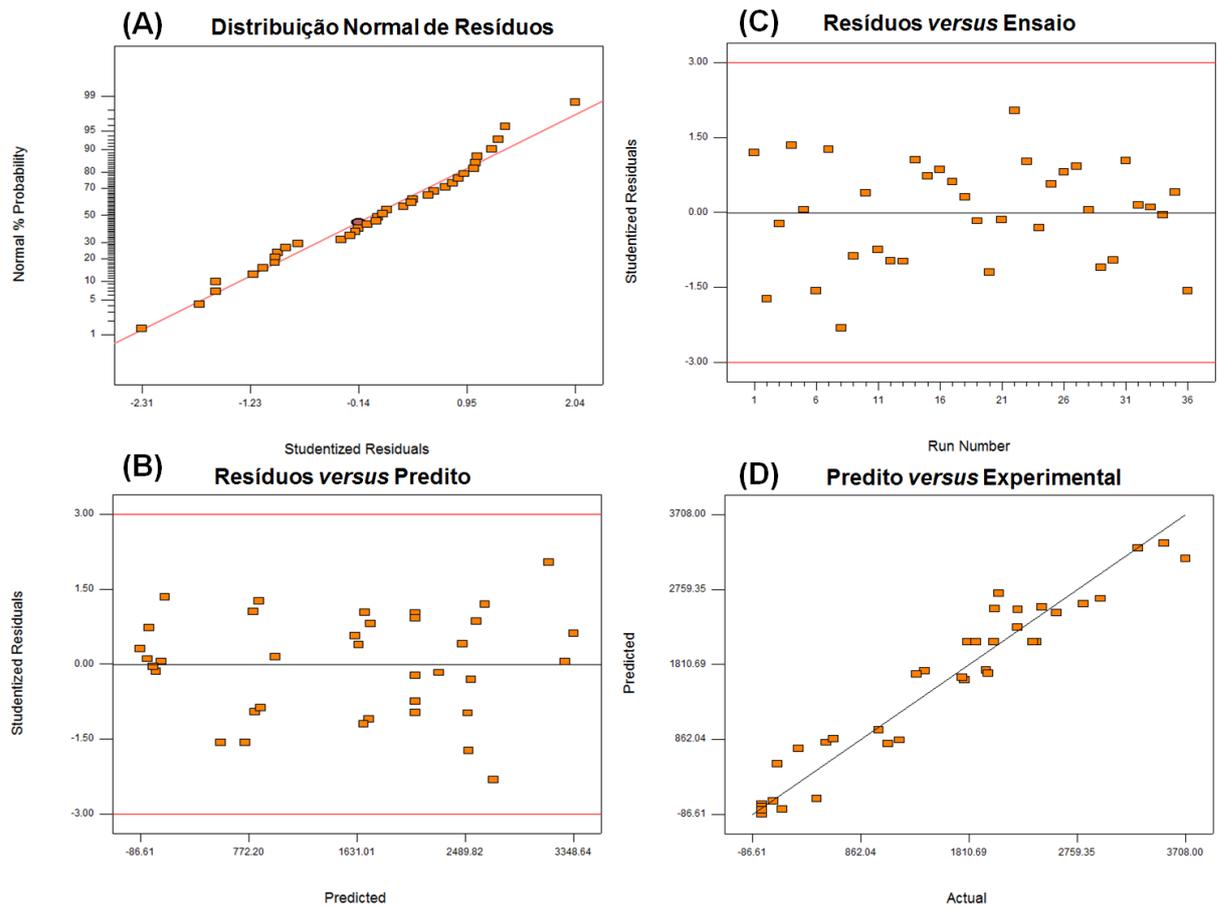


Figura 42: Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Íons Atribuídos obtidos a partir do planejamento completo 2^5 utilizando APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01.

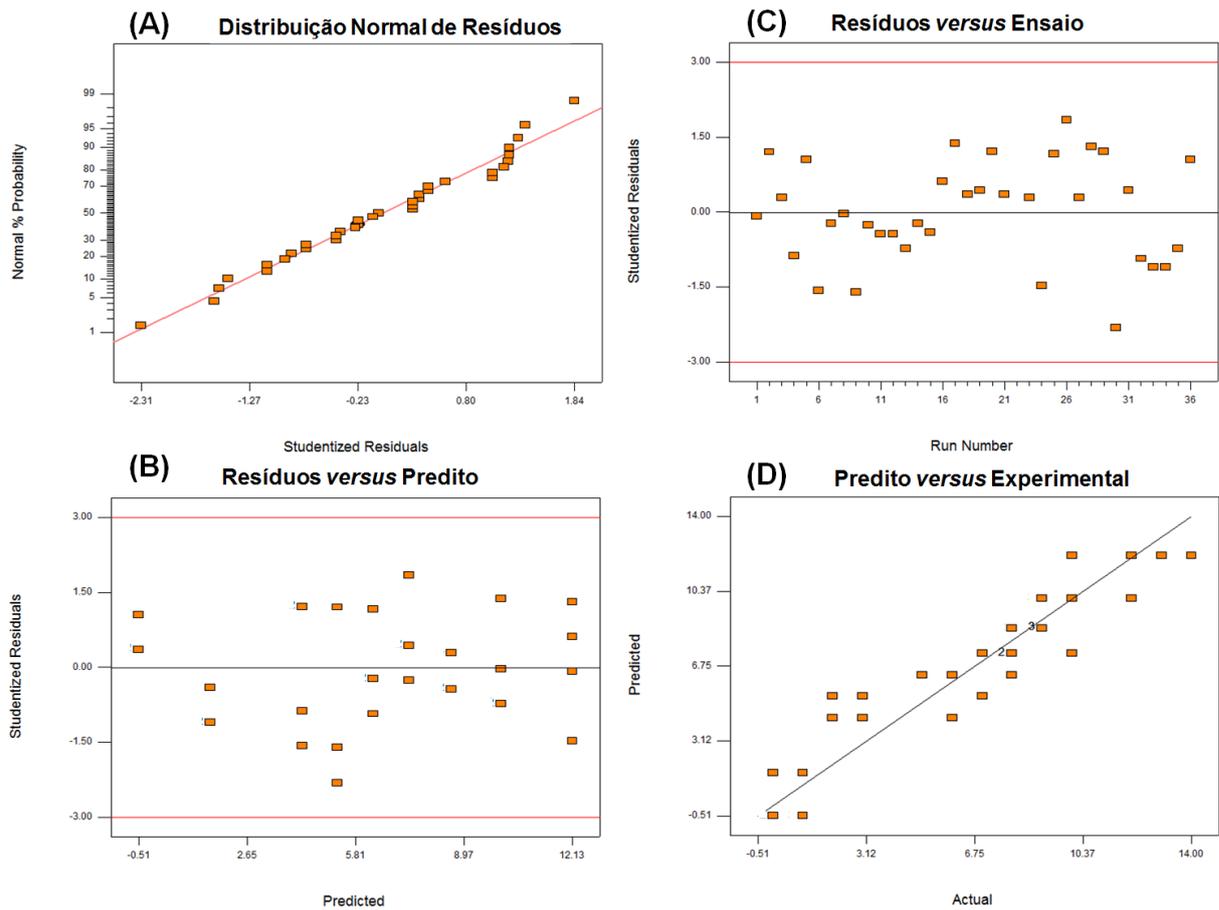


Figura 43: Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Número de classes obtidos a partir do planejamento completo 2^5 utilizando APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01.

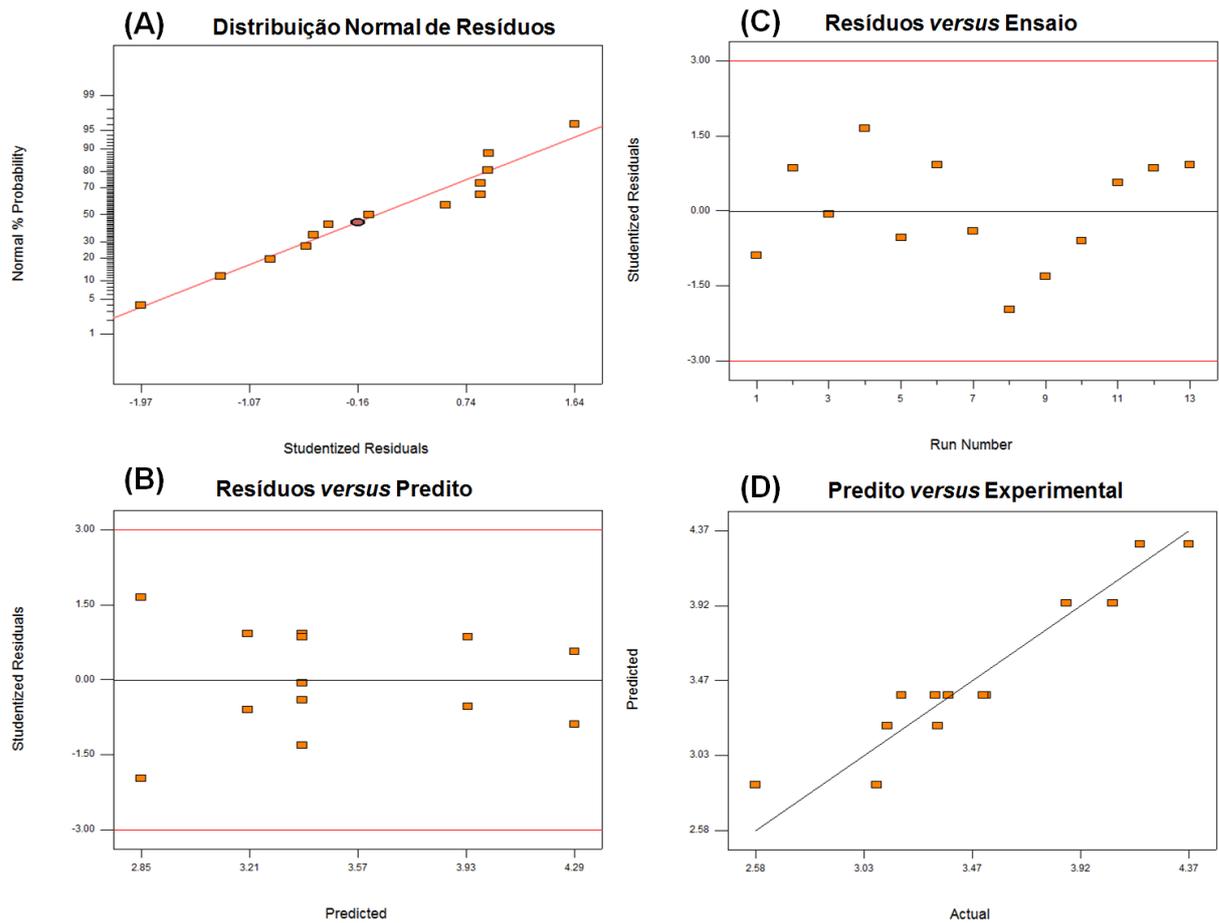


Figura 44: Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Intensidade Total obtidos a partir do planejamento completo 2^3 utilizando APPI(-) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01.

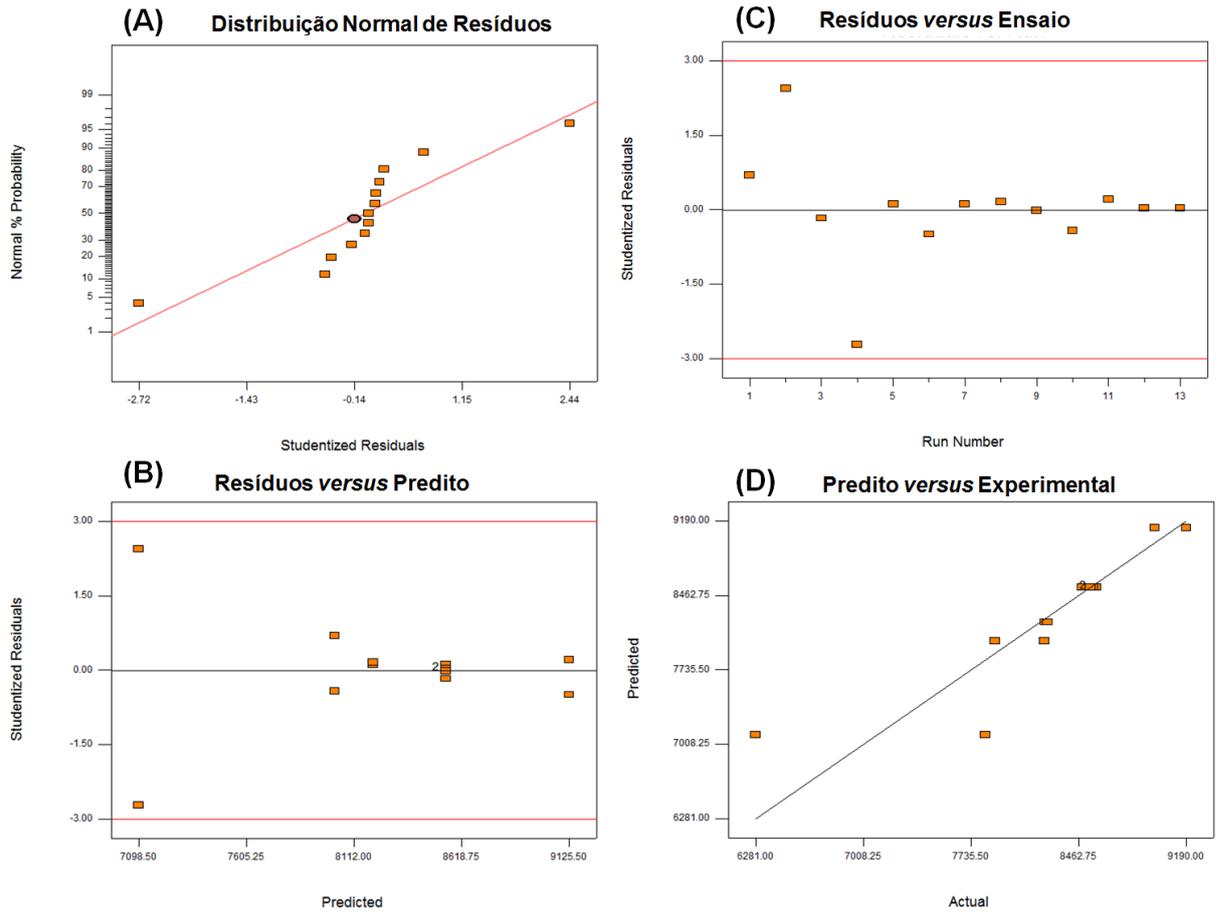


Figura 45: Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Íons Detectados obtidos a partir do planejamento completo 2^3 utilizando APPI(-) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01.

