

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

**Análise de Parafinas por APCI-FT-ICR MS: Uma Análise
Rápida e Simples na Identificação de Hidrocarbonetos
Saturados, Cíclicos e Poliaromáticos.**

Lilian Valadares Tose

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2014**

Lilian Valadares Tose

Análise de Parafinas por APCI-FT-ICR MS: Uma Análise Rápida e Simples na Identificação de Hidrocarbonetos Saturados, Cíclicos e Poliaromáticos.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Wanderson Romão

**VITÓRIA
2014**

Análise de Parafinas por APCI-FT-ICR MS: Uma Análise Rápida e Simples na Identificação de Hidrocarbonetos Saturados, Cíclicos e Poliaromáticos.

Lilian Valadares Tose

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

Aprovado em 12/12/2014 por:

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

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

Prof. Dr. Boniek Gontijo Vaz
Universidade Federal de Goiás

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Dezembro de 2014

Aos meus pais Valter Tose e
Maria Laura Valadares Oliveira Tose.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, pela Sua presença em minha vida.

Aos meus pais, Maria Laura e Valter, pelo apoio e carinho, por ser meu alicerce. Obrigada por me sustentarem nos momentos difíceis. A vocês dedico toda minha alegria pelos obstáculos ultrapassados.

A toda minha família, em especial meus avós pelos quais tenho imenso carinho e admiração.

Ao Fábio Batista Sueira, pelo apoio, carinho, paciência, tenho crescido muito ao seu lado.

Ao Professor Wanderson Romão, pela orientação, paciência e pelos conhecimentos transmitidos, e também pela amizade e confiança nesses anos de convivência.

Ao Professor Eustáquio e Professor Boniek por aceitarem participar da banca de dissertação, colaborando para o crescimento desse trabalho.

Ao CENPES pelo fornecimento das amostras e auxílio nos projetos de pesquisa.

Aos amigos de Laboratório de Petroleômica e Forense: Linda, Helô, Thieres, Helber, Letícia, Caline, Jandira, Elizangela, Bruno, Radigya, Fabiano, aos alunos de IC...a todos (somos muitos), sem esquecer a Gabi, a qual devo grande parte do meu conhecimento. A presença de vocês torna a rotina mais prazerosa.

Ao Laboratório de Cromatografia, em especial a Professora Maristela e a Samantha Ribeiro.

Aos funcionários do NCQP, Carlão, Suzy, Carlinha, pessoal da faxina, pela amizade e simpatia.

Ao LabPetro, onde aprendi a trabalhar com petróleo.

A CAPES, pelo auxílio nesse período.

A PPGQUI-UFES, em especial aos professores que colaboraram no meu crescimento.

“Se consegui ver mais longe é porque estava aos ombros de gigantes”
Isaac Newton

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas (bilhões de barris) - 2012.....	18
Figura 2. Proporção de compostos presentes no petróleo	20
Figura 3. Estrutura para compostos sulfurados do petróleo	21
Figura 4. Estruturas para compostos nitrogenados básicos e não básicos	22
Figura 5. Estruturas para compostos oxigenados encontrados no petróleo	22
Figura 6. Estruturas simplificadas de hidrocarbonetos saturados, compostos naftênicos e aromáticos.	23
Figura 7. Composição do petróleo em relação ao ponto de ebulição.....	24
Figura 8. Depósitos de parafinas e asfaltenos.....	25
Figura 9. Esquema geral do espectrômetro de massas	31
Figura 10. Esquema de reações para fonte APCI	32
Figura 11. Esquema da fonte de APCI	33
Figura 12. Movimento ciclotrônico de íons na presença de um campo magnético ..	35
Figura 13. Geometria típica de uma cela de ICR	36
Figura 14. Esquema da orbita dos íons na cela de ICR	36
Figura 15. Esquema do funcionamento de uma cela de ICR	37
Figura 16. Solventes utilizados para preparo das soluções de parafinas	40
Figura 17. Mecanismo de formação dos íons $[M - H]^+$ por APCI(+)-FT-ICR MS utilizando solvente alifático	44
Figura 18. Espectros de APCI(+)-FT-ICR MS para parafina Reduc	44
Figura 19. Espectros de APCI(+)-FT-ICR MS para parafina Poço.	46
Figura 20. Distribuição de classes para Parafina (a) Reduc; (b) Poço	47
Figura 21. Diagrama de distribuição DBE vs intensidade da classe HC[H] para (a) parafina Reduc; (b) parafina Poço	48
Figura 22. Diagrama de DBE vs número de carbono para as classes HC[H], N[H] e O[H] para parafina Reduc	50
Figura 23. Diagrama de DBE vs número de carbono para as classes HC[H], N[H] e O[H] para parafina Poço	51
Figura 24. Espectro de APCI(+)-FT-ICR MS para a parafina poço em função da concentração em isoctano	52

Figura 25. Distribuição de classes para parafina Poço em função de sua concentração em isoctano.....	53
Figura 26. Diagrama de distribuição DBE por intensidade da classe HC[H] para a parafina Poço em função de sua concentração em isoctano	54
Figura 27. Diagrama de DBE vs número de carbono para a parafina poço em função de sua concentração em isoctano.....	55
Figura 28. Microfotografia obtido por um microscópio ótico para soluções de parafina em isoctano a diferentes concentrações	56
Figura 29. Espectro de APCI(+)-FT ICR MS para misturas de parafina poço e seu óleo original desparafinado	57
Figura 30. Espectro de APCI(+)-FT ICR MS para misturas de parafina poço e óleo pesado.....	58
Figura 31. Distribuição de Classes para misturas de parafina poço e seu óleo original desparafinado	59
Figura 32. Distribuição de Classes para misturas de parafina poço e óleo pesado .	60
Figura 33. Diagrama de distribuição de DBE por intensidade da classe HC[H]	61
Figura 34. Diagrama de DBE vs número de carbono para misturas Parafina/óleo condensado.....	63
Figura 35. Diagrama de DBE vs número de carbono para misturas Parafina/óleo pesado.....	65
Figura 36. Cromatograma da amostra Parfina reduc	67
Figura 37. Cromatograma da amostra Parfina poço.....	67
Figura 38. Espectros de APCI(+)-FT-ICR MS para os padrões de parafina: a) Wax; b) Sigma; c) Vetec; d) Reduc; e) Poliwax.....	69
Figura 39. Distribuição de classes para os padrões de parafina	70
Figura 40. Diagrama de distribuição de DBE vs Intensidade para padrões de parafina	71
Figura 41. DBE vs número de carbono para padrões de parafinas.....	72
Figura 42. Cromatograma de padrões de parafinas: a) Wax; b)Sigma;c) Vetec; d) Reduc; e) Poliwax	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise elementar média para um típico óleo cru (wt%)	20
Tabela 2. Classificação do petróleo de acordo com a composição.....	24
Tabela 3. Propriedades do óleo bruto	56

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API – *American Petroleum Institute*

APCI – Ionização Química à Pressão Atmosférica (do inglês *Atmospheric pressure chemical ionization*)

APCI-FT-ICR MS – Espectrometria de massas com ionização química à pressão atmosférica e ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (do inglês *Atmospheric Pressure Chemical Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*)

APPI – Fotoionização à Pressão Atmosférica (do inglês *Atmospheric pressure photoionization*)

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

CG-EM – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (do inglês *gas chromatography mass spectrometry*)

DBE – Equivalente dupla ligação

DQUI – Departamento de Química

ESI – Ionização por Eletrospray (do inglês *electrospray ionization*)

FPSO – Plataforma que produz, processa, armazena e escoar petróleo.

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

HTGC – Cromatografia gasosa de alta temperatura (do inglês *High Temperature Gas Chromatography*)

ICR – Ressonância ciclotrônica de íons (do inglês *ion cyclotron resonance*)

IT – Aprisionamento de íons (Ion Trap)

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

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

MS – Espectrometria de Massas (do inglês *Mass Spectrometry*)

m/z – Razão massa-sobre-carga

NAT – Número de acidez total

PETROBRAS – Petróleo Brasileiro S.A.

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

PPM – Partes por milhão

RF – Radiofrequência

TIAC – Temperatura de início de aparecimento de cristais

TOF – Tempo de voo (*time-of-flight*)

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

LISTA DE SÍMBOLOS

atm – Pressão atmosférica

B – Campo magnético

cm – Centímetros

d – Densidade

F – Força eletromagnética

F' – Força referente ao movimento circular uniforme

g – Grama

h – Horas

m – Massa

Da – Dalton

mg – Miligrama

mL – Mililitros

q – Carga

r – Raio

v – Velocidade

V – Volts

ω – Velocidade angular

ω_c – Frequência ciclotrônica

RESUMO

A análise de hidrocarbonetos por técnicas de ionização a pressão atmosférica ou ambiente continua a ser um desafio na espectrometria de massas. Normalmente, a ionização ocorre através de mecanismos de protonação e desprotonação. Para isso, as moléculas de interesse devem apresentar um grupo básico ou ácido que proporcionem a geração de íons $[M+H]^+$ ou $[M-H]^-$. Para superar essa limitação, um método analítico simples, fácil, rápido e poderoso foi desenvolvido com sucesso, adaptado a partir da literatura, para ionizar saturado e insaturado, linear, ramificado, e hidrocarbonetos cíclicos, bem como hidrocarbonetos poliaromáticos e heteroaromáticos presentes em frações de hidrocarbonetos e de misturas de parafina/petróleo bruto utilizando ionização química à pressão atmosférica (APCI), favorecido pela utilização de solventes alifáticos de cadeia curta em um espectrômetro de massas FT-ICR. Entre os reagentes alifáticos estudados, isoctano proporcionou os melhores resultados quando comparado com outros solventes. Além disso, foram estudados outros interferentes do processo de ionização, como concentração da solução injetada e misturas parafina/óleo, que influenciavam desde o perfil dos espectros até as principais classes de compostos identificados. O método torna possível a ionização de hidrocarbonetos pela produção de íons $[M - H]^+$ sem ocorrência de fragmentação.

Palavras-chave: Espectrometria de massa FT-ICR, APCI, hidrocarbonetos, parafinas.

ABSTRACT

The analysis of hydrocarbon using atmospheric or ambient ionization techniques still remains a challenge in mass spectrometry. Traditionally, the ionization occurs via protonation or deprotonation. The molecules of interest must have a basic or acidic group to generate $[M + H]^+$ or $[M - H]^-$ ions. To overcome such limitation, it is proposed a simple, easy, fast and powerful analytical methodology to ionize saturated (linear and branched), unsaturated, and cyclic hydrocarbons as well as polyaromatic and heteroaromatic hydrocarbons by atmospheric pressure chemical ionization (APCI) using small hydrocarbons as reagents in a FT-ICR mass spectrometer. These molecules may be present in hydrocarbon fraction samples and paraffin/crude oil blends. Among the APCI hydrocarbon reagents studied, isooctane provided the best results when compared to pentane, hexane, cyclohexane and heptane. The method renders the ionization of hydrocarbons to yield $[M - H]^+$ ions with no associated fragmentation using nitrogen as sheath gas.

Key-words: FT-ICR mass spectrometry, APCI, hydrocarbon, paraffin

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1 Histórico	17
1.2 Petróleo	20
1.2.1 <i>Compostos Polares</i>	21
1.2.2 <i>Hidrocarbonetos</i>	22
1.3 Parafinas	25
1.3.1 <i>Origem e Deposição</i>	25
1.3.2 <i>Caracterização das Parafinas</i>	26
1.4 Petroleômica	29
1.5 Espectrometria de Massas	30
1.6 Método de Ionização	31
1.6.1 <i>Ionização Química a Pressão Atmosférica (APCI)</i>	31
1.7 Espectrômetros de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons com Transformada de Fourier	33
1.7.1 <i>Princípios Gerais</i>	34
1.7.2 <i>Cela de ICR</i>	35
2. OBJETIVOS	38
2.1 Objetivos Gerais	38
2.2 Objetivos Específicos	38
3. METODOLOGIA	39
3.1 Reagentes	39
3.2 Amostras	39
3.3 APCI(+)-FT-ICR MS	40
3.4 Dopagem das amostras	41
3.5 Análise dos dados	41
3.6 Cromatografia Gasosa de Alta Temperatura (HTGC)	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Otimização dos parâmetros e condições de análise	43
4.1.1 <i>Otimização do solvente</i>	43
4.1.2 <i>Otimização da concentração</i>	52
4.2 Dopagem das amostras	56
4.3 HTGC	66
4.4 APCI(+)-FT-ICR MS versus HTGC	68

5. CONCLUSÃO	75
6. REFERÊNCIAS.....	76

1. INTRODUÇÃO

1.1 Histórico

O termo petróleo deriva do latim *petroleum*, que significa "óleo de pedra", no qual suas características, cor, odor, propriedades químicas, variam consideravelmente de acordo com a origem do óleo.¹

Registros históricos apontam a participação do petróleo na vida do homem desde os tempos bíblicos, sendo amplamente utilizado pelos egípcios para pavimentação de estradas, embalsamar mortos e na construção de pirâmides. Já os índios pré-colombianos utilizavam o petróleo para decorar e impermeabilizar potes de cerâmica.² Nesse período, o petróleo era retirado por exsudações naturais em todos continentes.²

A exploração comercial do produto iniciou em 1859 nos Estados Unidos, devido à descoberta do Cel. Drake, em Tittusville, Pensilvânia, iniciando a exploração de poços com um sistema de percussão movido a vapor, chegando a produzir 2 m³/dia. Após a descoberta da destilação do petróleo, produtos como óleo de baleia, foram substituídos por combustíveis mais baratos.²

Com a invenção dos motores, derivados como a gasolina e o diesel, frações antes desprezadas, tornaram-se lucrativos na cadeia exploratória do petróleo.