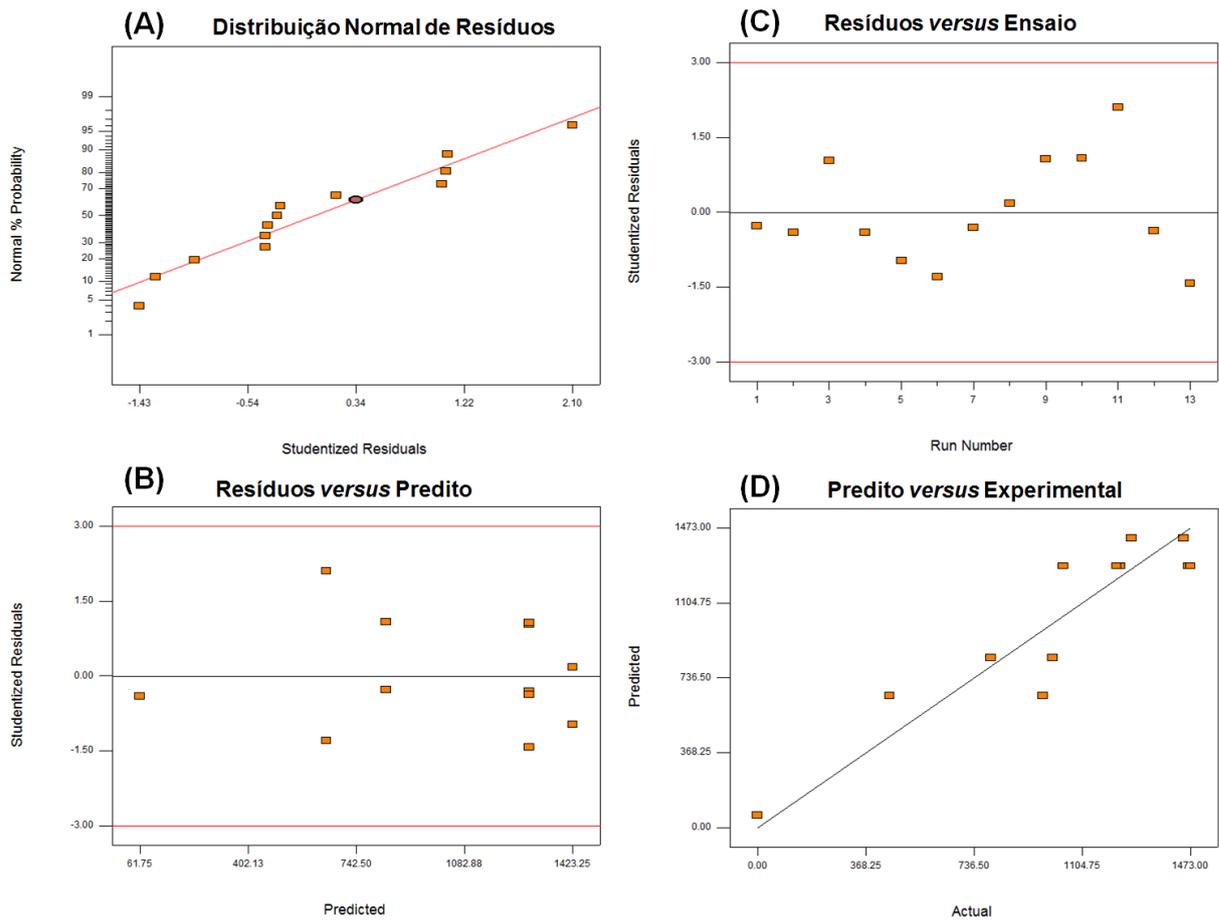


Figura 46: Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Íons Atribuídos obtidos a partir do planejamento completo 2^3 utilizando APPI(-) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01.

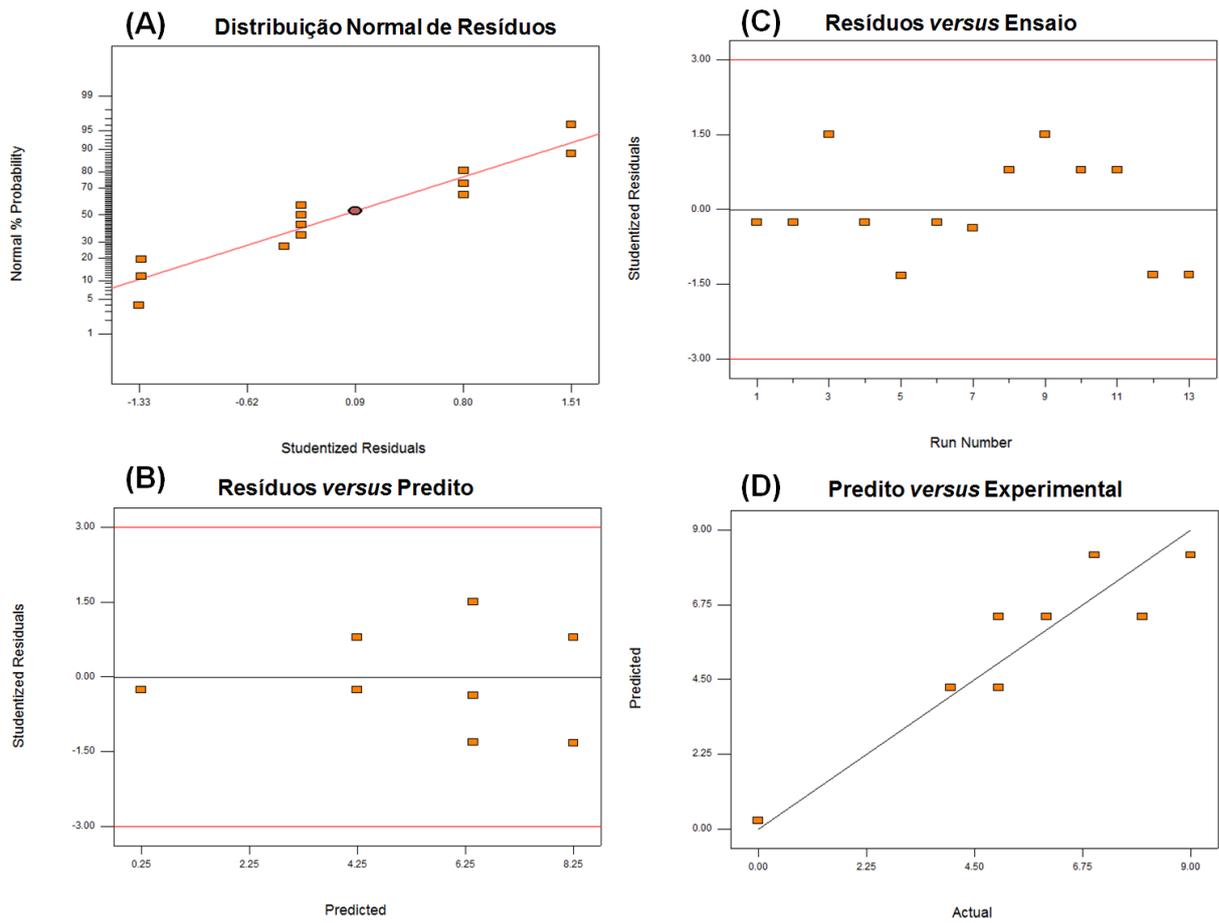


Figura 47: Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Número de Classes obtidos a partir do planejamento completo 2^3 utilizando APPI(-) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão M01.

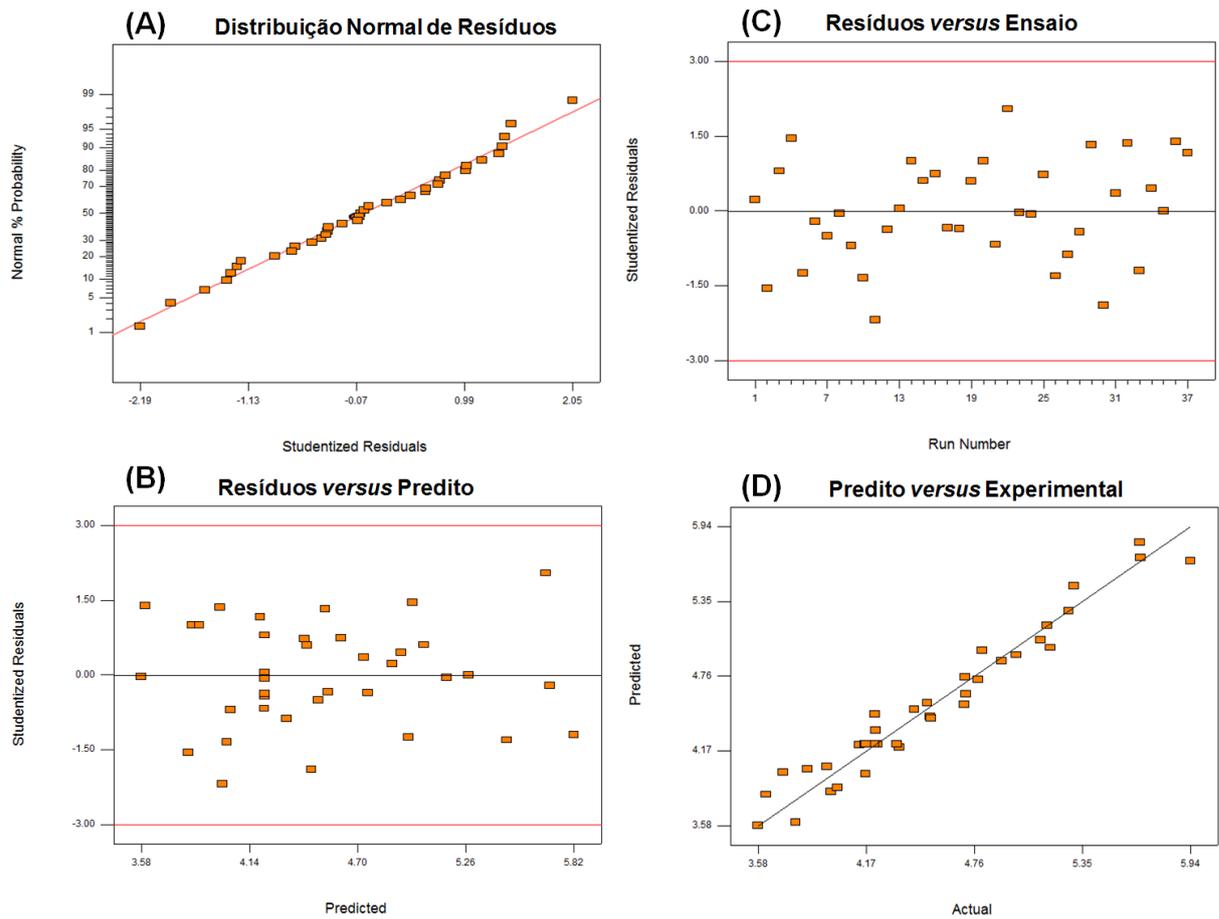


Figura 48: Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Intensidade Total obtidos a partir do planejamento completo 2^5 utilizando APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão C01.

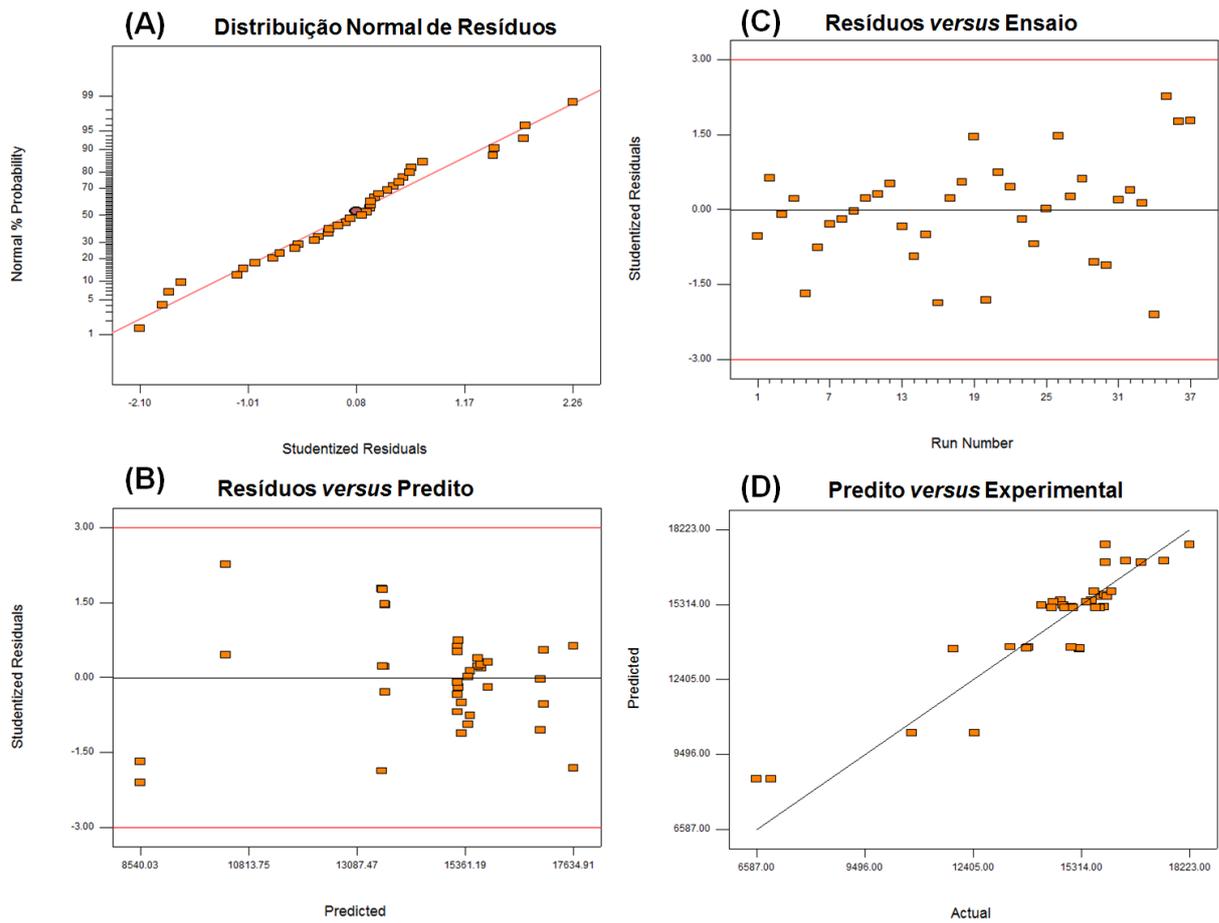


Figura 49: Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Íons Detectados obtidos a partir do planejamento completo 2^5 utilizando APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão C01.