Com a evolução dos métodos extração do petróleo, perfuração rotativa e, posteriormente, perfuração pelo método de percussão, tornou-se possível atingir poços com mais de 10.000 metros de profundidade.²

Até os anos de 1950, os Estados Unidos dominavam mais da metade de toda a produção mundial de petróleo, seguido da Venezuela, México, Rússia, Irã e Iraque. Ainda nessa década, intensificou-se as incursões no mar com surgimento de novas técnicas exploratórias.²

Os anos 70 foram marcados por elevações do preço do petróleo e por grandes descobertas na América do Sul, Ásia e Europa Oriental. Nessa mesma década, os Estados Unidos investem em pesquisas na área de geoquímica, aprimoramento de métodos para melhor entendimento das áreas de formação e migração do petróleo.²

Nos anos 80 e 90, ocorre a redução dos custos de exploração e de produção devido aos avanços tecnológicos, iniciando um novo ciclo econômico na indústria petrolífera.^{1,2}

Em 2012, as reservas de petróleo atingiram 1,7 trilhões de barris no mundo, um aumento de 0,9% em relação a 2011, destacando o Oriente Médio, região com maior parte das reservas mundiais, com 48,4% do total mundial. O Brasil apresentou um volume de 15,3 bilhões de barris, representando 1,8%, ocupando a 14ª posição do ranking mundial de reservas de petróleo.³

A **Figura 1** mostra a distribuição de reservas de petróleo, segundo as regiões geográficas, pelo Anuário Estatístico Brasileiro de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis de 2013.

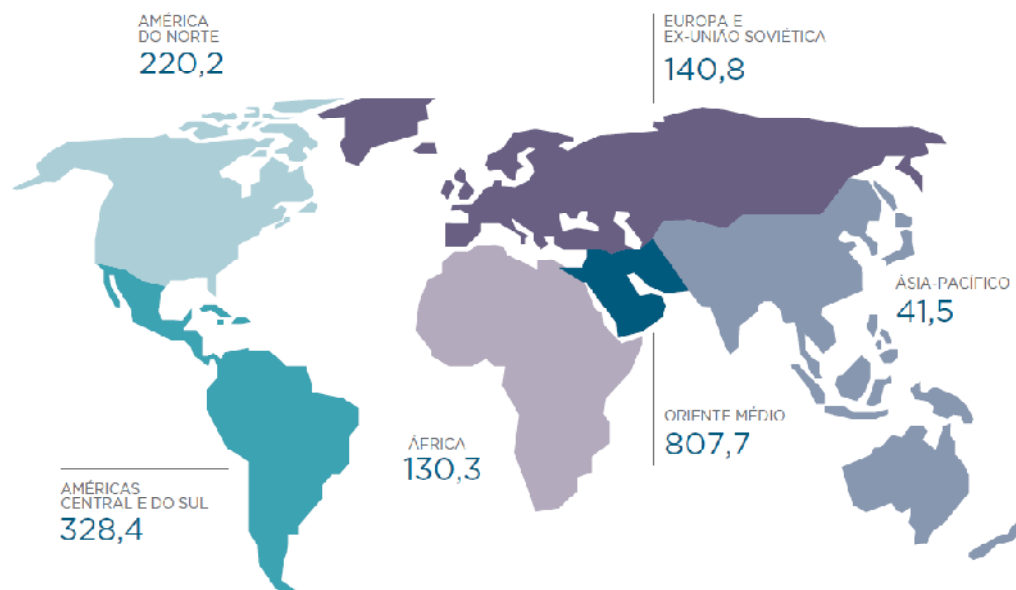


Figura 1. Reservas provadas de petróleo, segundo regiões geográficas (bilhões de barris) - 2012.³

No Brasil, a utilização do petróleo é relatada desde tempos do regime imperial. Contudo, a exploração iniciou-se com o Decreto de nº 2266, em 1891, no qual o Marquês de Olinda cedeu a José Barros de Pimentel o direito de extrair betume nas margens do rio Marau, na Bahia. Contudo, o primeiro poço no Brasil foi perfurado em 1897, no município de Bofete, São Paulo, com apenas 488 metros de profundidade.^{4,5}

Nas primeiras décadas do século XX, relatos informam que em Lobato, bairro suburbano de Salvador, utilizava-se uma "lama preta" como combustível para lamparinas. Contudo, a presença de petróleo somente foi comprovada em 1932, quando o presidente Getúlio Vargas recebeu um laudo técnico que comprovava, através de experimentos, a existência de petróleo nessa localidade. Somente em 1939, o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), obteve êxito na perfuração do poço em Lobato, Bahia. ^{4,5}

Em 1953, é instituído o monopólio estatal do petróleo brasileiro com a criação da Petrobrás no governo de Getúlio Vargas. Devido ao investimento em pesquisas e avanços tecnológicos, a Petrobrás descobriu petróleo em vários estados, havendo um crescimento na produção, antes 750 m³/dia, para mais de 182000 m³/dia no final da década de 90. ^{4,5}

Em 2012, o Brasil permaneceu na 13^a colocação no ranking mundial dos produtores de petróleo, após decréscimo de 2% no volume de óleo produzido, atingindo 2,1 milhões de barris/dia, sendo que nos últimos 10 anos, desde 2010, o crescimento médio anual da produção brasileira era de 4,2%. ³

No estado do Espírito Santo, iniciaram-se as pesquisas petrolíferas em 1957, em São Mateus, onde somente em 1967 ocorreu a primeira descoberta de petróleo no solo espírito santense. Com as descobertas realizadas no Estado, tornando-se a segunda maior província petrolífera do país, correspondendo a 15% da produção nacional, apresentando campos petrolíferos tanto em terra quanto em mar. Em 2012, o Estado atingiu a produção de 360 mil barris de petróleo por dia. ⁶

Em 2010, iniciou-se produção comercial na camada do pré-sal no Espírito Santo, campo Cachalote. Em 2012, na cidade de Anchieta ocorreu o lançamento da produção no pré-sal do FPSO, no Parque das Baleias, com capacidade de até 100 mil barris de petróleo e 3,5 milhões de m³ de gás.

Até final de 2015, o estado deverá alcançar uma produção de cerca de 500 mil barris de petróleo por dia. ⁶

1.2 Petróleo

O petróleo é um óleo mineral formado por uma mistura complexa de compostos orgânicos, sendo classificado em quatro grupos: hidrocarbonetos saturados (acíclicos ou parafinas, cíclicos ou naftênicos), hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos.⁷

Em geral, o petróleo é composto essencialmente por carbono e hidrogênio, que somam mais que 90%, além de menores teores de compostos orgânicos nitrogenados, sulfurados, oxigenados, nitrogênio e traços de outros elementos (ex: complexos organometálicos contendo níquel e vanádio). No geral, todos os elementos possuem quantidades semelhantes dos elementos que os compõe.⁷

Tabela 1. Análise elementar média para um típico óleo cru (wt %)

Carbono	80 - 90 %
Hidrogênio	10 - 15 %
Enxofre	~ 5 %
Oxigênio	~ 4 %
Nitrogênio	~ 2%

A composição do petróleo pode ser dividida em hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos, ou classificado em termos da proporção de hidrocarbonetos, aromáticos e compostos polares.⁷

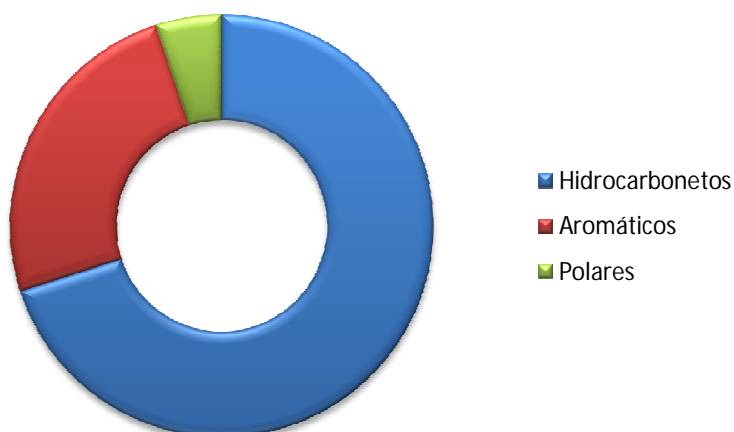


Figura 2. Proporção de compostos presentes no petróleo⁷

1.2.1 Compostos Polares

O petróleo apresenta compostos que possuem heteroátomos, como enxofre, oxigênio e nitrogênio, sendo relacionados a compostos polares que são geralmente encontrados em frações com alto ponto de ebulição, asfáltica, aromática e em resinas.⁸

Os compostos sulfurados estão presentes no petróleo na faixa de 0,05 a 5%, sendo divididos em cinco grandes classes: tióis, sulfetos, dissulfetos, sulfóxidos e tiofenos, podendo ocorrer combinações com outros heteroátomos como N ou O.

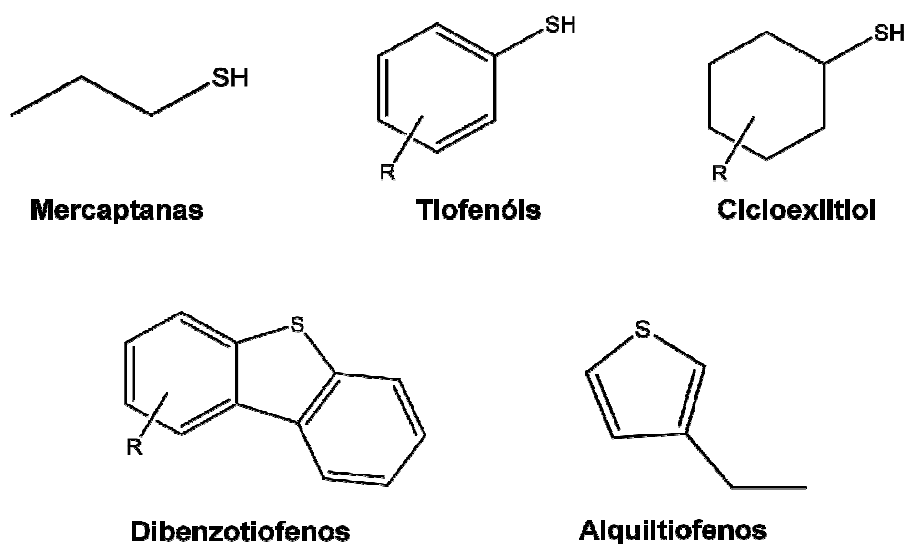


Figura 3. Estrutura para compostos sulfurados do petróleo.⁸

Os compostos nitrogenados estão presentes no petróleo em pequenas quantidades, de 0,01 a 0,8%, sendo a maior proporção encontrada em frações com maior ponto de ebulição (> 345°C), além de combinações com outros heteroátomos.¹

O petróleo apresenta uma grande variedade de compostos nitrogenados que são classificados em básicos e não-básicos. Os compostos básicos são representados por alguns compostos como: piridina, alguns pirróis, azo (bases médias), aminas primárias (bases fortes), N-alkil-indóis e alquil-aril-aminas (bases fracas). Os compostos não-básicos são representados pelos: indóis, carbazóis, porfirinas, pirróis e a maior parte das amidas.⁸

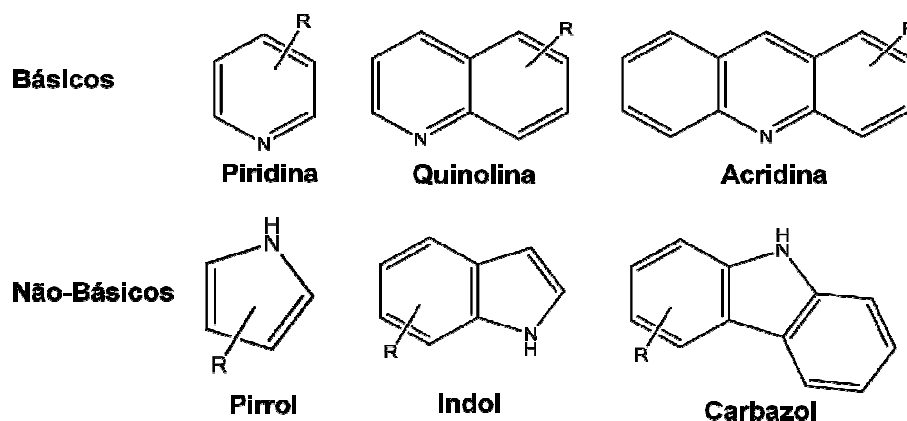


Figura 4. Estruturas para compostos nitrogenados básicos e não básicos⁸

Em relação aos compostos oxigenados, o petróleo apresenta quantidades de 0,1 a 2% e são encontrados, principalmente, como ácidos carboxílicos e fenóis. Estes compostos são responsáveis pela acidez (ácidos naftênico), coloração, odor (fenóis), além da formação de emulsões, depósitos e da corrosividade das frações do petróleo.¹

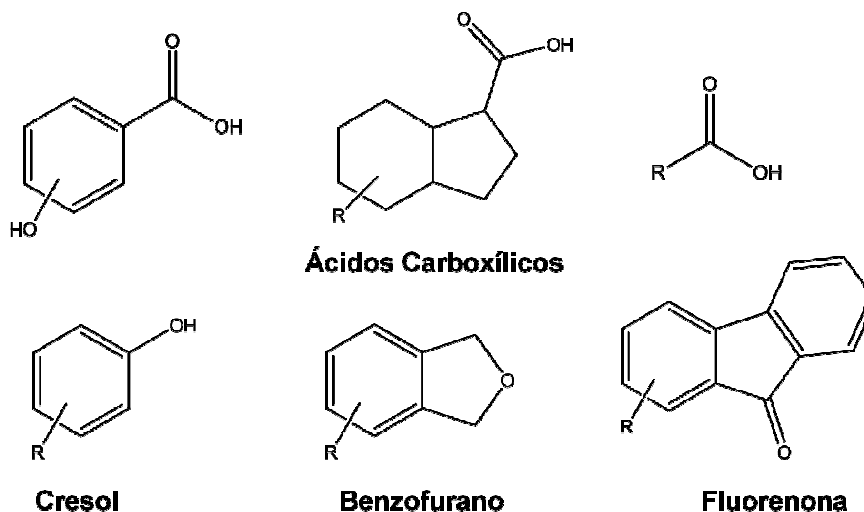


Figura 5. Estruturas para compostos oxigenados encontrados no petróleo.⁸

1.2.2 Hidrocarbonetos

Os hidrocarbonetos são compostos formados por carbono e hidrogênio, e, pela estrutura molecular, são classificados em parafínicos, naftênicos e aromáticos.