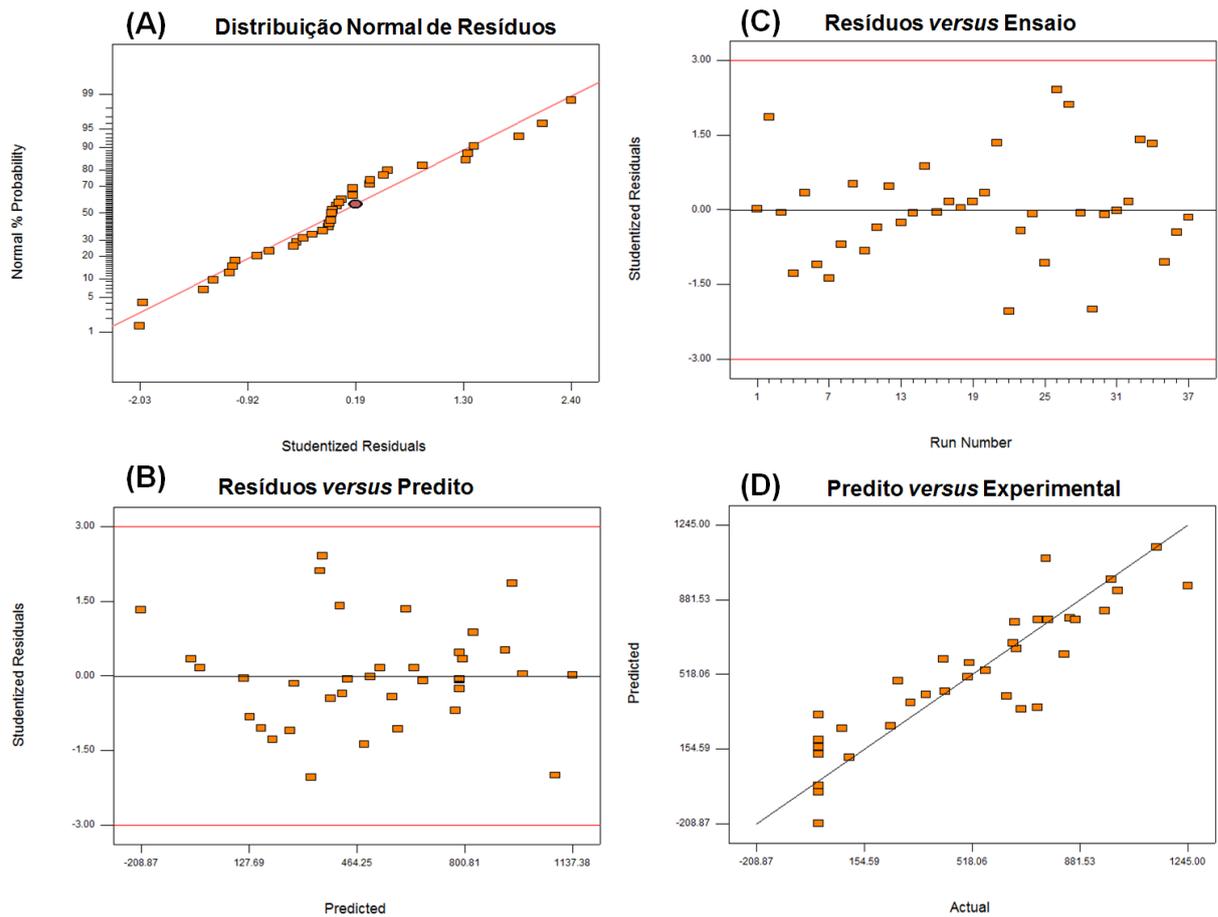


Figura 50: Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Íons Atribuídos obtidos a partir do planejamento completo 2^5 utilizando APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão C01.

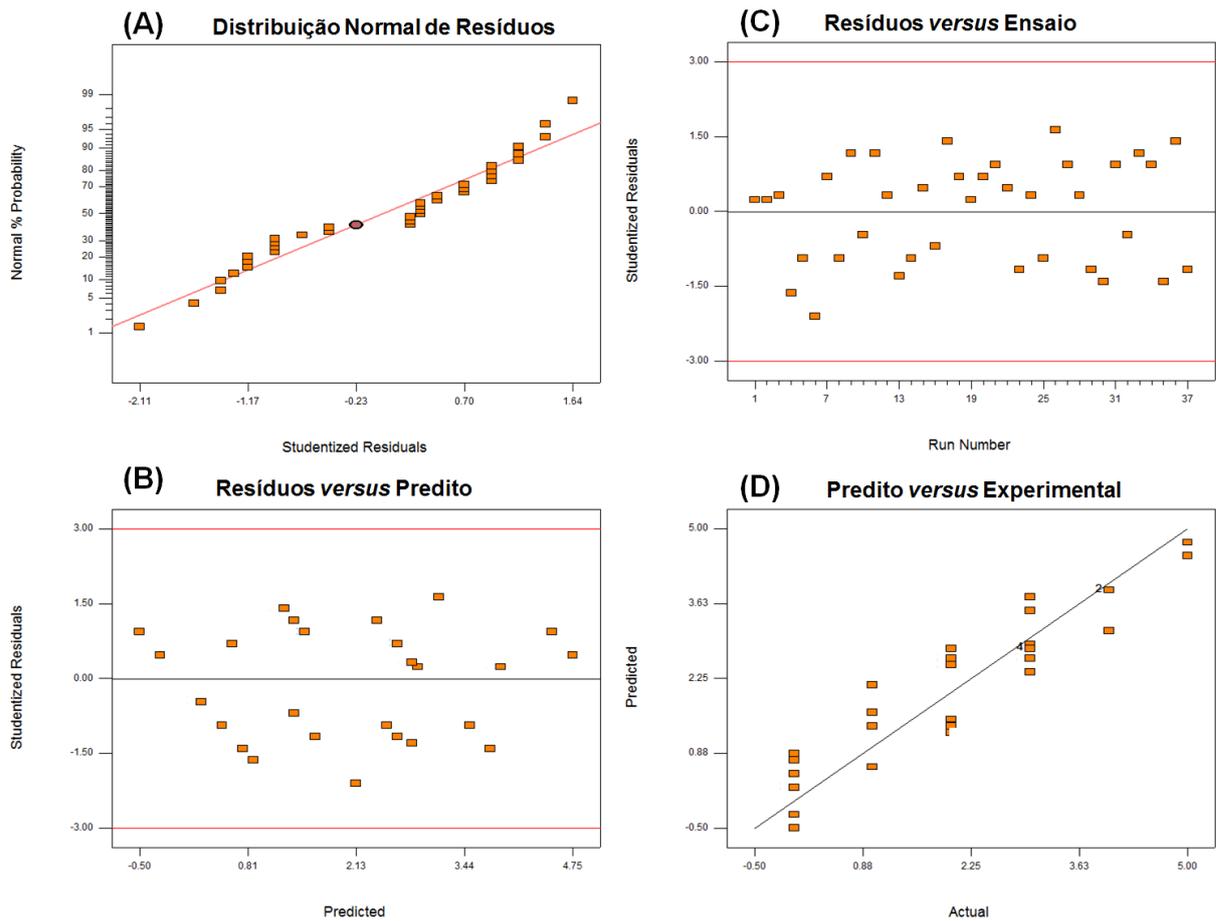


Figura 51: Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Número de Classes obtidos a partir do planejamento completo 2^5 utilizando APPI(+) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão C01.

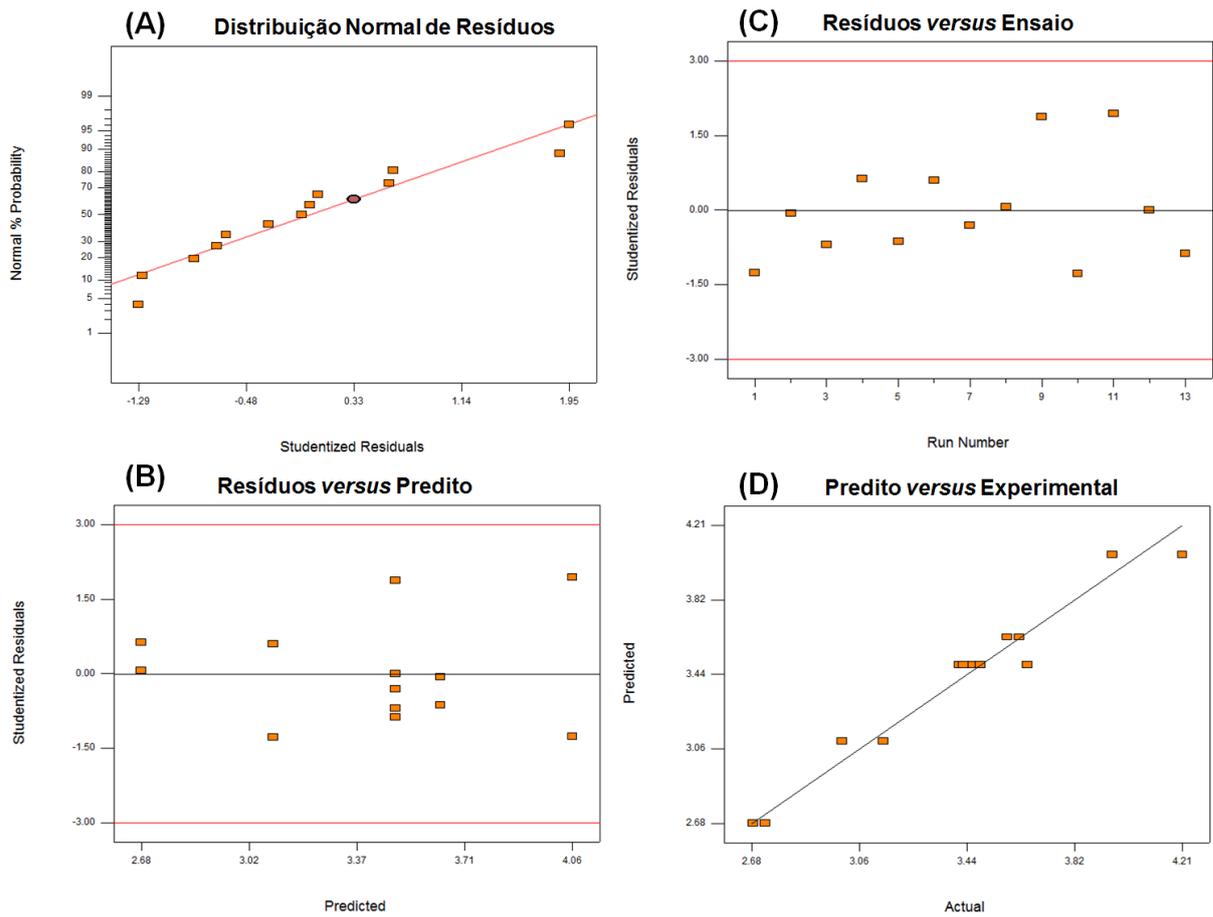


Figura 52: Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Intensidade Total obtidos a partir do planejamento completo 2^3 utilizando APPI(-) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão C01.

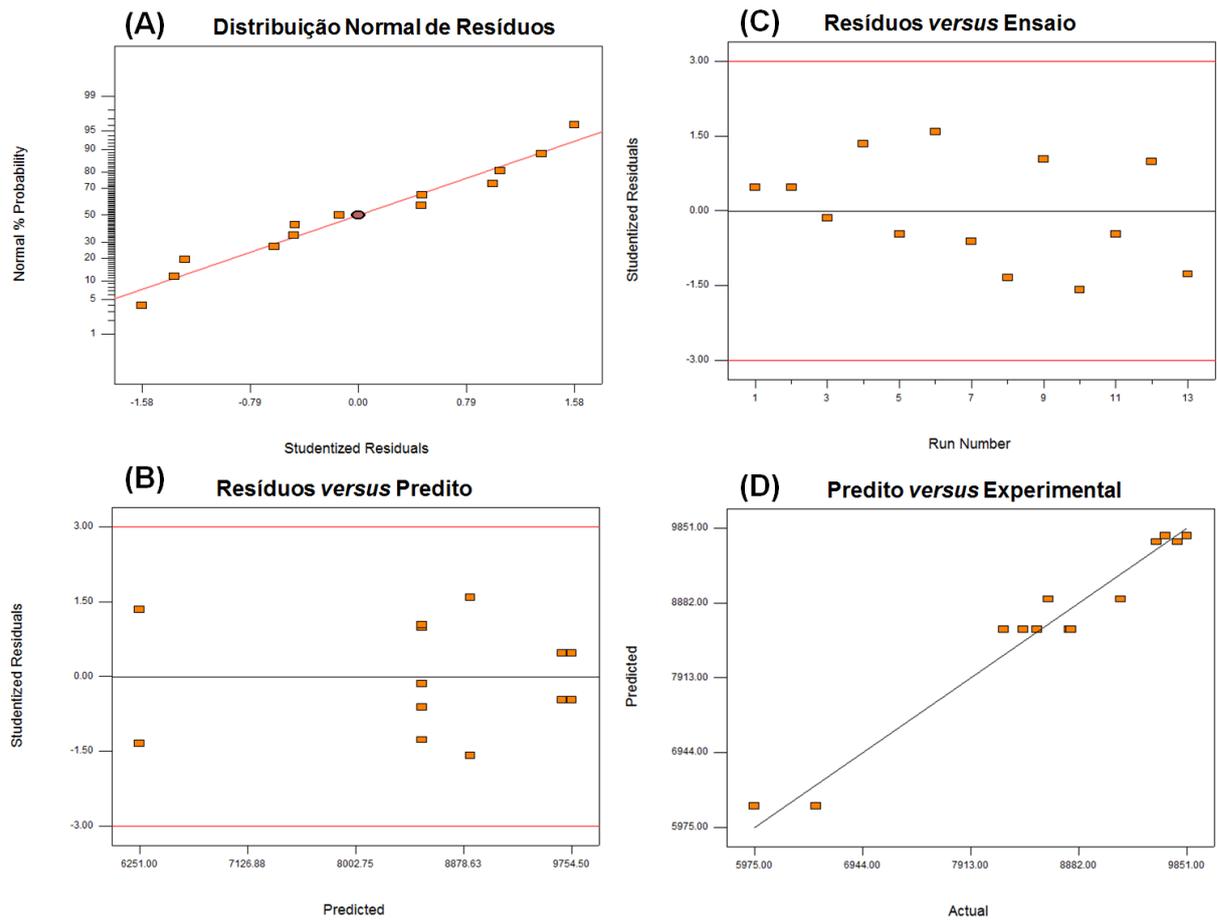


Figura 53: Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Íons Detectados obtidos a partir do planejamento completo 2^3 utilizando APPI(-) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão C01.

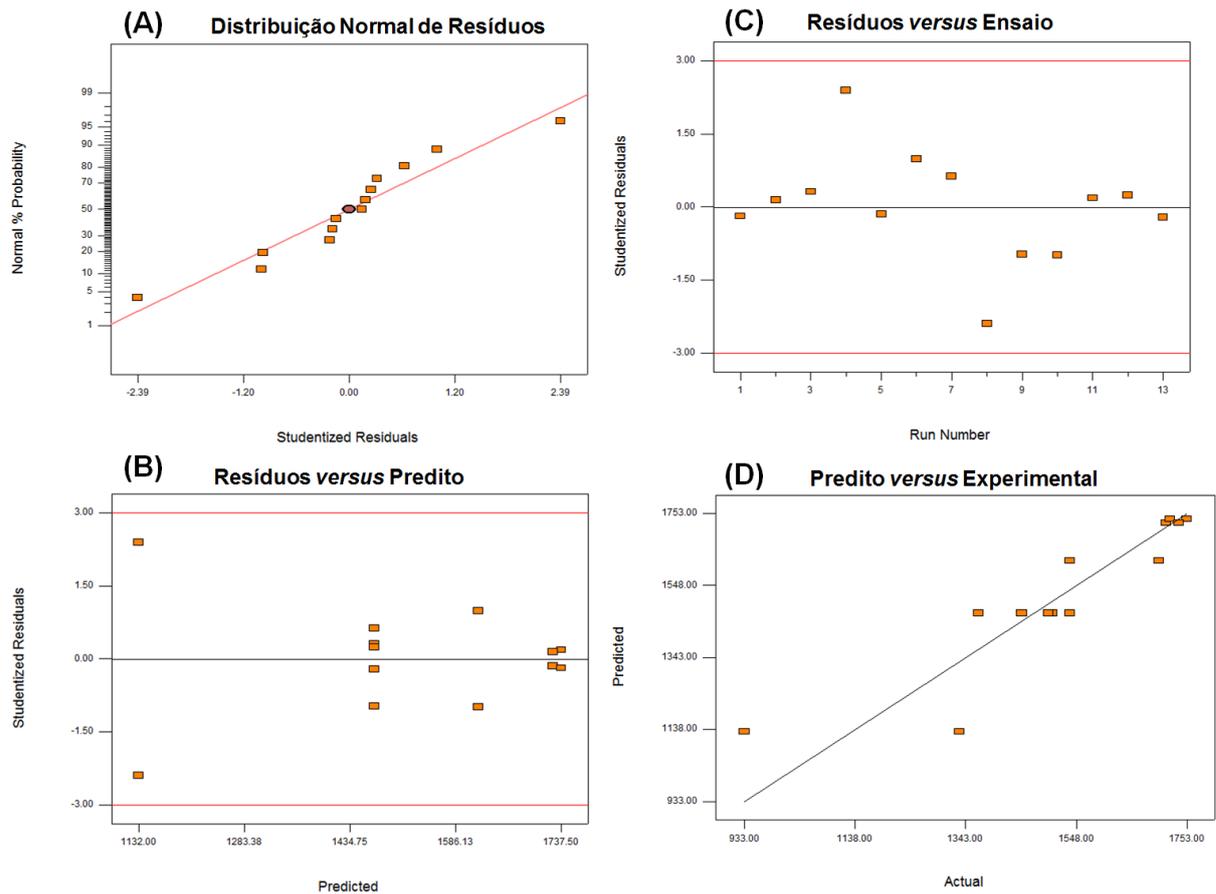


Figura 54: Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Íons Atribuídos obtidos a partir do planejamento completo 2^3 utilizando APPI(-) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão C01.

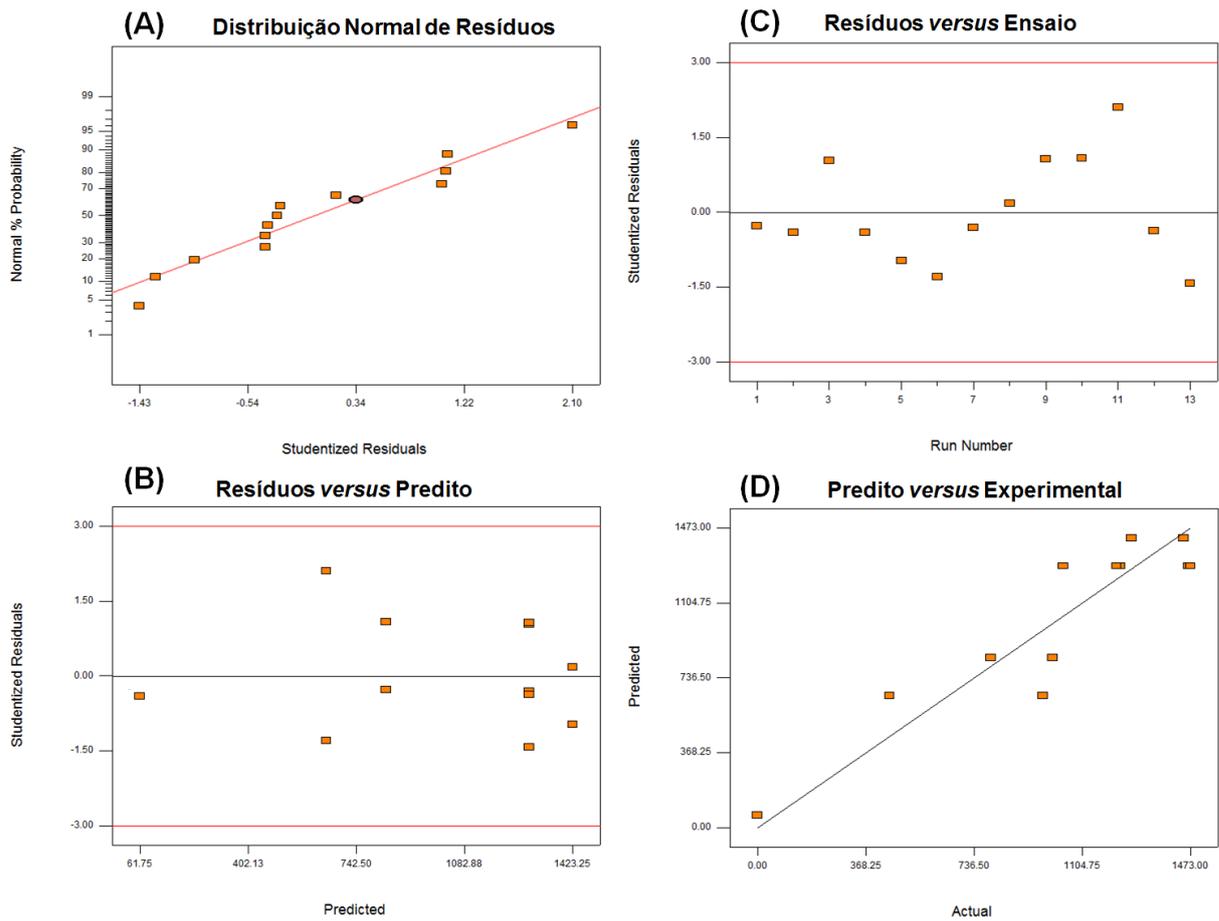


Figura 55: Diagnósticos de avaliação do modelo para a resposta Número de Classes obtidos a partir do planejamento completo 2^3 utilizando APPI(-) FT-ICR MS para o óleo bruto padrão C01.

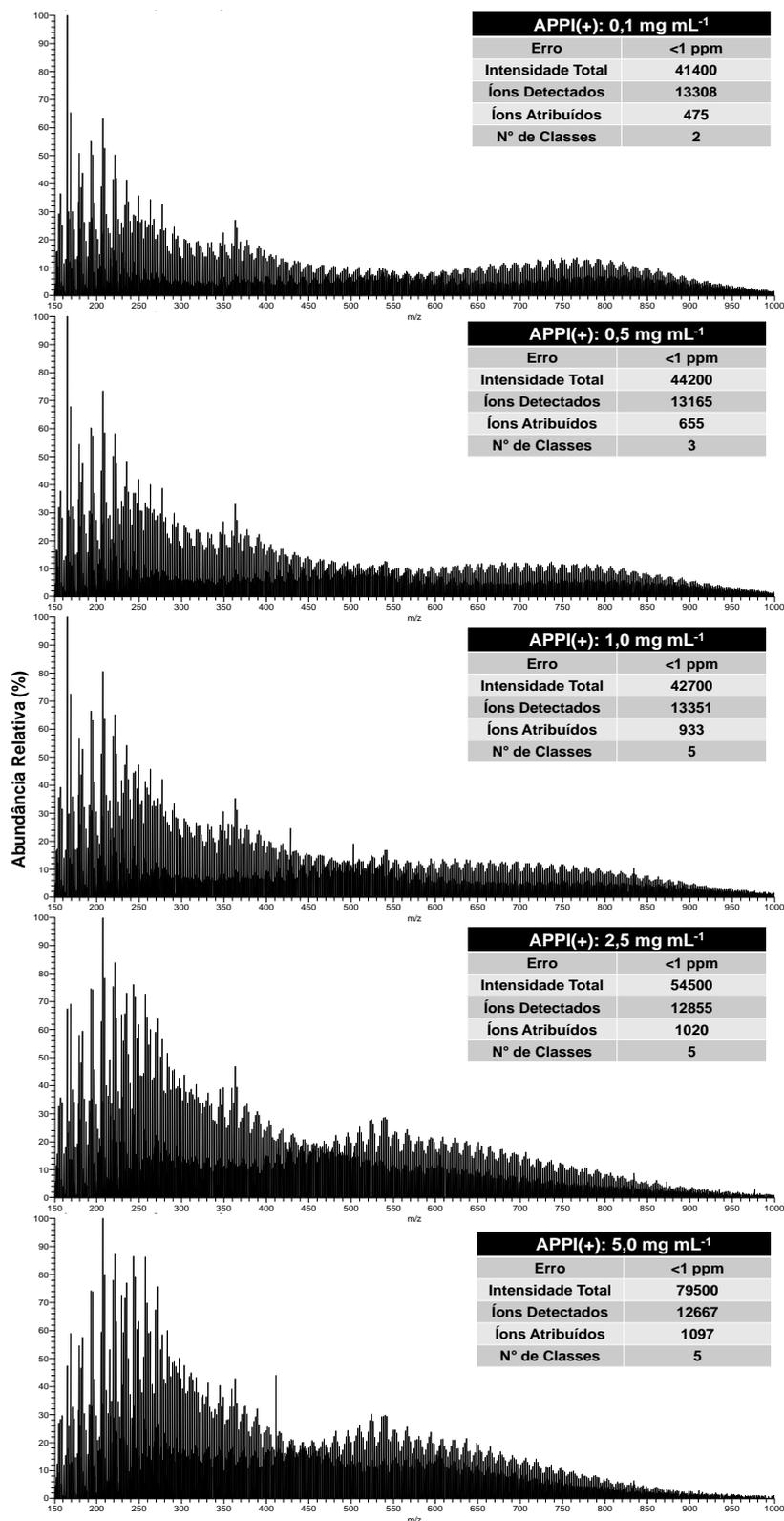


Figura 56: APPI(+) FT-ICR MS do óleo bruto contaminado C01 obtidos nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 mg mL⁻¹.