As parafinas são hidrocarbonetos saturados com fórmula geral C_nH_{2n+2} . Apresentam desde compostos simples, com poucas unidades de carbono, a

moléculas complexas, com até 70 átomos de carbonos, ligados somente por ligações simples com estruturas ramificadas (iso-parafinas) ou lineares (n-parafinas). A proporção das parafinas está de acordo com as características do óleo, como os parafínicos que apresentam cerca de 75% de parafinas e até 10% de resinas e asfaltenos.⁹

Os naftênicos são formados por hidrocarbonetos saturados e cíclicos, com um ou mais anéis combinados de cinco ou seis átomos de carbono, e apresentam como fórmula geral C_nH_{2n} .⁹

Já os aromáticos são hidrocarbonetos compostos por um ou mais anéis aromáticos, fundidos ou ligados.⁷ Apresentam como fórmula geral C_nH_n . Os compostos aromáticos podem formar condensados polinucleares ligados por cadeias saturadas, conhecidos como asfaltenos.

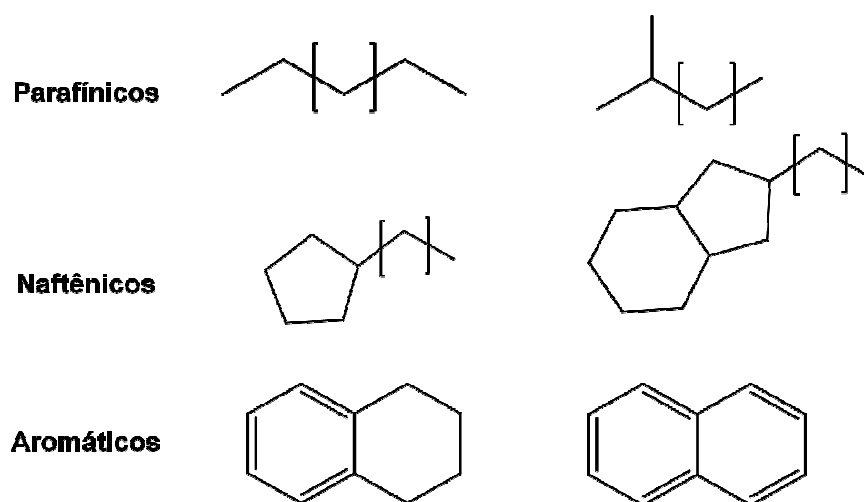


Figura 6. Estruturas simplificadas de hidrocarbonetos saturados, compostos naftênicos e aromáticos.⁷

É importante ressaltar que o comportamento do petróleo varia de acordo com a porcentagem destes constituintes, como é possível observar na **Figura 7**, na qual verificamos que a proporção dos hidrocarbonetos parafínicos decresce com o aumento da massa molecular ou do ponto de ebulição.⁸

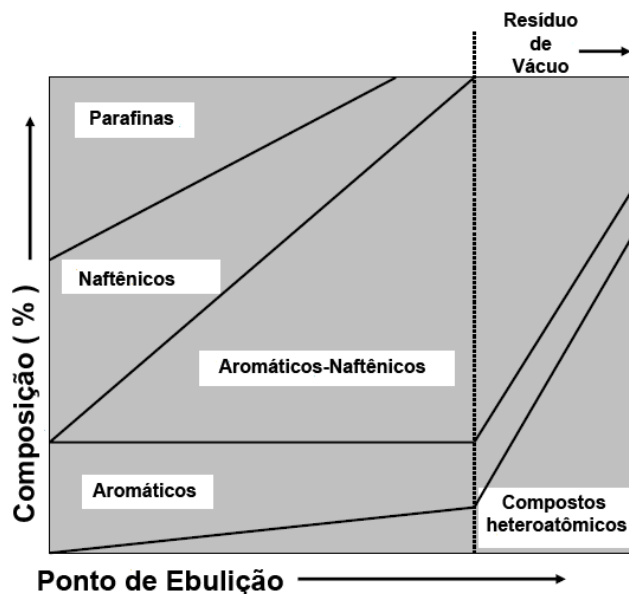


Figura 7. Composição do petróleo em relação ao ponto de ebulição.¹

Segundo Tissot e Welte, a classificação dos diversos tipos de petróleo é baseada em função dos teores dessas classes de hidrocarbonetos presentes no óleo.

Tabela 2. Classificação do petróleo de acordo com a composição¹

Tipo de Petróleo	Distribuição dos compostos	
Parafínicos		$P > N$ e $P > 40\%$
Parafínicos-naftênicos	$S > 50\%$	$P \leq 40\%$ e $N \leq 40\%$
Naftênicos	$AA < 50\%$	$N > P$ e $N > 40\%$
Aromáticos intermediários		$P > 10\%$
Aromáticos asfálticos	$S \leq 50\%$	$P \leq 10\%$ e $N \leq 25\%$
Aromáticos naftênicos	$AA \geq 50\%$	$P \leq 10\%$ e $N \geq 25\%$

* S = saturados; P = parafinas; N = naftênicos; AA = aromáticos + resinas + asfaltenos

1.3 Parafinas

1.3.1 Origem e Deposição

A formação de materiais sólidos é um problema enfrentado pelas indústrias petrolíferas durante a produção, transporte e estocagem de fluídos. Em geral, esses problemas são causados pelas parafinas e os asfaltenos, componentes presentes no óleo cru, que podem precipitar como sólidos durante a extração e refino do óleo, ou até mesmo no poço.¹⁰



Figura 8. Depósitos de parafinas e asfaltenos.

De maneira geral, as parafinas são encontradas solubilizadas na fase líquida do óleo em estado de equilíbrio. As parafinas são removidas da fração oleosa por extração com auxílio de solventes em baixas temperaturas, na qual toda a fração é solubilizada, exceto as parafinas, que permanecem em fase sólida. Devido à baixa viscosidade no meio, em função da grande quantidade de solvente presente, é possível realizar uma filtração, separando as n-parafinas. O solvente utilizado, atualmente, é a metil-isobutil-cetona (MIBC), sendo que, em processos industriais, já foram usados a mistura de metil-etil-cetona (MEC) e tolueno, e, mais remotamente, o propano líquido. O MIBC apresenta vantagens significativas em relação aos demais solventes, sendo por isso empregada atualmente. A desparafinação é a mais cara das unidades de conjunto de lubrificantes, em função, principalmente, do grande número de equipamentos empregados no processo.¹¹

De maneira geral, a precipitação das parafinas irá ocorrer quando o escoamento do petróleo for realizado a uma temperatura igual ou inferior à temperatura de início de aparecimento de cristais da parafina (TIAC). O

conhecimento da TIAC é fundamental para o emprego de metodologias de prevenção ou remoção de depósitos orgânicos.¹²

No processo de extração, o óleo escoar em uma tubulação imersa em um meio externo que, geralmente, apresenta temperatura mais baixa em relação ao reservatório. O resfriamento do óleo induz a precipitação das parafinas, gerando o entupimento das tubulações devido formação de depósitos, problema recorrente na indústria petrolífera. Esse fato torna-se comum em produções marítimas, na qual o óleo sofre variações de temperatura ao longo do processo de extração levando a formação de parafinas sólidas.¹³

De acordo com Gentili *et al*, 2004, a precipitação das parafinas ocorre por mecanismos termodinâmicos, pelo qual a precipitação ocorre devido a perturbação do equilíbrio do óleo. Além disso, a estrutura molecular das parafinas influencia diretamente na precipitação, visto que cadeias lineares e com alto peso molecular são responsáveis pelo início da formação de aglomerados.¹⁰

Portanto, foram desenvolvidas técnicas de prevenção ou remoção de depósitos orgânicos, sendo utilizada desde métodos mecânicos a injeção de inibidores químicos.¹²

O emprego de "PIG" ou raspadores é um método de remoção mecânica mais utilizado e consiste em passar pela tubulação um aparelho, de alta resistência, que possui pás rotativas para remover depósitos. Contudo, esse é um processo demorado, caro e que necessita de pausa na produção.¹⁰ Outro método é a injeção de solventes aromáticos puros ou em misturas para solubilizar o depósito de parafinas. Existem ainda métodos de isolamento térmico das linhas de produção, minimizando as perdas de calor para o meio.¹²

1.3.2 Caracterização das Parafinas

As parafinas são constituídas principalmente por uma mistura de hidrocarbonetos saturados de alta massa molar, organizados em cadeias abertas, normais ou ramificadas, com apenas ligações simples. Após o refino, possuem cor branca e excelente estabilidade química.

Devido aos problemas de formação de depósitos sólidos, incrustações nas paredes internas dos dutos e equipamentos empregados no transporte de petróleo em ambientes frios, tornou-se importante o estudo das parafinas e suas misturas.

Os hidrocarbonetos derivados de petróleo, *n*-parafinas, *iso*-parafinas e cicloparafinas, apresentam grande número de carbonos, C₁₁-C₁₀₀. A caracterização dessa importante classe de compostos possibilita a otimização do processo de refino dessa matéria-prima. No entanto, devido às dificuldades analíticas pouco é conhecido sobre esses compostos. As técnicas de cromatografia gasosa (CG) e espectrometria de massas têm sido empregadas com sucesso para caracterização desta complexa fração de destilados do petróleo.¹⁷

De maneira geral, a técnica de cromatografia gasosa é limitada para caracterização de hidrocarbonetos saturados de alta massa molar, maior do que 50 átomos de carbono, identificação de cicloparafinas com mais de seis anéis e para determinar a distribuição de alcanos ramificados.¹⁷

Técnicas analíticas avançadas, como a cromatografia gasosa multi-dimensional e a espectrometria de massas de alta resolução, estão sendo utilizadas para analisar as frações pesadas do petróleo.²⁰

Trabalhos exploratórios utilizando a técnica de HTGC (Cromatografia Gasosa de Alta Temperatura, do inglês *High Temperature Gas Chromatography*) observou a ocorrência de hidrocarbonetos até C₇₅ em betumes e petróleos brutos. Além disso, a técnica de HTGC assumiu importantes aplicações na indústria do petróleo, como na destilação simulada, análise de biomarcadores de alta massa molecular e na classificação de petróleos. O método de destilação simulada por HTGC possibilitou a aquisição dos pontos de ebulição de vários óleos brutos, destilados e resíduos.²¹

Contudo, a espectrometria de massas de ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS), apresenta-se como única técnica capaz de analisar totalmente moléculas de alta complexidade em frações pesadas de petróleo.¹⁷

Com o surgimento da FT-ICR MS tornou-se possível à obtenção de espectros com altíssima resolução em poucos segundos. Nesta técnica, os íons são mantidos em uma célula sob um potencial elétrico de captura e um campo magnético intenso. No interior da célula, cada íon orbita em uma direção perpendicular à do campo magnético, com uma frequência proporcional ao *m/z* do íon.

Em 2012, Zhou *et al* desenvolveram uma nova técnica para a caracterização de hidrocarbonetos. Nessa metodologia, alcanos lineares foram seletivamente oxidados para cetonas por oxidação catalisada rutênio (RICO - *ruthenium ion catalyzed oxidation*). De maneira análoga, os alcanos ramificados e cíclicos foram oxidados a álcoois e cetonas. As cetonas foram então reduzidos a alcoóis por hidreto de alumínio e lítio (LiAlH_4). Os monoalcoois foram caracterizados por ESI-FT-ICR MS no modo negativo de ionização para identificação de iso-parafinas, parafinas acíclicas e parafinas cíclicas. Os resultados mostraram que as moléculas saturadas do resíduo de vácuo continham até 11 anéis cíclicos, e o número máximo de carbono foi de até 92. Além disso, os resultados de ESI(-)-FT-ICR MS estavam de acordo as análises por GC-TOF MS.¹⁷

Um outro método analítico foi desenvolvido por Lorente *et al* para a identificação alcanos usando a espectrometria de massas por ionização/dessorção por laser assistida por matriz, do inglês *matrix-assisted laser desorption/ionisation mass spectrometry* (MALDI-MS), com AgNO_3 baseado na formação de um aduto de uréia e na cromatografia em camada delgada ou em papel. Os MALDI-MS das amostras Polymax foram identificadas os n-alcanos como íons $[\text{alcano}+\text{Ag}]^+$, isto é, a sua massa combinada com o aduto de prata. Os sinais alcançaram uma região de m/z 500 a 1800, respectivamente, onde foram observados os grupos de picos com as diferenças de massa de 28 Da, correspondendo a unidade $[-\text{CH}_2\text{CH}_2-]$. Esta região de valores de m/z correspondem aos conjuntos de alcanos com número de carbonos que variam de C26-C48, C34-C72 e C40-C110. No entanto, observou-se sinais de alta intensidade não identificados na região de massa baixa ($m/z < 400$), sendo provável que tenham surgido a partir de interações entre a sílica e a matriz de AgNO_3 . O método também foi aplicado para uma fração alcano, isolada de uma amostra de óleo bruto pela adução com padrão de uréia.