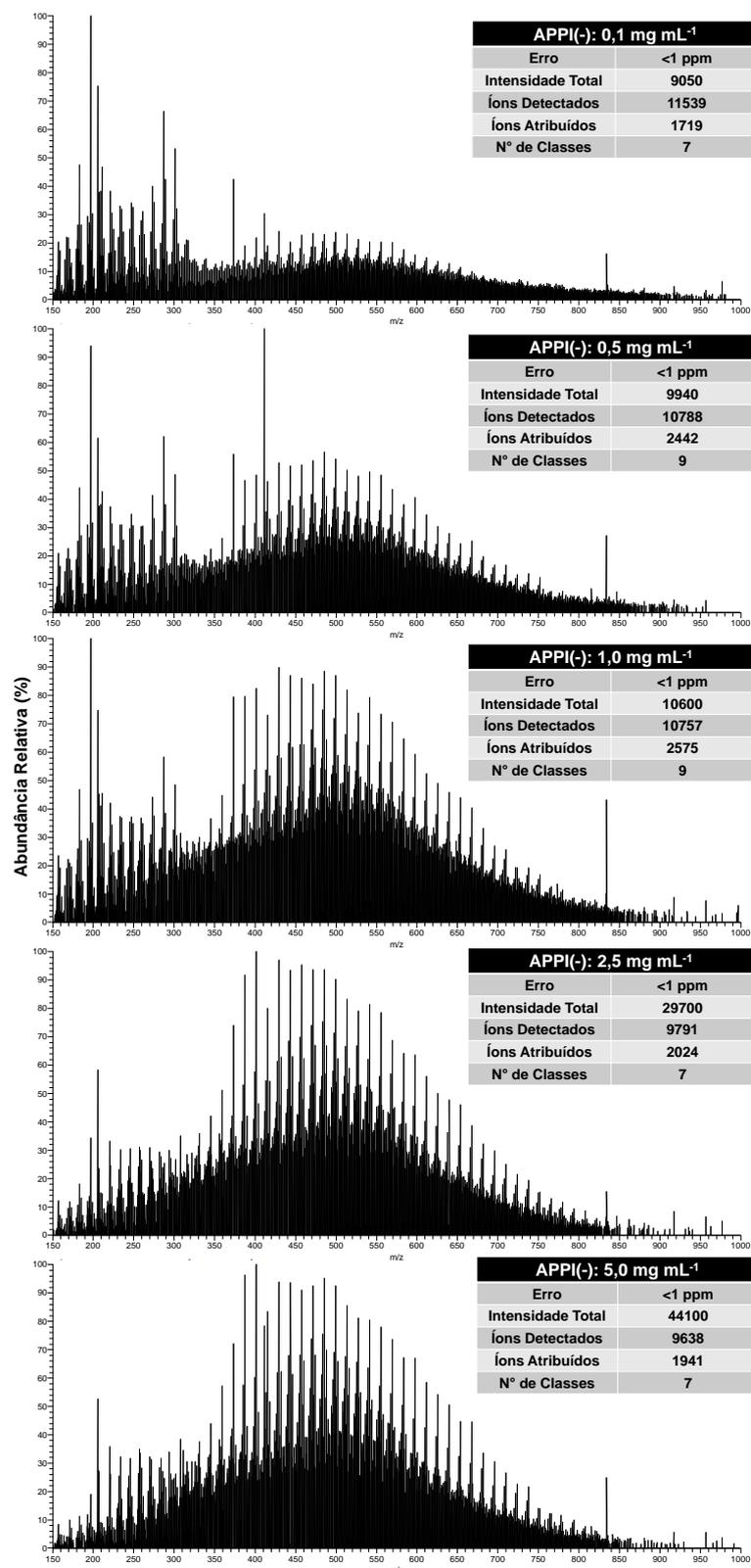


Figura 57: APPI(-) FT-ICR MS do óleo bruto contaminado C01 obtidos nas concentrações de 0,1; 0,5; 1,0; 2,5 e 5,0 mg mL⁻¹.

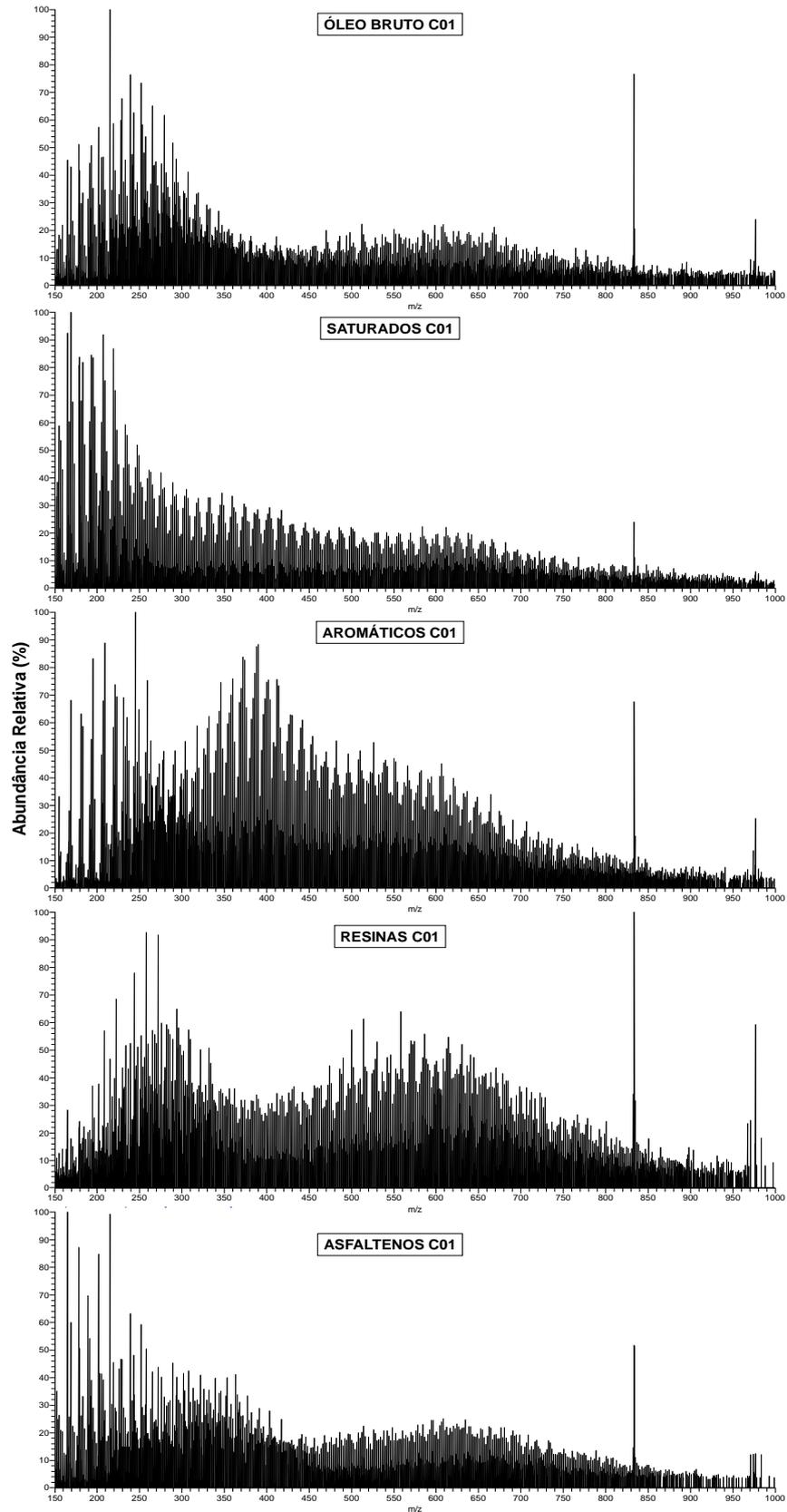


Figura 58: APPI(+)-FT-ICR MS do óleo bruto C01 e suas frações SARA.

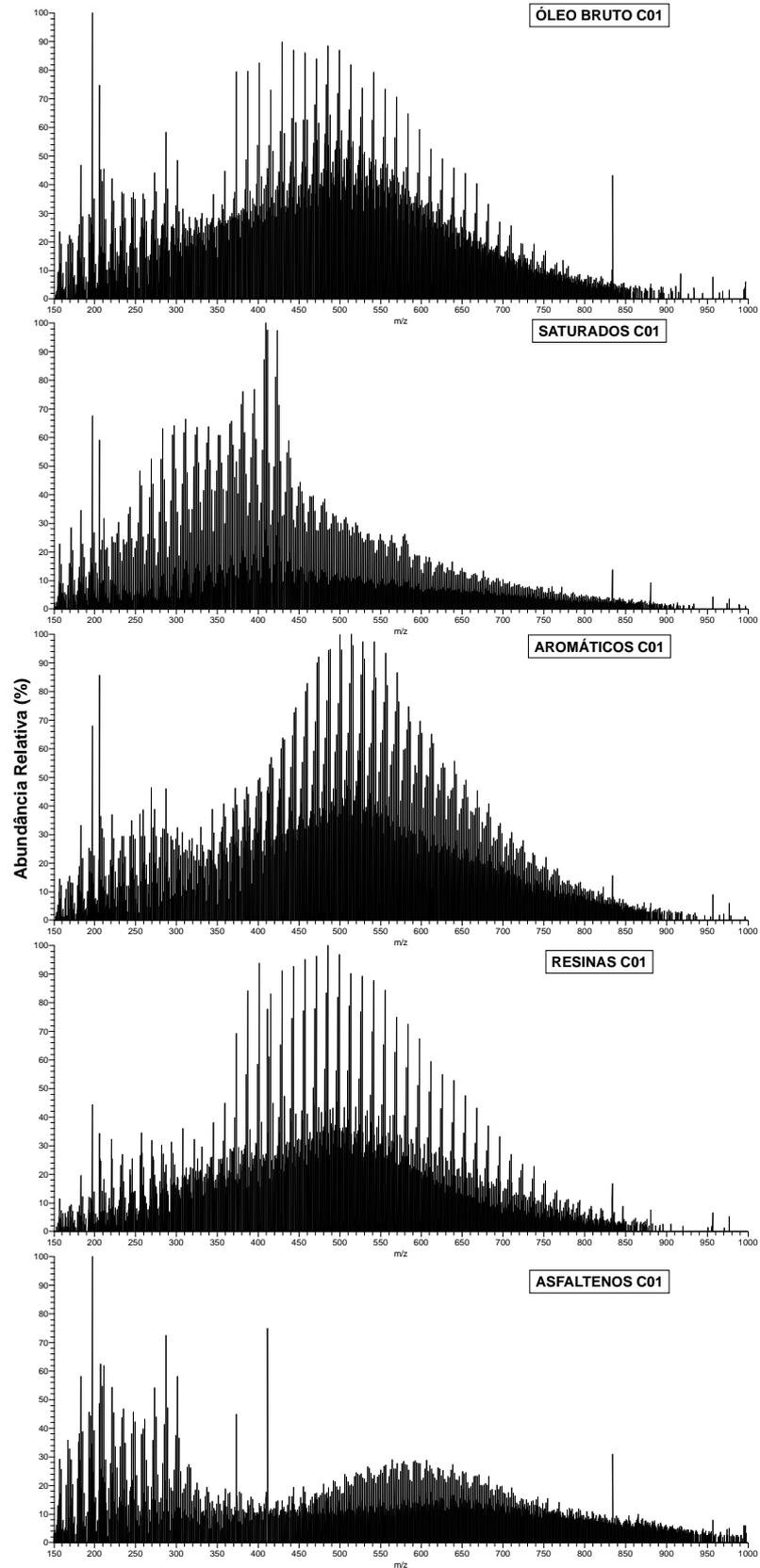


Figura 59: APPI(-) FT-ICR MS do óleo bruto C01 e suas frações SARA.

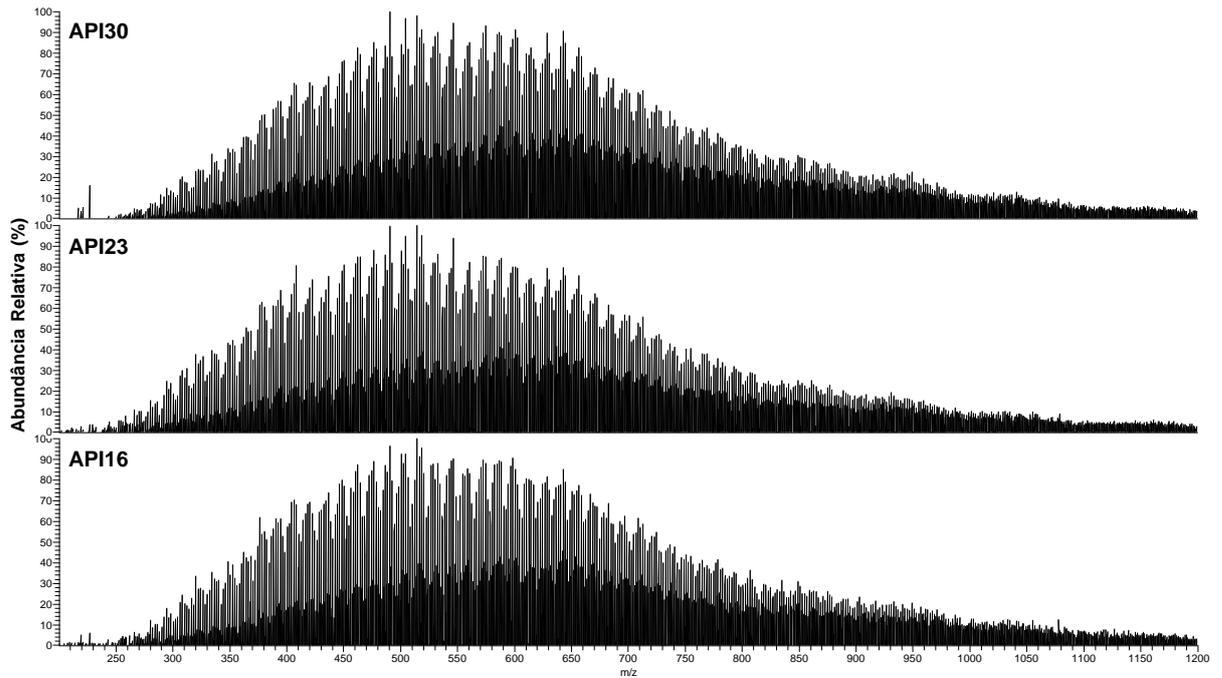


Figura 60: ESI(+) FT-ICR MS de óleos brutos com diferentes °API.