Neste trabalho, um método analítico simples, fácil, rápido e poderoso foi adaptado a partir da literatura para ionização de compostos saturados, insaturados, lineares, ramificados e hidrocarbonetos cíclicos, bem como hidrocarbonetos poliaromáticos e heteroaromáticos presentes na fração parafínica e em misturas parafina/petróleo bruto, utilizando ionização química à pressão atmosférica (APCI) favorecido por hidrocarbonetos pequenos como reagentes em um espectrômetro de massa de altíssima resolução (FT-ICR).²⁴

1.4 Petroleômica

A petroleômica é uma ciência utilizada para o estudo aprofundado de todos os componentes presentes no petróleo, investigando a forma como estes interferem nas propriedades e a reatividade de um óleo específico. A partir da predição das propriedades e do comportamento de um petróleo, proporciona-se maior eficiência e redução de custos desde a exploração até o refino.²²

Existem várias técnicas analíticas que possibilitam a realização de análises dos constituintes do petróleo, como a cromatografia gasosa uni ou bidimensional acoplada à espectrometria de massas (CG-EM e CG/CG-EM), espectrometria de massas de alta resolução, e cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas, sendo técnicas eficazes para caracterização dos hidrocarbonetos saturados.³³

Desde meados de 1950, era utilizado a espectrometria de massas para análise de petróleo com ionização por elétrons. Contudo, com a evolução da técnica, tornou-se possível a determinação da composição de espécies mais escassas, como os compostos polares (NSO) ou sobre a composição de petróleos pesados.³⁴ A maioria das caracterizações são realizadas pela ionização por eletrospray (ESI), devido a grande eficiência para produzir íons pela adição de um ácido fraco ou uma base fraca.³³

Com o surgimento da técnica de espectrometria de massas de ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS), tornou-se possível a identificação de cada componente em uma matriz complexa, visto a elevada resolução da técnica.

A técnica de ESI FT-ICR MS concretizou o surgimento do termo petroleômica, possibilitando a construção de perfis (*fingerprints*) de diferentes petróleos pela análise dos milhares de compostos polares.³⁵

Na literatura também existem trabalhos utilizando FT-ICR MS com APCI e APPI para caracterização de compostos apolares. Inicialmente, o espectrômetro de massas fornece o espectro de massas, pela distribuição m/z , em um perfil Gaussiano. Os resultados obtidos descrevem as amostras por classes encontradas, atribuídas com erro menor que 1 ppm.³⁵

Para uma melhor visualização dos dados, visto que são milhares de compostos identificados, são construídos diagramas retratando o DBE *versus* número de carbono, histogramas com relação às classes de compostos e de DBE *versus* intensidade. Portanto, essas ferramentas tem sido úteis para representar a porcentagem relativa das classes e dos tipos de compostos ionizados por cada fonte, ilustrando a distribuição de compostos em uma amostra de petróleo.¹⁹

1.5 Espectrometria de Massas

A espectrometria de massas (*Mass Spectrometry - MS*) é uma técnica analítica que ioniza e separa moléculas ou átomos pela medida da relação massa/carga (m/z) de seus íons. Destaca-se como uma ferramenta analítica importante devido a sua sensibilidade, velocidade de análise, limite de detecção e diversidade de aplicação. Além disso, a espectrometria de massas é capaz determinar a composição elementar, estrutura molecular, concentração qualitativa e/ou quantitativa, e o padrão isotópico em amostras de alta complexidade.³⁶

Nas análises por MS somente espécies ionizáveis são analisadas, formando íons com carregados ou multicarregados. Inicialmente, os íons são gerados por um sistema de ionização ou uma fonte de íons. Com o desenvolvimento e difusão da técnica, várias formas de ionização, juntamente com os analisadores de massas, foram criadas para ampliar a aplicabilidade da MS.³⁷

Em geral, os espectrômetros de massas são constituídos por um sistema de introdução de amostra, uma fonte de ionização, um analisador de massas e um detector, mantidos sob alto vácuo para minimizar possíveis colisões entre os íons gerados com moléculas neutras presentes a 1 atm. O detector é responsável por contabilizar os íons e transforma o sinal em corrente elétrica, posteriormente convertido em função da razão m/z .³⁷

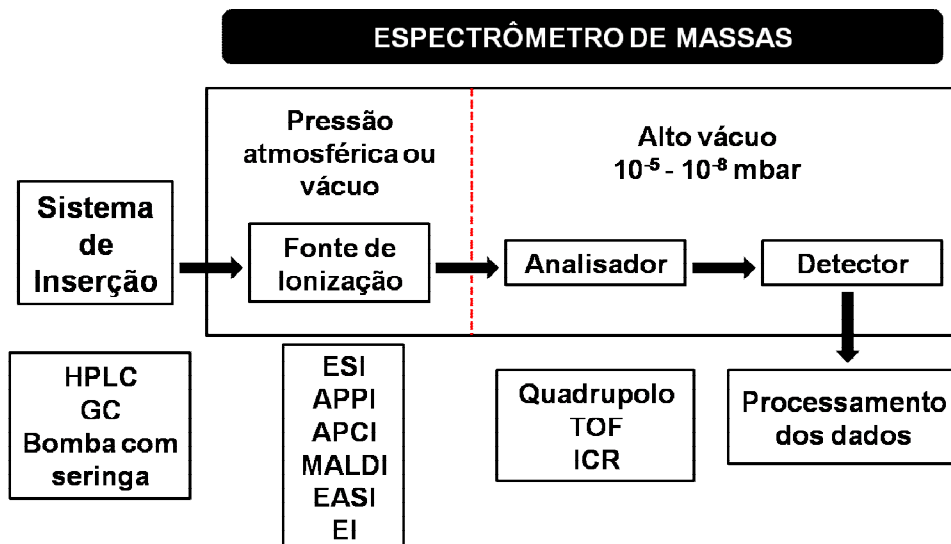


Figura 9. Esquema geral do espectrômetro de massas.³⁷

1.6 Método de Ionização

1.6.1 Ionização química a pressão atmosférica (APCI)

A fonte de ionização química a pressão atmosférica (APCI) foi desenvolvida por Hornign na década de 70, em *Baylor College of Medicine, Houston, Texas*. A técnica de APCI utiliza reações íon-molécula em fase gasosa, em condições de pressão atmosférica, com a finalidade de ionizar o analito. É um método semelhante à ionização química (CI), no qual os íons primários são produzidos por uma descarga corona. Essa fonte aplica-se tanto compostos polares quanto para os compostos de baixa polaridade, com massa molecular de até 1500 Da, gerando íons monocarregados ($[M+H]^+$ ou $[M+H]^-$) ou radiculares ($M^{\cdot+}$). A **Figura 10** ilustra o esquema de reações para formação de íons primários na fonte de APCI.²⁶

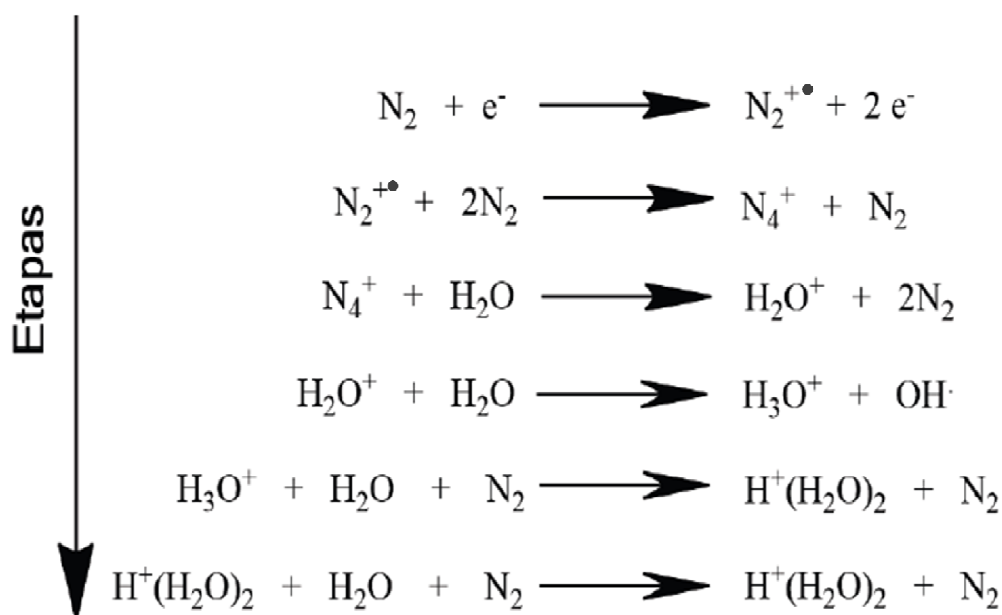


Figura 10. Esquema de reações para fonte APCI.²⁶

A descarga corona produz os íons primários N_2^+ e O_2^+ por ionização de elétrons, esse íons colidem com moléculas de solvente vaporizadas para formar íons secundários na fase gasosa.

A **Figura 11** ilustra o esquema da fonte de APCI. Inicialmente, a solução do analito é injetada em um nebulizador pneumático e, em seguida, convertido em um *spray* do solvente por um jato de nitrogênio. As gotículas produzidas são deslocadas pelo fluxo de gás para um tubo de quartzo aquecido (câmara de dessolvatação/vaporização), o qual permite a vaporização da fase móvel e do analito. O gás quente (120°C) e moléculas de analito vaporizadas deixam esta câmara e são direcionadas para região da descarga corona. No modo positivo de ionização, ocorrem fenômenos de transferência de prótons e/ou formação de adutos para formar íons de espécies moleculares, dependendo da afinidade de prótons entre espécies reagentes e as moléculas do analito em fase gasosa. No modo negativo, os íons das espécies moleculares são produzidas por abstração de prótons ou formação de adutos.

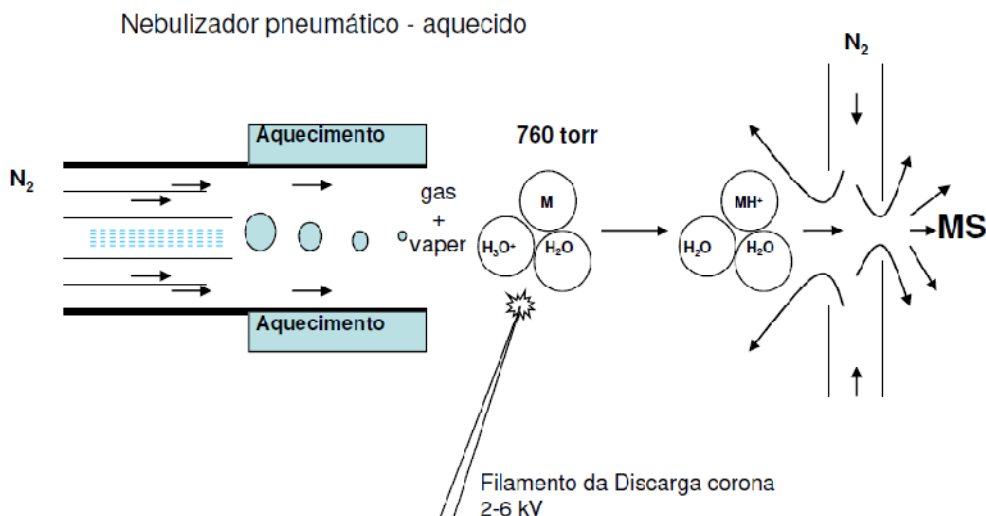


Figura 11. Esquema da fonte de APCI ³⁷

1.7 Espectrômetros de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons com Transformada de Fourier (FT-ICR MS)

Com o desenvolvimento da FT-ICR MS na década de 1970, por Comisarow e Marshall, tornou-se possível a obtenção de espectros com ultra-alta resolução em poucos segundos.⁸ Nesta técnica, os íons são mantidos em uma célula sob um potencial elétrico de captura e um campo magnético intenso. No interior da célula, cada íon orbita em uma direção perpendicular à do campo magnético, com uma frequência proporcional ao m/z do íon.⁴⁶

É considerada uma técnica analítica versátil devido ao altíssimo poder de resolução e exatidão em massas, que garante uma determinação inequívoca da fórmula química dos íons produzidos. Além disso, apresenta capacidade de análises do tipo $(MS)^n$, importante para determinação de estrutura molecular, e fácil adaptação com os mais diversos tipos de fontes de ionização externas.⁴⁷

Em geral, a aplicação de uma metodologia para a técnica de FT-ICR MS não é um procedimento simples, visto que podem ocorrer variações desde o preparo de amostra (concentração e solvente), passando pelo processo de ionização (fonte de ionização, voltagem no capilar e fluxo de gás), transmissão do íon (controle da quantidade e da distribuição desses íons dentro da cela de ICR, *ion accumulation time*, ICT, e *time-of-flight*, TOF, eliminação de clusters: *skimmer* e *collision voltage*) até o analisador (voltagens no *trap* de excitação, *sweep excitation power*, e

detecção, *front and blackplate*; cinética dos íons, *sidekick* e *sidekick offset*; tempo de aquisição e resolução do sinal).

A ultra-alta resolução do método permite a atribuição da composição elementar dos milhares de compostos encontrados em amostras complexas, como petróleo, o que possibilita agrupar os compostos em classes (classificação em relação ao número de N, S e O), *tipo* (número de anéis mais duplas ligações) e o grau de alquilação (ou seja, o número de unidades $-CH_2$ para compostos de uma determinada classe e tipo).⁸

1.7.1 Princípios Gerais

O princípio fundamental da FT-ICR MS explora o comportamento de íons com baixa velocidade submetido a um campo magnético forte, onde elas assumem um movimento circular através de uma frequência, movimento ciclotrônico de íons, que é proporcional a sua razão m/z .⁴⁸

Quando o íon produzido por uma fonte de ionização está na presença de um campo magnético B, o mesmo encontra-se sujeito a duas forças, F e F', de acordo com as equações 2 e 3:

$$\text{Força Centrípeta: } F = qvB \quad (2)$$

$$\text{Força Centrífuga: } F' = mv^2/r \quad (3)$$

onde, F é a equação referente à força eletromagnética e F' representa a equação do movimento circular uniforme. Os outros símbolos, m, q, v e r são a massa, carga, velocidade e o raio da trajetória circular do íon, respectivamente, e B o campo magnético uniforme.⁴⁸

A trajetória dos íons é estabilizada pelo equilíbrio das forças representadas pelas equações (2) e (3). Sabendo que um íon completa uma trajetória circular de $2\pi r$ em uma determinada frequência dada por

$$f = v/2\pi r \quad (4)$$

e considerando a equação da velocidade angular como

$$\omega = 2\pi f \quad (5)$$

obtêm-se a equação ciclotrônica através das transformações matemáticas descritas a seguir:

- Igualando as equações (2) e (3), obtêm-se a velocidade do íon:

$$F = F' \rightarrow qvB = \frac{mv^2}{r} \rightarrow v = \frac{qBr}{m} \quad (6)$$

- Substituindo (4) em (5), e depois (6) em (5), conclui-se que:

$$\omega = \frac{2\pi v}{2\pi r} \rightarrow \omega = \frac{v}{r} \rightarrow \omega = \frac{qBr}{rm} \rightarrow \omega_c = \frac{qB}{m} \quad (7)$$

Na qual ω_c é a frequência ciclotrônica.

A **Figura 12** representa as forças atuantes nos íons presentes em um campo magnético. A interação entre o campo magnético (B) com a carga (q) e a velocidade (v_0) do íon resulta em um vetor força (linha pontilhada), direcionado para o centro da trajetória, responsável pelo movimento circular do íon dentro da cela de ICR.⁴⁸

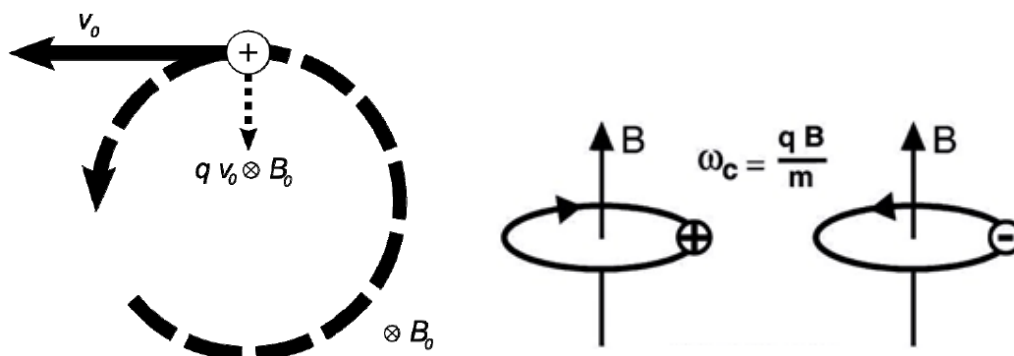


Figura 12. Movimento ciclotrônico de íons na presença de um campo magnético.³⁶

1.7.2 Cela de ICR

Os analisadores do tipo FT-ICR são capazes de armazenar íons dentro de uma cela de ICR. Esses analisadores são baseados no movimento ciclotrônico de íons, que ocorre devido ao campo magnético uniforme que faz com que os íons executem uma trajetória circular, portanto, o movimento ciclotrônico.³ A ultra-alta resolução é devida, portanto, a quantidade de voltas que um determinado íon percorre ao ser excitado na presença de um campo magnético.³⁶

Em geral, a cela de ICR localiza-se no centro de um magneto supercondutor que fornece um campo magnético homogêneo. A cela é constituída, basicamente,

por três pares de pratos opostos responsáveis pelo aprisionamento, excitação e detecção dos íons.³⁶

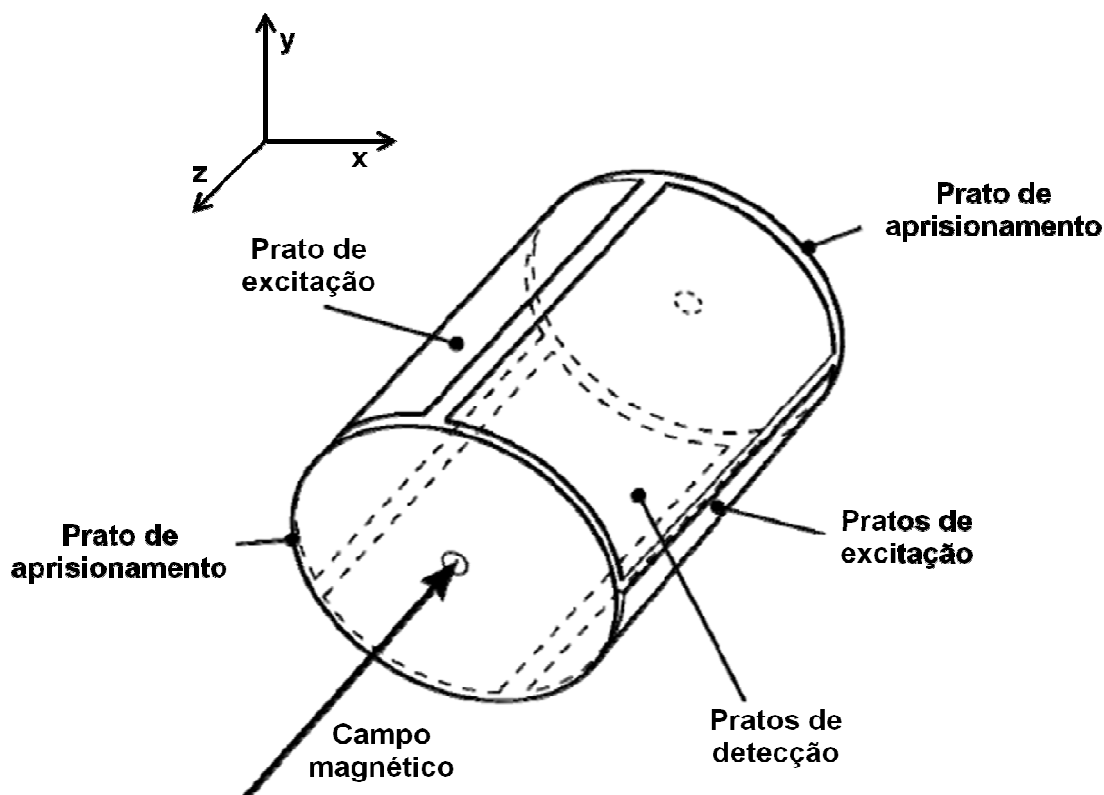


Figura 13. Geometria típica de uma célula de ICR.

Fonte: HOFFMAN e STROOBANT, 2007; KRAJ *et al*, 2008.

O campo magnético é orientado pelo eixo central da célula (eixo z), fazendo com que os íons executem o movimento ciclotrônico no plano centrado no eixo cilíndrico.⁴⁸

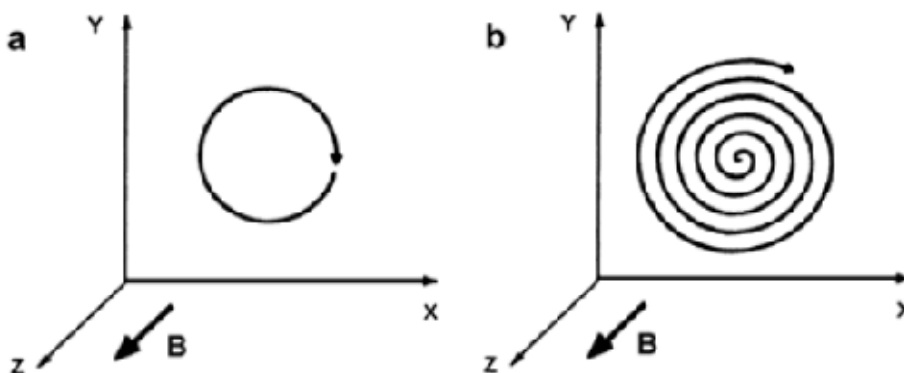


Figura 14. Esquema da órbita dos íons na célula de ICR.³⁶

Os íons gerados por uma fonte de ionização são confinados na cela de ICR, também denominada *Penning Trap* (*Trap* na presença de um campo magnético). Devido a ação de um campo magnético, cada íon adquire uma órbita em determinada posição. No entanto, pelo movimento ciclotrônico desordenado dos íons torna-se difícil sua detecção na cela de ICR. Isso implica que eles podem facilmente escapar ao longo dos eixos da cela. Além disso, será detectado apenas o sinal do ICR que apresentar íons em um movimento sincronizado (em fase). Ao aplicar um rádio frequência (rf) externo de magnitude igual à frequência ciclotrônica, obtemos um movimento dos íons coerente e detectável. A partir daí, ocorrem a excitação e detecção do sinal gerado pelo íon confinado⁴⁹. Inicialmente, o espectro em domínio de frequência é obtido e, posteriormente, convertido a um espectro em domínio de m/z por meio da Transformada de Fourier de um sinal de ICR no domínio de tempo, e por fim, este é transformado em domínio de massa.²²

O processo de aquisição de um espectro por FT-ICR MS segue o esquema da **Figura 15**.

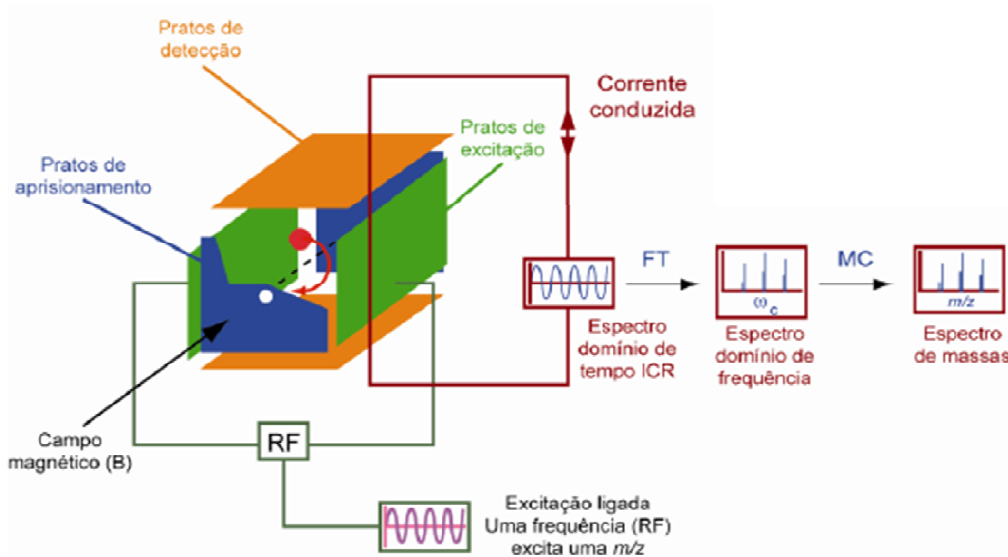


Figura 15. Esquema do funcionamento de uma cela de ICR.³⁶

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Geral

Avaliar o desempenho da técnica de FT-ICR MS como ferramenta analítica na caracterização, de forma rápida, simples e abrangente, do perfil químico de parafinas, empregando a fonte de ionização APCI.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o perfil químico de amostras de parafinas utilizando a técnica de ionização a pressão atmosférica, APCI(+)-FT-ICR MS;
- Avaliar a solubilidade das parafinas nos solventes alifáticos: 2,2,4 - trimetilpentano, pentano, hexano, heptano e cicloexano;
- Otimizar a resposta analítica da técnica em função do solvente e da variação da concentração da amostra;
- Comparar a exatidão analítica da técnica de FT-ICR MS com a técnica de cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC) na caracterização do perfil químico das frações de parafínicas e de padrões.
- Avaliar o comportamento da técnica em função da mistura parafina/óleo;

3. METODOLOGIA

3.1 Reagentes

Foram utilizados como reagentes:

- 2,2,4 - trimetilpentano (isooctano), pentano, hexano, heptano, ciclohexano: Vetec Química Fina Ltda, Brasil, UV/HPLC espectroscópico, 99,9%;
- Dissulfeto de carbono: Sigma-Aldrich Chemicals, EUA, HPLC, $\geq 99,9\%$
- Metanol: Sigma-Aldrich Chemicals, EUA, $\geq 99,0\%$
- Trifluoroacetato de sódio (NaTFA): Sigma-Aldrich Chemicals, EUA, $\geq 99,0\%$
- L-arginina: Sigma-Aldrich, Chemicals, EUA $\geq 99,0\%$
- Ácido Fórmico: Sigma-Aldrich, Chemicals, EUA $\geq 98,0\%$
- Padrão de parafina:
 - Wax: SD-0802;
 - Sigma-Aldrich Chemicals, EUA: mp 53-57 °C - ASTM D 87;
 - Vetec Química Fina Ltda, Brasil: 56 - 58 °C;
 - Polywax: Sigma-Aldrich Chemicals, EUA.

3.2 Amostras

As amostras de parafinas, nomeadas de parafina Reduc e parafina Poço, utilizadas foram cedidas pelo CENPES e pelo Laboratório de Cromatografia do NCQP. A parafina Reduc foi obtida de acordo com processo comercial (grau alimentício). Já a parafina Poço é original de depósitos parafínicos em tanques de armazenamento de petróleo bruto, tipicamente encontrados durante a produção de óleos brutos condensado brasileiros. Um óleo pesado e outro desparafinado foram usados na preparação de blendas com a parafina Poço.

Também foram utilizados quatro padrões de parafina (Wax, Sigma-Aldrich, Vetec, Poliwax), a fim de avaliar a exatidão analítica da técnica de APCI(+)-FT-ICR MS.

3.3 APCI(+)-FT-ICR MS

As amostras de parafina foram testadas em diferentes solventes (ciclohexano, pentano, hexano, heptano, isoctano), **Figura 16**, em uma concentração constante de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$. As soluções preparadas foram deixadas por cerca de 1 h no banho de ultrassom a $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

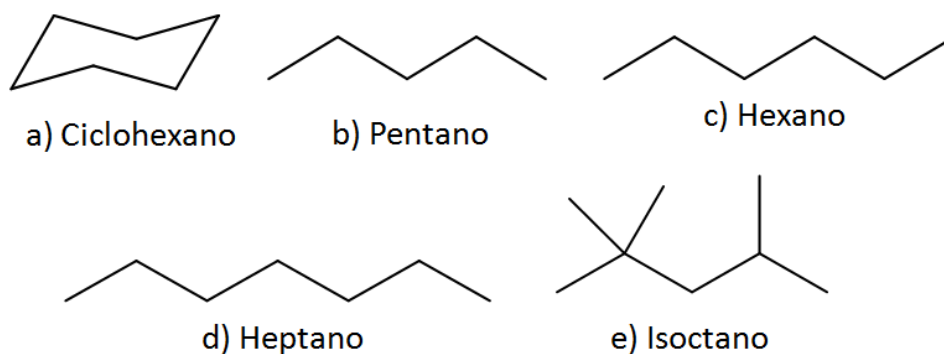


Figura 16. Solventes utilizados para preparo das soluções de parafinas.