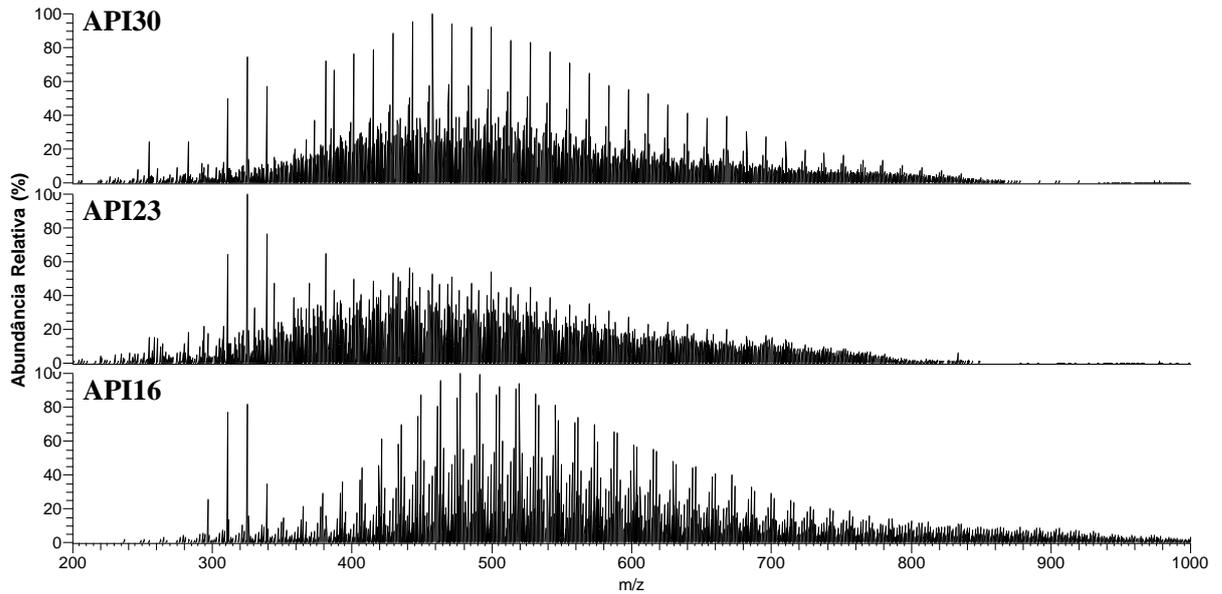


Figura 61: ESI(-) FT-ICR MS de óleos brutos com diferentes °API.

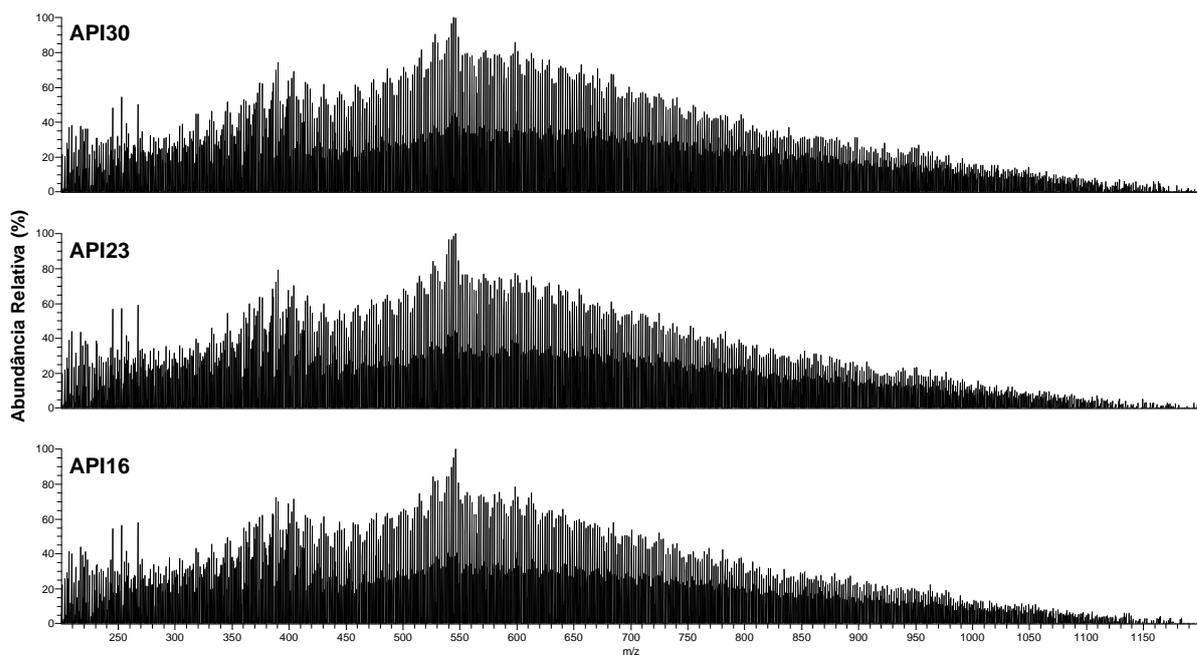


Figura 62: APPI(+) FT-ICR MS de óleos brutos com diferentes °API.

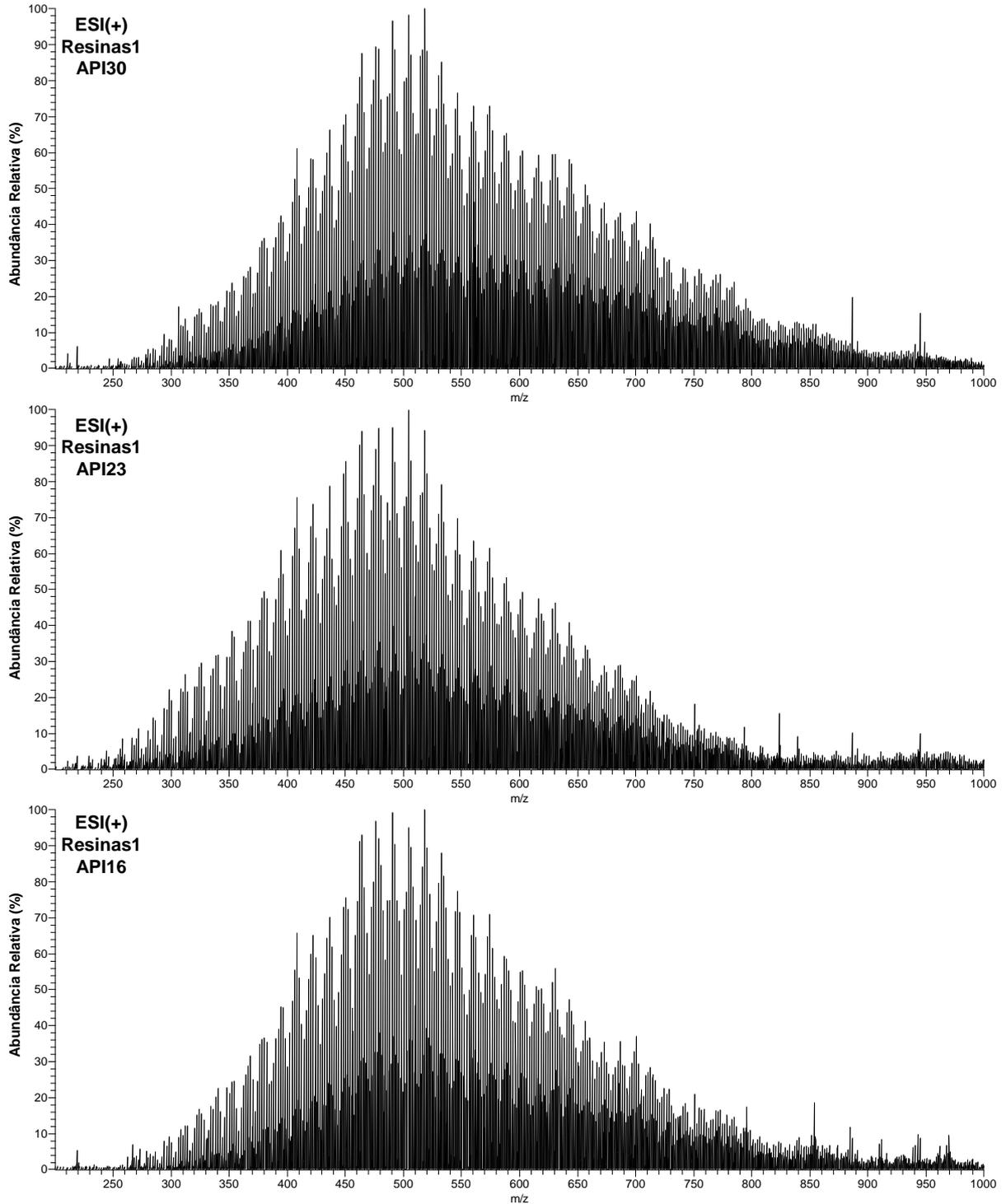


Figura 63: ESI(+) FT-ICR MS das resinas1 provenientes de óleos brutos com diferentes °API.

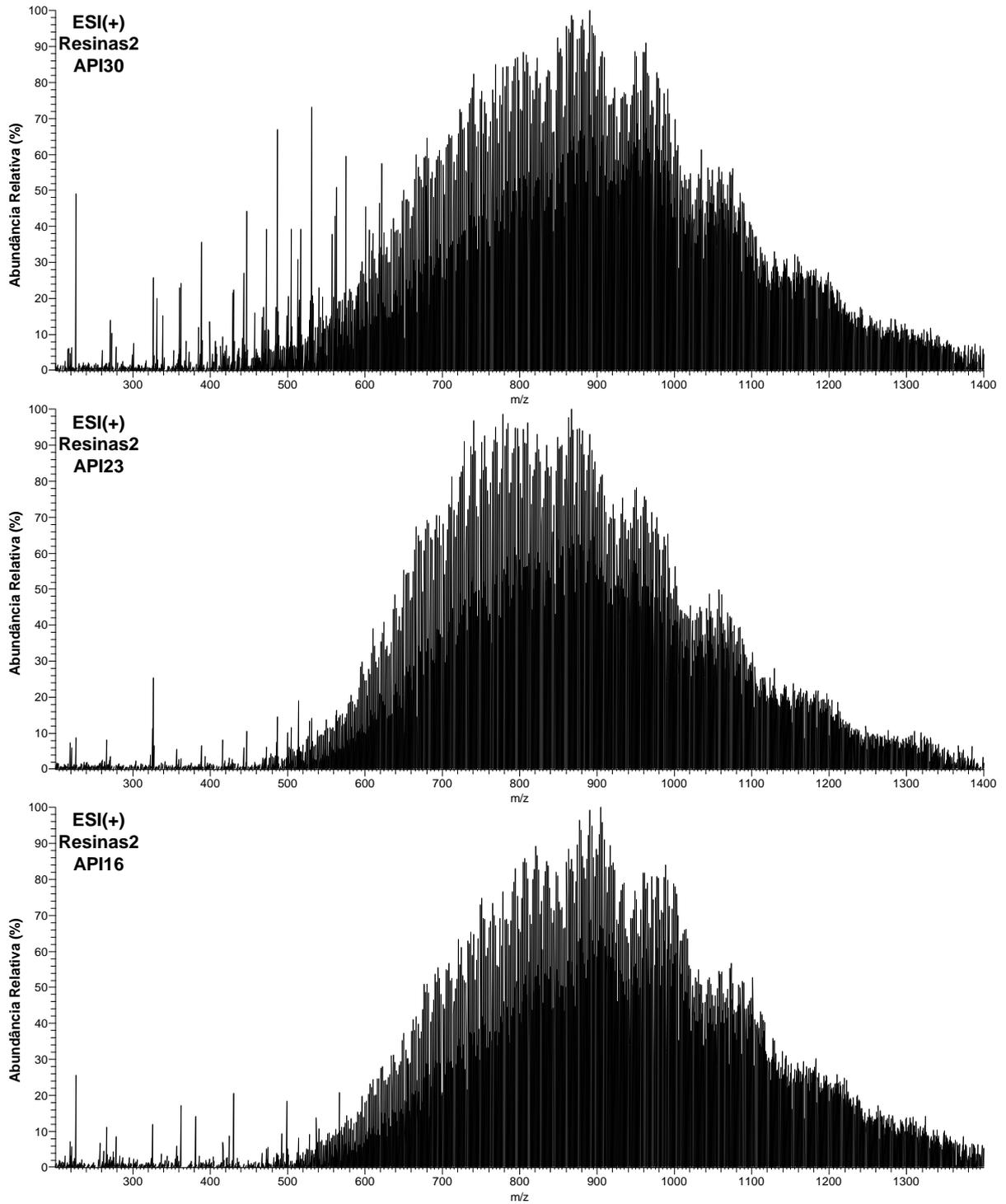


Figura 64: ESI(+) FT-ICR MS das resinas2 provenientes de óleos brutos com diferentes °API.