Após a definição do melhor solvente, as amostras foram dissolvidas em diferentes concentrações ($0,1$; $0,5$; $1,0$; e $1,5 \text{ mg mL}^{-1}$) em um único solvente, usando o banho de ultrassom por 1 h a $40 \text{ }^\circ\text{C}$.

A partir da otimização das condições, solvente e concentração, foram analisados padrões de parafinas (Wax, Sigma-Aldrich, Vetec e Poliwax).

As soluções foram injetadas para dentro da fonte de APCI(+) a um fluxo de $20 \text{ } \mu\text{L min}^{-1}$. A faixa dinâmica de aquisição de íons na cela de ICR foi de m/z 200-1200. Os demais parâmetros da fonte de APCI são: **i)** voltagem no capilar (cone): -4000 V ; **ii)** *end plate offset* = -500 V ; **iii)** temperatura e fluxo do gás de secagem: $180 \text{ }^\circ\text{C}$ e 4 L min^{-1} ; **vi)** pressão e temperatura do gás nebulizador: $320 \text{ }^\circ\text{C}$ e 2 bar ; **v)** *skimmer* = 35 V , **vi)** *collision voltage* = $-1,5 \text{ V}$ e **vii)** descarga corona: 9000 nA . Na transmissão de íons, o tempo de acumulação de íons no hexapolo (*ion accumulation time*) e o TOF foram de $0,020 \text{ s}$ e $0,9 \text{ ms}$, respectivamente. Cada espectro foi adquirido a partir da acumulação de 200 scans com um domínio de tempo de 4M (*mega-point*). Antes da aquisição, o equipamento foi externamente calibrado a partir de uma solução de D-arginina.

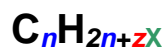
3.4 Dopagem das amostras

Com objetivo de avaliar a eficiência da técnica de APCI (+) na ionização seletiva de hidrocarbonetos, a parafina Poço (que tem uma distribuição maior de massa molecular, M_w) foi dopada com seu respectivo óleo desparafinado, a 0, 5, 10, 20, 40 e 60% em volume, e por outro óleo bruto (grau $^{\circ}$ API = 30 e viscosidades = 13,24, 9,66 e 7,32 mm²/s a 30, 40 e 50 °C, respectivamente) a 0, 5, 10 e 20 % em volume. As misturas foram preparadas a uma concentração de 0,5 mg/mL em isoctano/CS₂ (4:1). Em seguida, foram analisadas diretamente por infusão direta em APCI (+).

3.5 Análise dos dados

Os espectros foram adquiridos e processados usando o *software* Compass Data Analysis (BrukerDaltonics, Bremen, Germany). A partir de um algoritmo desenvolvido para o processamento dos sinais, (*software* Composer), o conjunto de dados de MS foi calibrado e a composição elementar das parafinas foi determinada via medidas dos valores de m/z . Portanto, para uma melhor visualização e interpretação dos resultados de MS, foram construídos três tipos de gráficos: **I)** Distribuição de classes de compostos heteroatômico; **II)** Número de carbono *versus* DBE e **III)** distribuição de DBE para algumas classes de compostos.

A composição molecular do petróleo sendo expressa pela fórmula química:



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

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

$$DBE = [n] - [\text{número de hidrogênios}/2] + [\text{número de heteroátomos}/2] + 1 \quad (7)$$

3.6 Cromatografia Gasosa de Alta Temperatura (HTGC)

As amostras de parafinas e os padrões foram analisadas em um equipamento AC Agilent 6890N Network GC System, composto por um sistema de injeção automático (Injetor PTV – Temperatura Programada de Vaporização) e detector de ionização em chama (FID). A coluna capilar utilizada foi de liga metálica recoberta com fase estacionária de 100% dimetilpolisiloxano com as seguintes dimensões: 5 m x 0,53 mm diâmetro interno x 0,09 µm espessura de fase. As amostras de referência e de petróleo foram diluídas com CS₂, a 1% m/m e 2% m/m, respectivamente. A amostra de calibração (mistura padrão de C₅ a C₁₂₀, AC – Analytical Controls), amostra qualitativa, foi também dissolvida em CS₂ conforme a norma da ASTM D 7169. A temperatura inicial do injetor é 50 °C até 430 °C com programação de 15 °C min⁻¹ e isoterma de 26 minutos, e a temperatura do forno é de -20 °C até 430 °C com programação de 10 °C min⁻¹ e isoterma de 5 minutos. A temperatura do detector foi programada para 430 °C durante toda a análise. O hélio utilizado como gás de arraste foi otimizado para um fluxo constante de 22,5 mL min⁻¹ e o volume de amostra injetado foi de 1,0 µL. Os resultados foram analisados utilizando os softwares GC ChemStation Rev. B.03.01 – SR-1.1 [317] e SimDis32 version 8,4,0,0.

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

4.1 Otimização dos Parâmetros e Condições de Análise

4.1.1 Otimização do Solvente

A técnica de FT-ICR MS apresenta-se como única técnica capaz de discriminar moléculas de alta complexidade em frações pesadas do petróleo. Desse modo, torna-se possível a compreensão de compostos responsáveis por incrustações nas paredes internas dos dutos e equipamentos empregados no transporte de petróleo.

De acordo com Herrera *et al* o pentano é um solvente clássico usado em experimentos de APCI na ionização de compostos de baixa polaridade como os hidrocarbonetos, entretanto, ao realizar o teste de solventes verifica-se que o tamanho da cadeia alifática e a presença de ramificações, podem influenciar na solubilidade e na resposta analítica do equipamento.⁵⁰

Em geral, o mecanismo de ionização por APCI(+) começa com a utilização de uma descarga corona que ioniza os gases, como He, N₂ ou CO₂, formando cátions radicalares. Esses íons colidem com moléculas vaporizadas do solvente para formar íons secundários, usualmente $[M + H]^+$, M^{+} ou $[M - H]^+$, e *clusters* de molécula de solventes.¹ Quando um hidrocarboneto alifático ou cíclico é usado como solvente em APCI(+), ele favorece a ionização do analito por abstração de hidreto, promovendo assim, a ionização de hidrocarbonetos.² Esse mecanismo é ilustrado na **Figura 17**, tendo o isoctano como solvente universal usado em quase todo o trabalho.

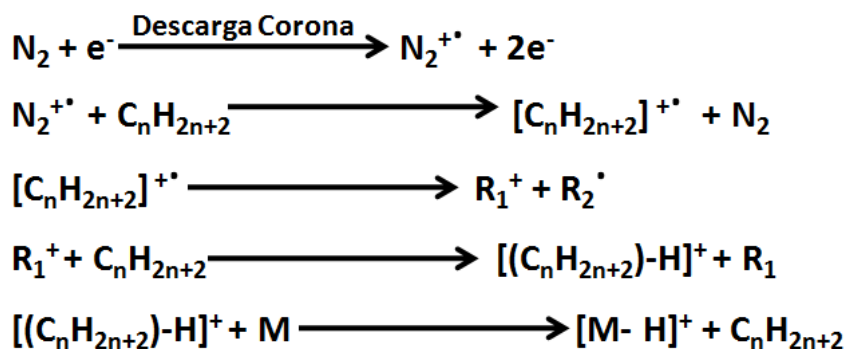


Figura 17. Mecanismo de formação dos íons $[\text{M} - \text{H}]^+$ por APCI(+)-FT-ICR MS utilizando solvente alifático.

Como a solubilidade das amostras de parafinas depende de sua concentração e do solvente alifático utilizado, foi realizado inicialmente, um teste usando cinco solventes alifáticos, em concentração constante de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$, para parafinas Reduc e Poço, **Figuras 18 e 19**: ciclohexano (**a**), pentano (**b**), hexano (**c**), heptano (**d**) e isoctano (**e**), respectivamente.

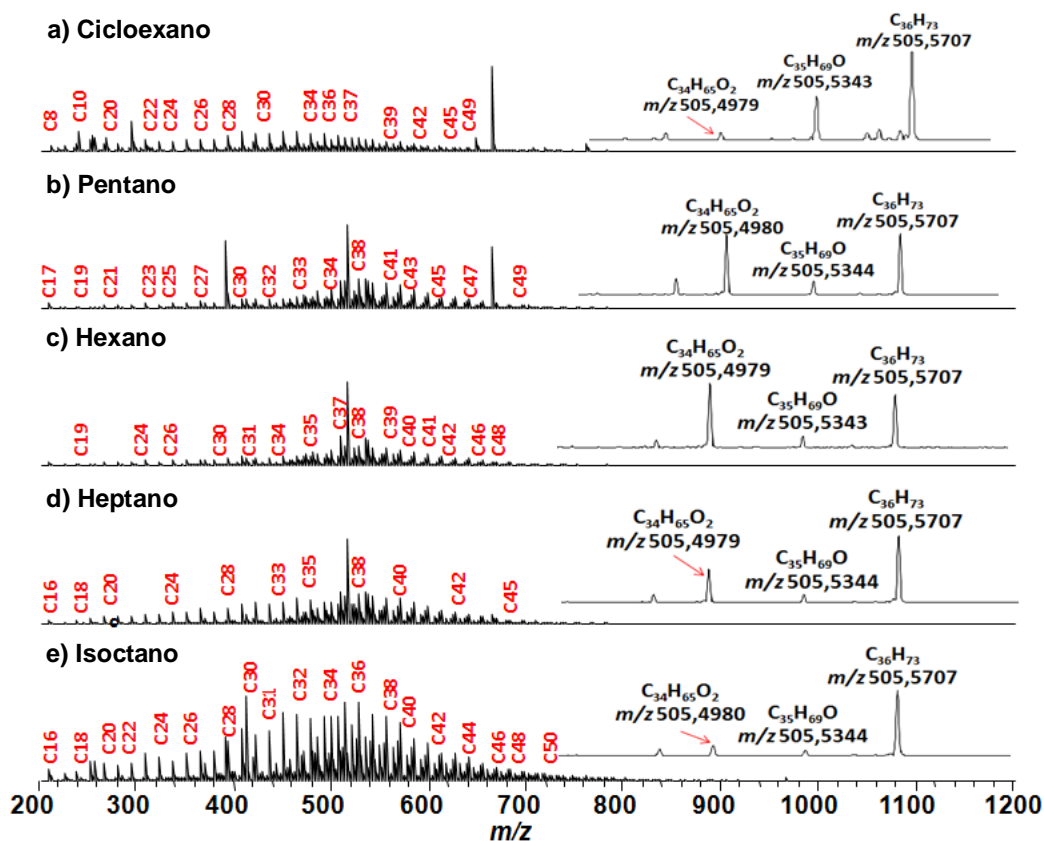


Figura 18. Espectros de APCI(+)-FT-ICR MS para parafina Reduc

Para a parafina Reduc, os espectros de APCI(+)-FT-ICR MS da **Figura 18a-e**, mostram uma amplitude de compostos variando na região de m/z 200 a 800. Entre os solventes usados observa-se que o isoctano apresenta a melhor eficiência de ionização. Isso é comprovado, quando analisamos a expansão na região de m/z 505, onde a abundância do íon $[C_{36}H_{74} - H]^+$, de m/z 505,5707, é maximizada em relação aos íons $[C_{34}H_{64}O_2 + H]^+$ e $[C_{35}H_{68}O + H]^+$ de m/z 505,4980 e 505,5344, respectivamente. Em geral, utilizando o solvente isoctano, o espectro de APCI(+) da **Figura 18e** apresentou maior amplitude de sinais com um perfil gaussiano com um valor M_w centrado próximo de 551 Da.

Os espectros de APCI(+)-FT-ICR MS para a parafina Poço é mostrado na **Figura 19a-e**. Diferentemente da parafina Reduc, a parafina Poço apresenta compostos parafínicos de alto M_w como compostos detectados na região de m/z de 400 a 1000, sendo centrado em 650 Da. Novamente o solvente isoctano, apresentou uma maior seletividade e eficiência na ionização de hidrocarbonetos. Isso é melhor visualizado na expansão ilustrado no lado direito da **Figura 19**, na região de m/z 700, onde a abundância do íon $[C_{50}H_{102} - H]^+$, de m/z 701,7896, é maximizada em relação ao íon $[C_{49}H_{96}O + H]^+$ de m/z 701,7533.

De maneira a facilitar a visualização dos espectros de APCI(+)-FT-ICR MS em petroleômica, foi elaborado gráficos de distribuição de classes (**Figuras 20a-b**), DBE *versus* Intensidade (**Figuras 21a-b**) e DBE *versus* número de carbono (**Figuras 22 e 23**).

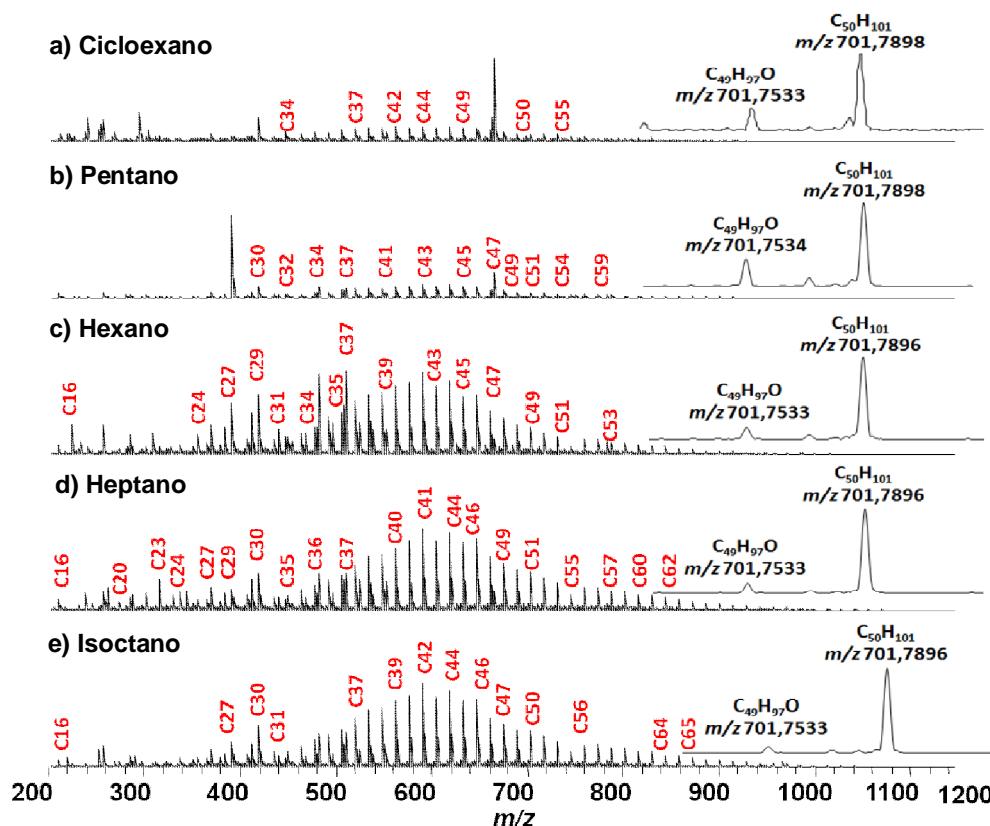
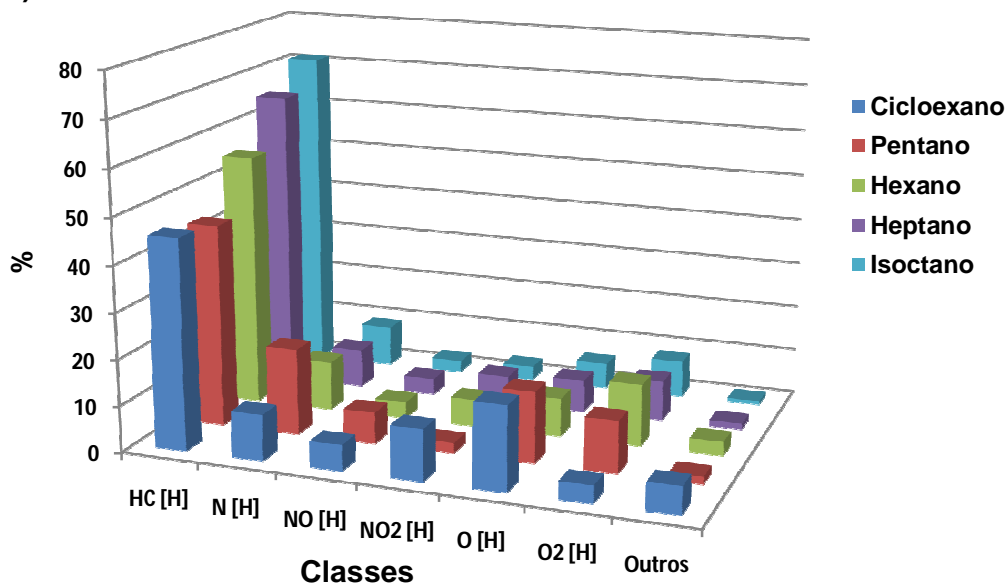


Figura 19. Espectros de APCI(+)-FT-ICR MS para parafina Poço.

Para a distribuição de classes para as amostras da parafina Reduc e Poço, **Figuras 20a-b**, verifica-se uma maior porcentagem da classe HC[H] seguido pelas classes N[H], O[H] e O₂[H]. Quando comparamos a eficiência de ionização para classe majoritária, classe HC[H], ela obedece a seguinte sequência: isoctano > heptano > hexano > pentano ~ cicloexano. Para ambas as amostras, observa-se também uma redução das classes oxigenadas e nitrogenadas quando, isoctano é utilizado como solvente.

a) Parafina Reduc



a) Parafina Poço

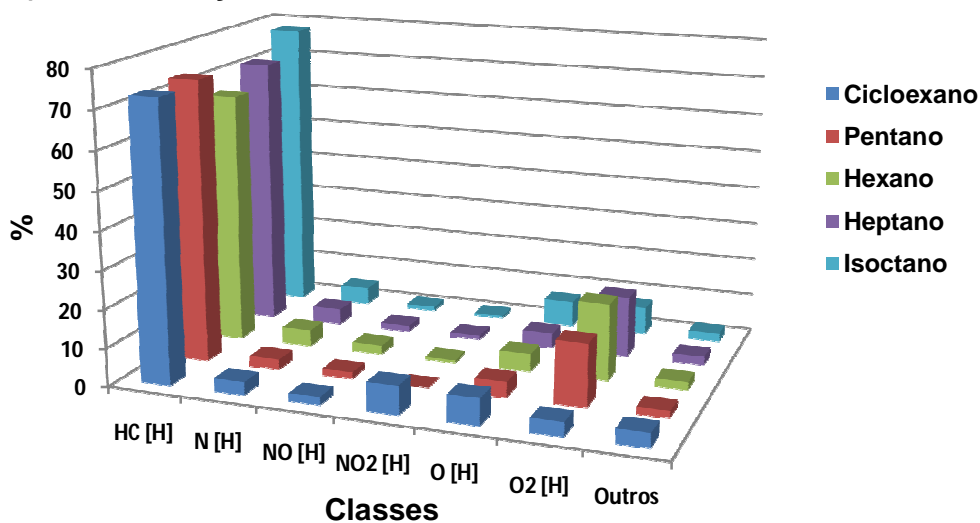


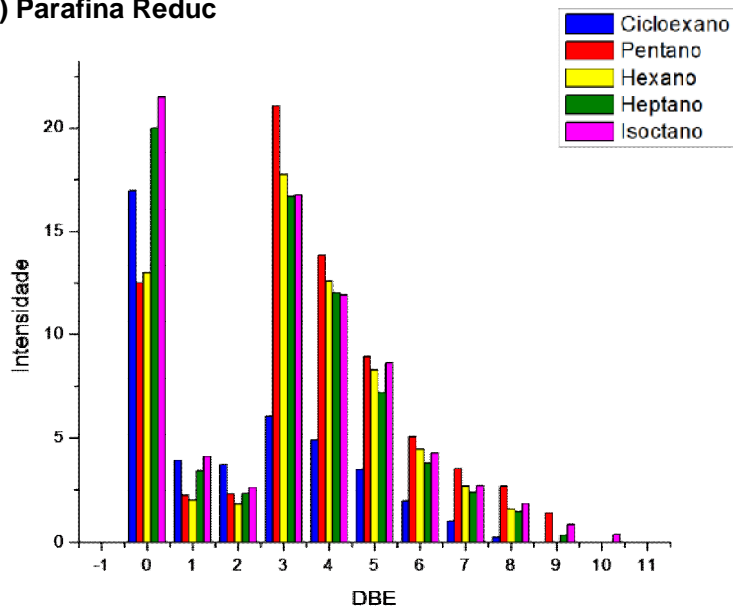
Figura 20. Distribuição de classes para Parafina **(a)** Reduc; **(b)** Poço

O diagrama de distribuição DBE *versus* intensidade para a classe HC[H], majoritária em ambas as amostras, é mostrado na **Figura 21a-b**, respectivamente. Para a parafina Reduc, **Figura 21a**, foram encontrados compostos com DBE = 0 a 10, sendo majoritários compostos com DBE = 0 (parafina linear) e DBE = 3 (parafina com três ciclos naftênicos). A ionização da classe HC[H] com DBE = 0 é seletivamente maximizada quando o solvente isoctano é utilizado.

Resultados similares foram observados para a parafina Poço, **Figura 21b**, entretanto, com DBE variando de 0 a 15. Ao contrário da parafina Reduc,

verificamos menor intensidade de compostos policíclicos na parafina Poço, sendo maximizada quando o solvente cicloexano é utilizado.

a) Parafina Reduc



a) Parafina Poço

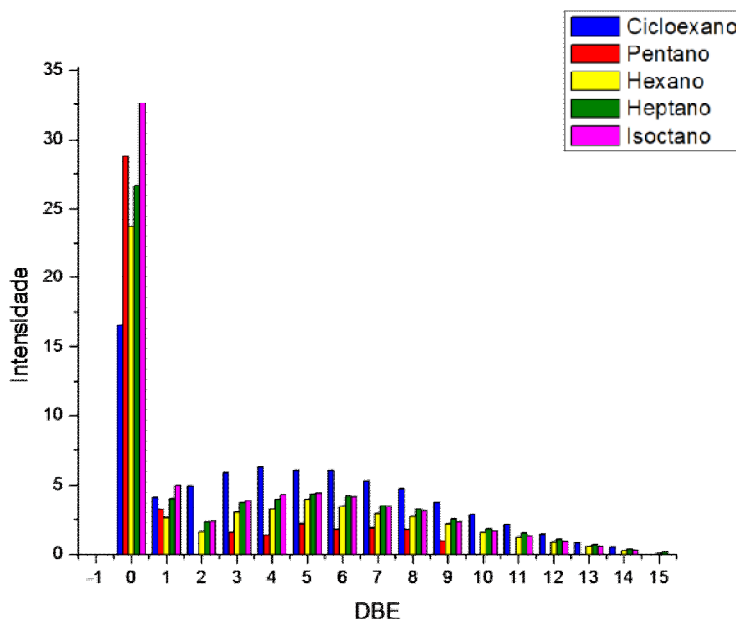


Figura 21. Diagrama de distribuição DBE vs intensidade da classe HC[H] para (a) parafina Reduc; (b) parafina Poço

As **Figuras 22 e 23** mostram a distribuição de DBE vs número de carbonos (CN) dos compostos para as classes HC[H], N[H], O2[H] para a parafina e Reduc e Poço, respectivamente.

Os diagramas para a classe HC[H] para parafina Reduc, **Figura 22**, apresentam baixos valores de DBE e elevado número de carbonos, principalmente quando os solventes heptano e isoctano são usados: C₁₅-C₅₀ e DBE = 0 a 10. Duas distribuições máximas são observadas, a primeira correspondendo a parafina linear, DBE = 0 com número de carbono de C₃₅; o segundo com DBE = 3 e número de carbono de C₃₈. O subconjunto com DBE > 0 corresponde a impurezas remanescentes mesmo após o processo de hidrotreatamento catalítico. Em geral, o isoctano atuou de forma eficaz na discriminação desses dois grupos. Para as demais classes, N[H] e O2[H], observou-se comportamento semelhante, C₂₅-C₄₂ e DBE = 0-2.

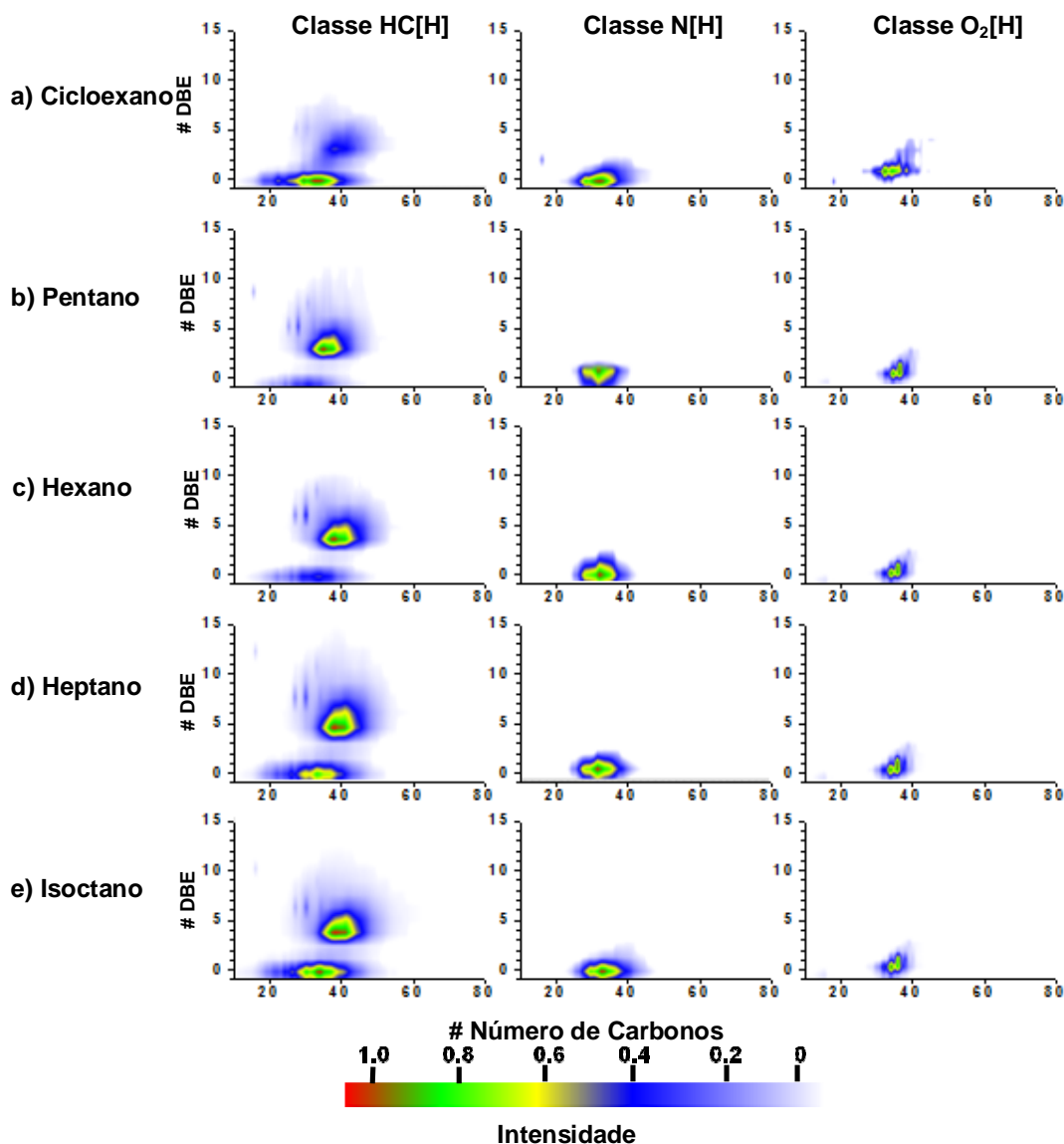


Figura 22. Diagrama de DBE vs número de carbono para as classes HC[H], N[H] e O[H] para parafina Reduc.