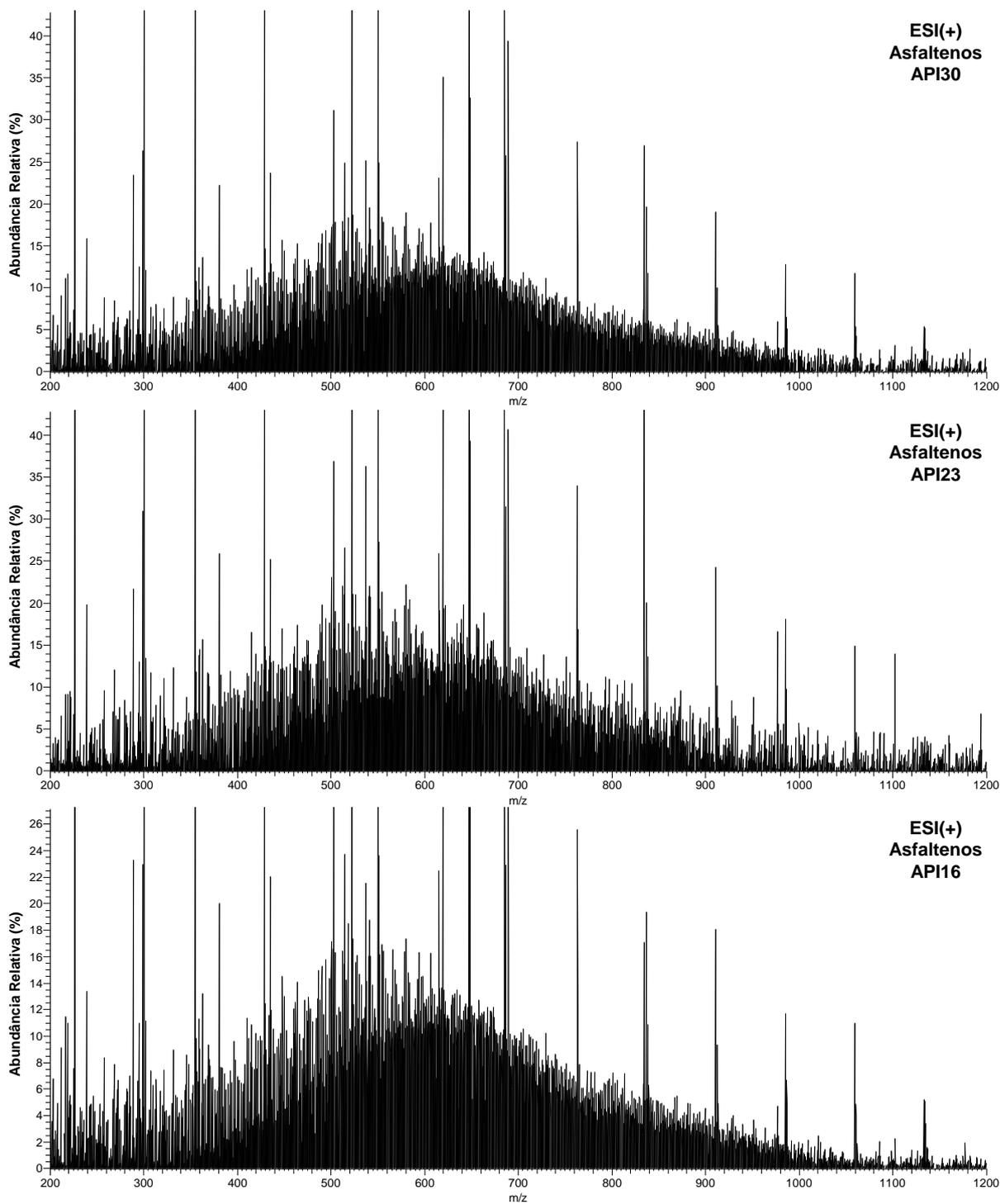


Figura 65: ESI(+)-FT-ICR MS dos asfaltenos provenientes de óleos brutos com diferentes °API.

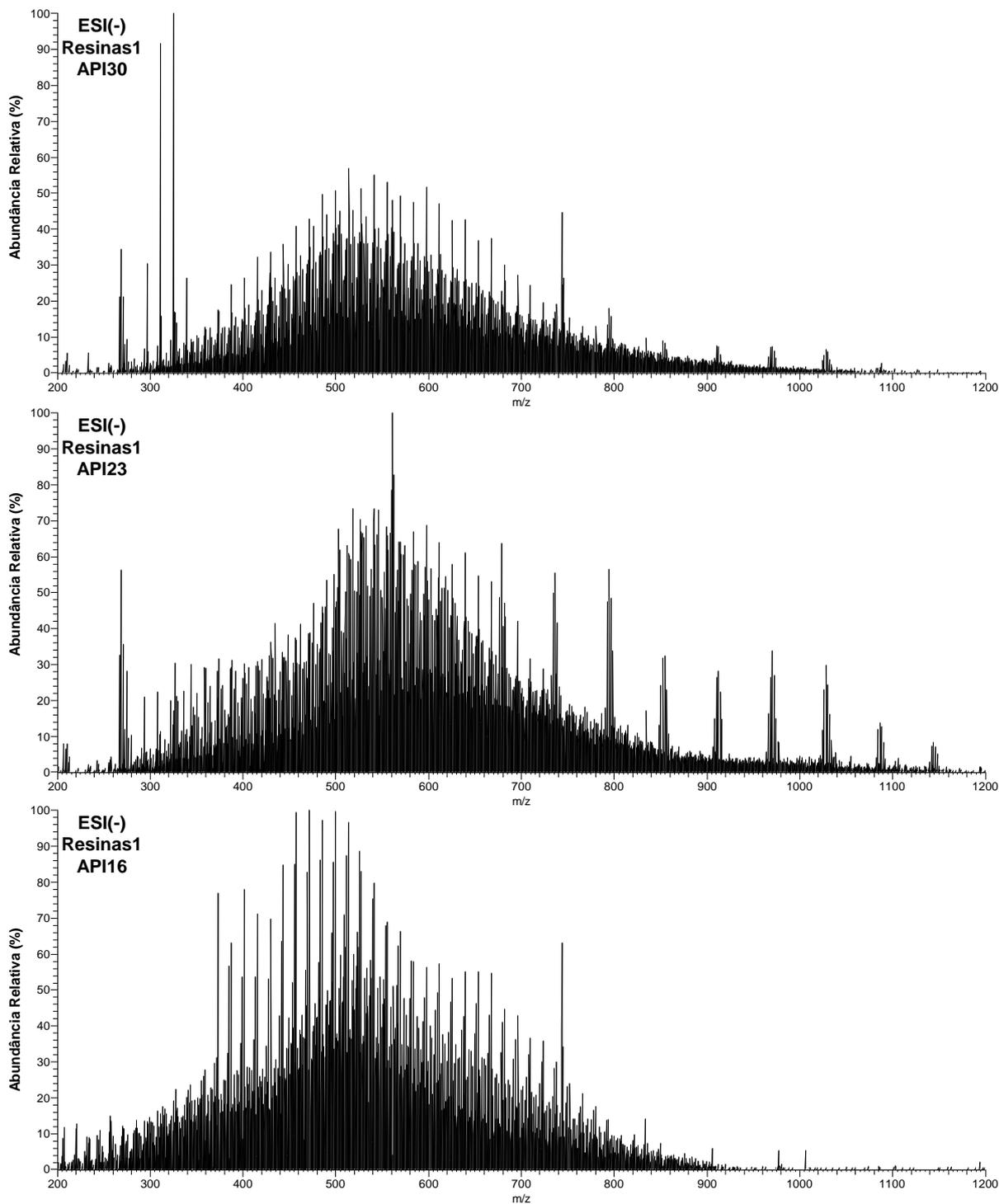


Figura 66: ESI(-) FT-ICR MS das resinas1 provenientes de óleos brutos com diferentes °API.

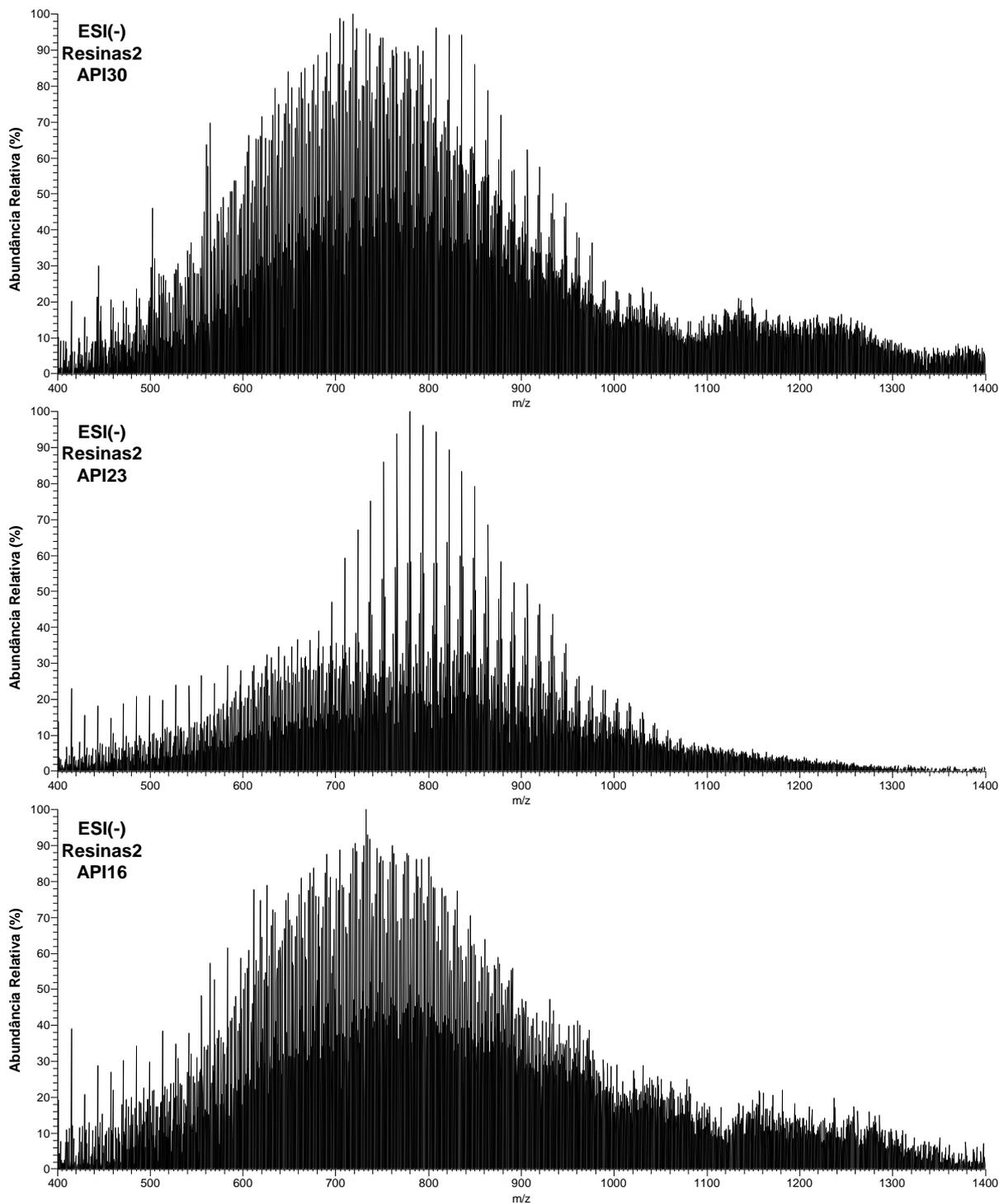


Figura 67: ESI(-) FT-ICR MS das resinas2 provenientes de óleos brutos com diferentes °API.

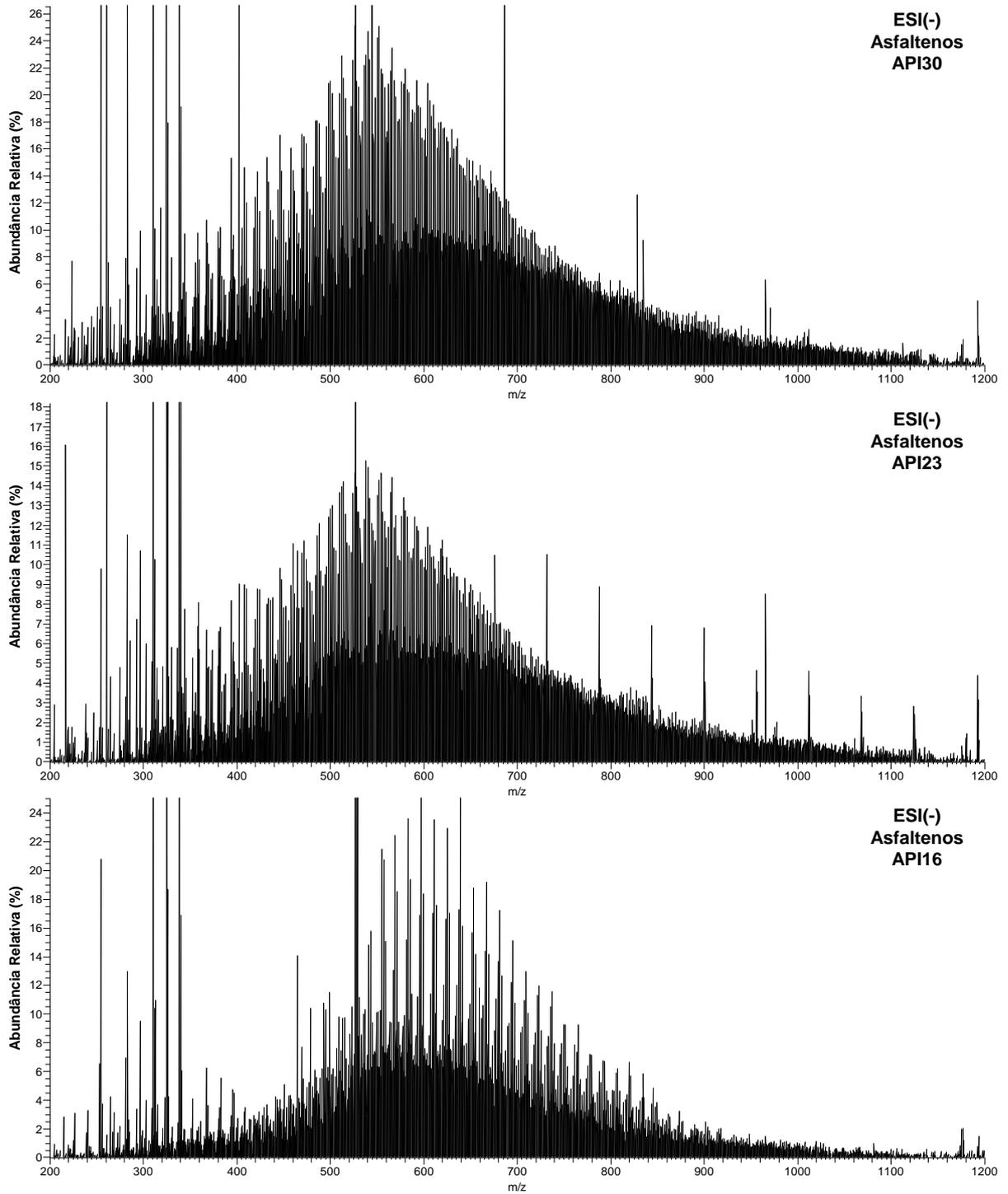


Figura 68: ESI(-) FT-ICR MS dos asfaltenos provenientes de óleos brutos com diferentes °API.

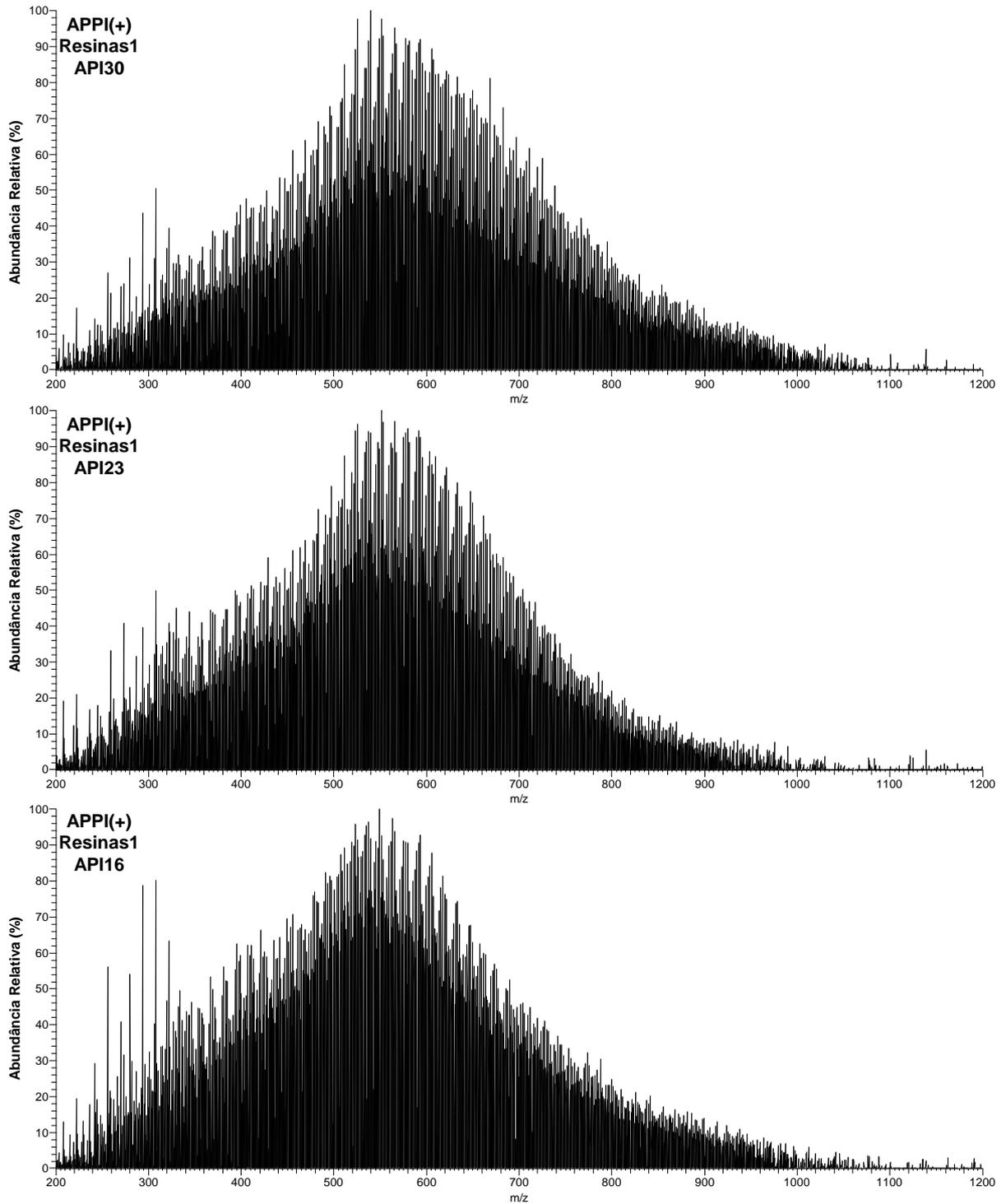


Figura 69: APPI(+) FT-ICR MS das resinas1 provenientes de óleos brutos com diferentes °API.

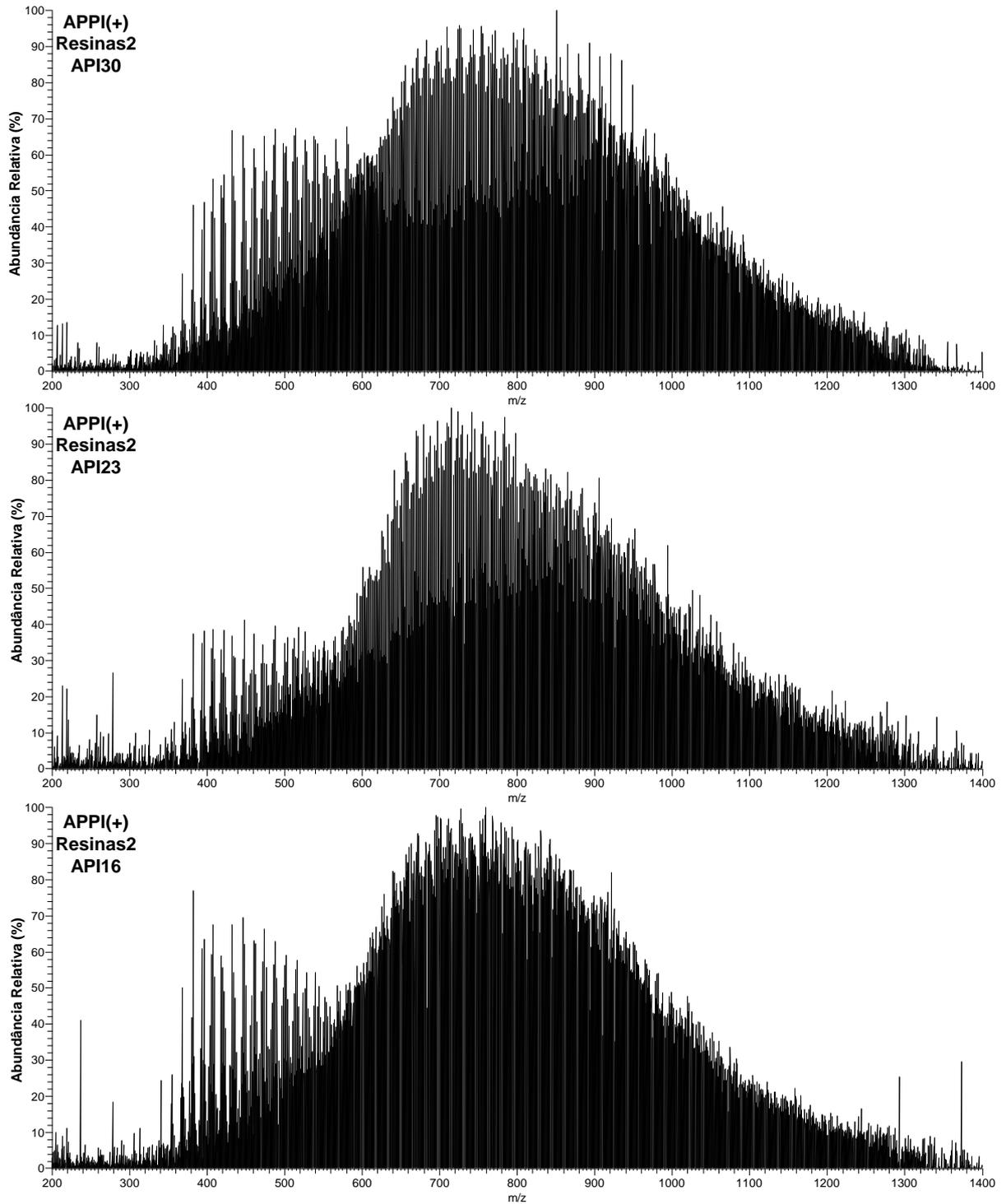


Figura 70: APPI(+) FT-ICR MS das resinas2 provenientes de óleos brutos com diferentes °API.

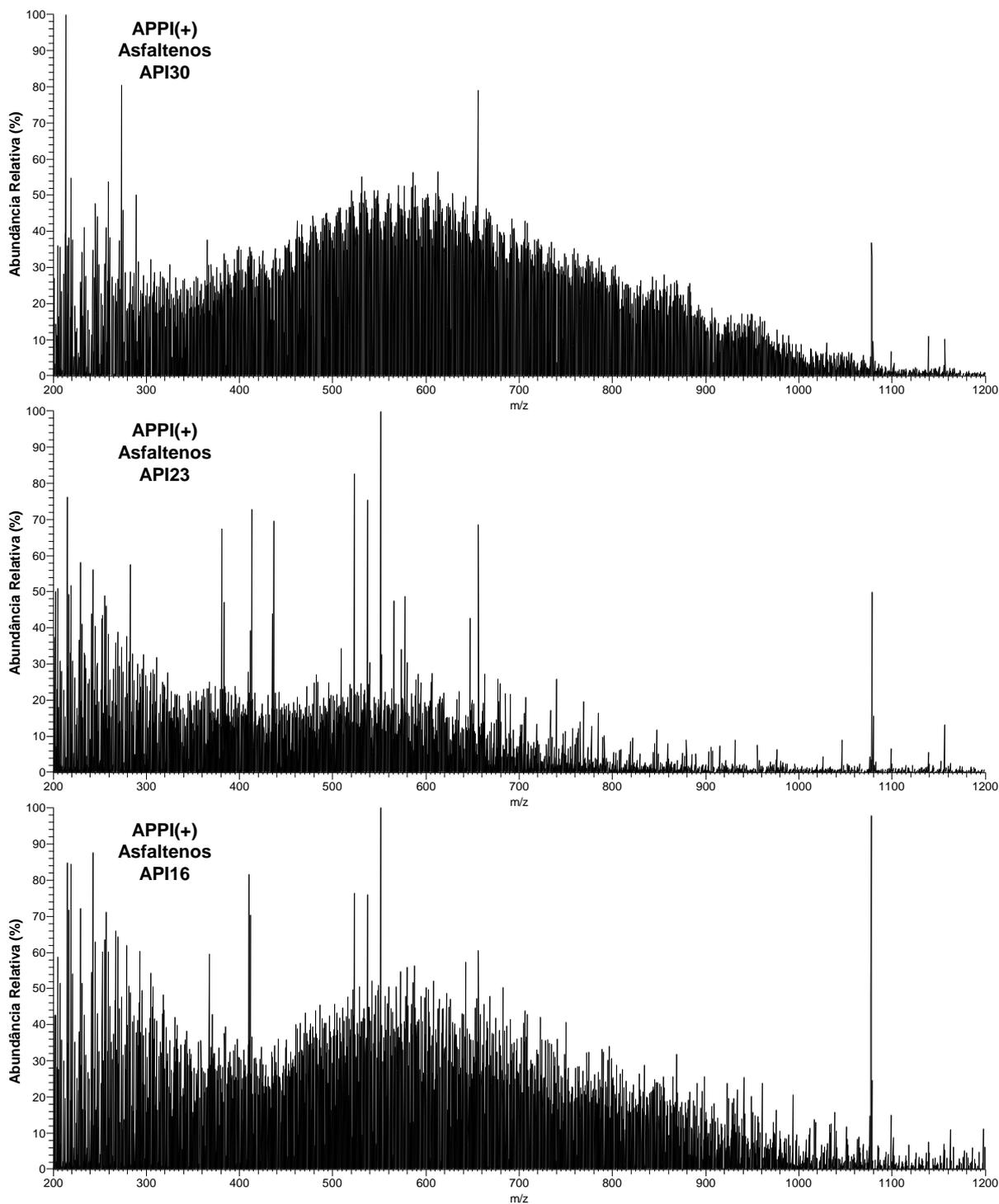


Figura 71: APPI(+) FT-ICR MS dos asfaltenos provenientes de óleos brutos com diferentes °API.