Quando analisamos os resultados observados para a parafina poço, **Figura 23**, os diagramas para a classe HC[H] apresentam menores valores de DBE, com maior concentração de compostos em DBE = 0, e maior número de carbonos (C₂₅-C₇₀), sendo melhores evidenciados para os solventes heptano e isoctano. Esta amostra mostrou-se mais pura, devido à ausência de um segundo grupo responsável por parafinas ramificadas ou aromáticas, sendo que para o isoctano e heptano existe uma predominância das *n*-parafinas, DBE = 0. Para as demais classes, N[H] e O[H], observou-se compostos de C₃₀-C₆₀ e DBE = 0-2.

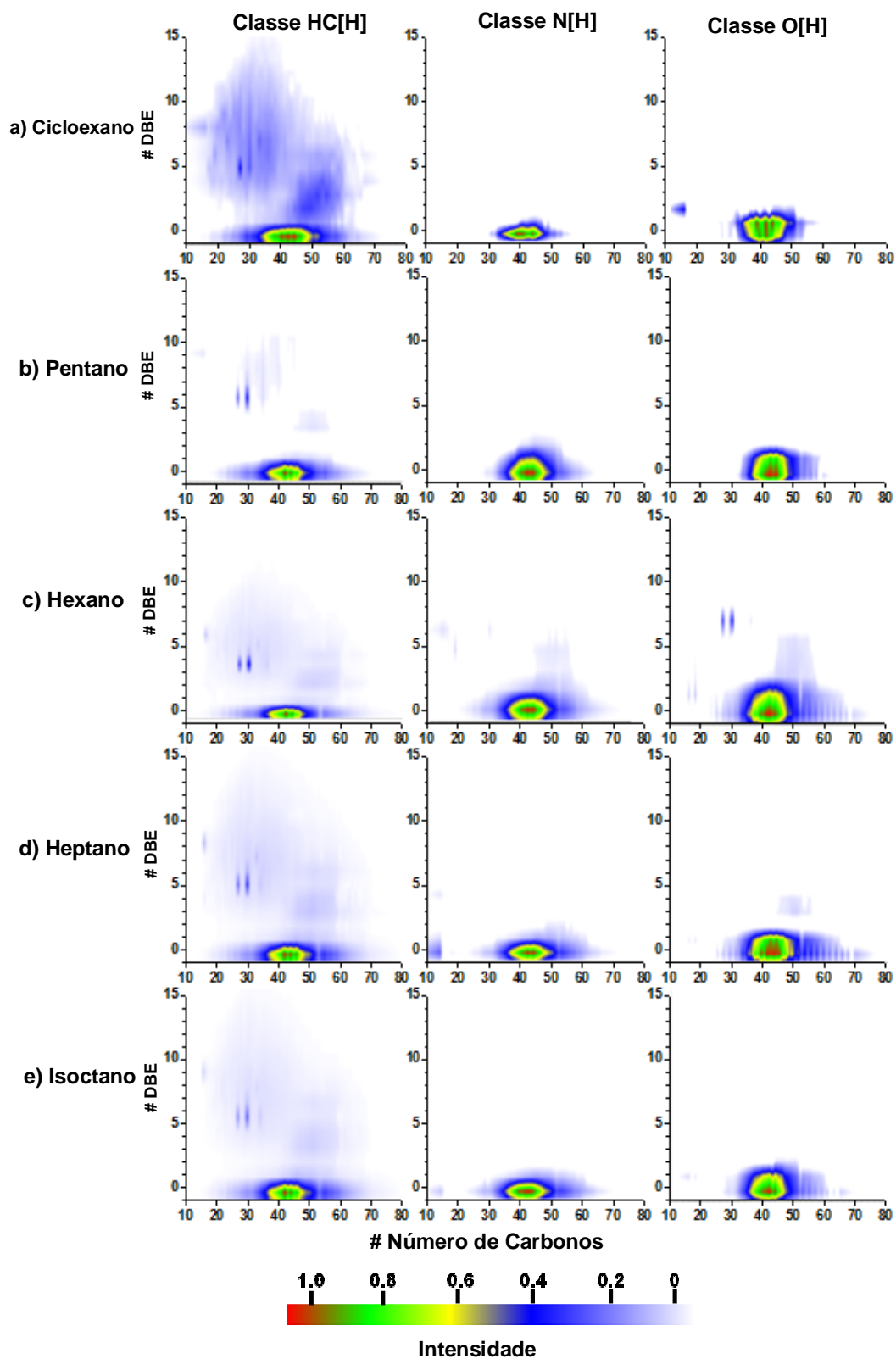


Figura 23. Diagrama de DBE vs número de carbono para as classes HC[H], N[H] e O[H] para parafina Poço.

4.1.2 Otimização da Concentração

Como a solubilidade das parafinas é dependente da concentração e da temperatura de solubilização, foi realizado um teste de solubilidade em solventes alifáticos. Deste modo, por apresentar maior cadeia alifática e ramificações, o isoctano atuou de maneira eficaz para solubilização das amostras de parafinas. A concentração da solução da parafina poço (maior valor de M_w) foi variada de 0.1 a 1,5 mg mL⁻¹.

A **Figura 24** mostra o espectro de APCI(+)-FT-ICR MS para a parafina Poço em função de sua concentração em isoctano. Pelo perfil dos espectros de APCI(+), é observado que a concentração de 0,5 mg mL⁻¹ apresentou uma maior amplitude de compostos, sendo detectados na região de m/z 400-900. Além disso, nesta concentração, em comparação com as demais, atingiu maior intensidade para classe HC[H], com aumento da abundância do íon $[C_{43}H_{88} - H]^+$, de m/z 603,6802, e redução das classes oxigenadas (veja a expansão na região de m/z 603).

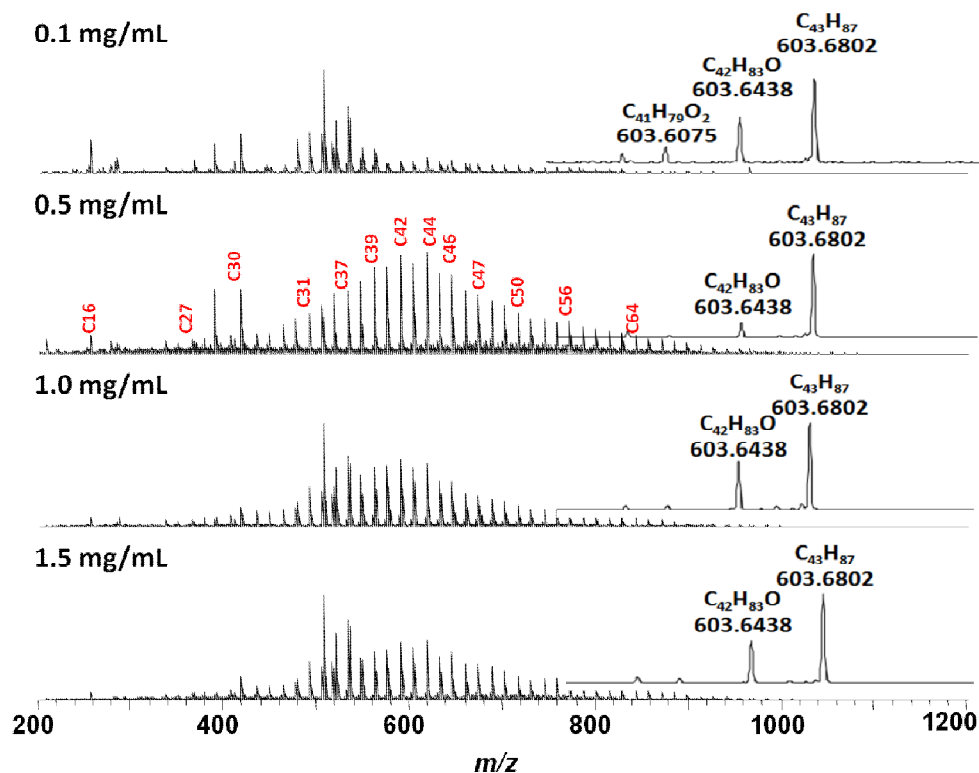


Figura 24. Espectro de APCI(+)-FT-ICR MS para a parafina poço em função da concentração em isoctano.

O gráfico de distribuição de classes confirma os resultados observados pelos espectros das diferentes concentrações. A concentração de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ atingiu cerca de 70% da classe HC[H] enquanto, enquanto concentrações de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$, $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ e $1,5 \text{ mg mL}^{-1}$ obtiveram, para mesma classe, cerca de 25%, 35% e 50%, respectivamente. Como consequência, a concentração de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$ obteve as menores porcentagens para as classes oxigenadas e nitrogenadas.

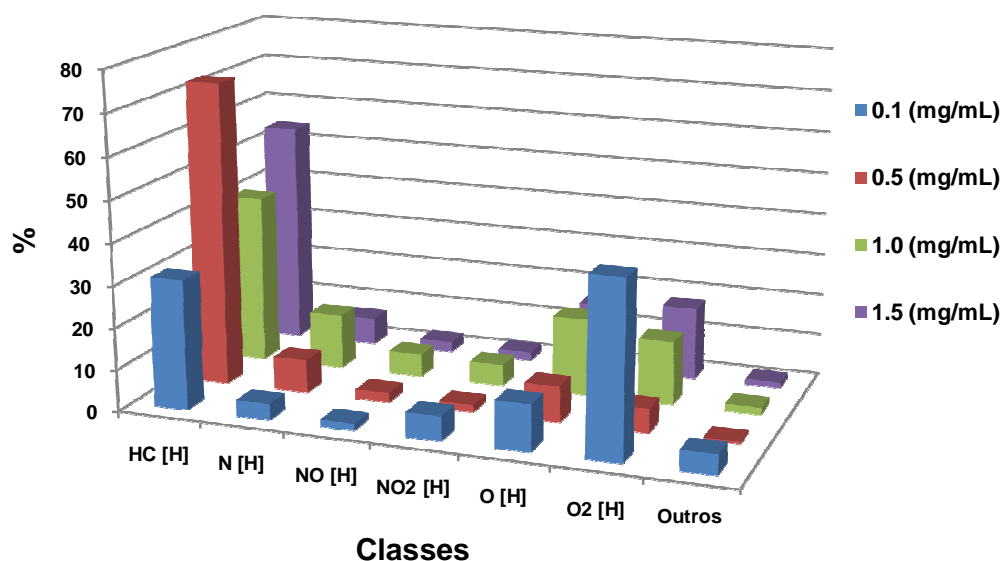


Figura 25. Distribuição de classes para parafina Poço em função de sua concentração em isoctano.

Além do gráfico de distribuição de classes, foi construído o diagrama de distribuição DBE vs intensidade para a classe HC[H], com DBE variando de 0 a 15. Assim, através da **Figura 26** confirmamos os resultados, visualizando a maior intensidade para classe HC[H] na concentração de $0,5 \text{ mg/mL}$ em $\text{DBE} = 0$, referente as parafinas de cadeia linear. Para os compostos com $\text{DBE} > 0$, sua abundância é diminuída em função do aumento da concentração da amostra.

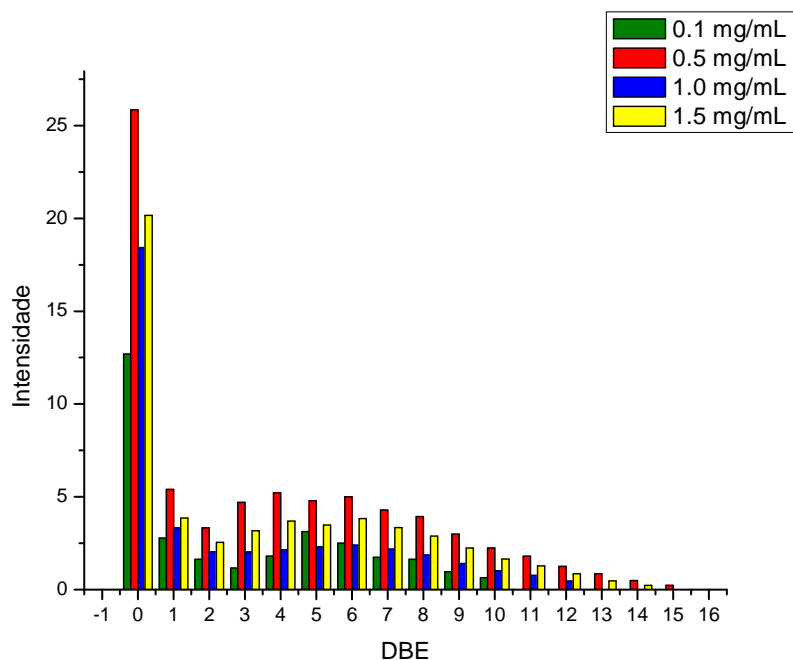


Figura 26. Diagrama de distribuição DBE por intensidade da classe HC[H] para a parafina Poço em função de sua concentração em isooctano.

A **Figura 27** retrata os gráficos de NC vs DBE das classes HC[H], N[H] e O2[H] das diferentes concentrações da amostra de parafina Poço. As *n*-parafinas são observadas com maior intensidade na concentração de $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$, sendo que nas outras concentrações a mesma amplitude não foi atingida. Em geral, a amplitude de NC está variando de C_{25} à C_{68} e a de DBE variando de -1 à 1, com máximo de C_{45} e DBE = 0. Esse resultado corrobora com a hipótese de que em concentrações maiores do que $0,5 \text{ mg mL}^{-1}$, as parafinas atingem um estado de saturação da solução, dificultando assim, o processo de ionização e estabilização da corrente durante a ionização por APCI (veja a **Figura 28**).

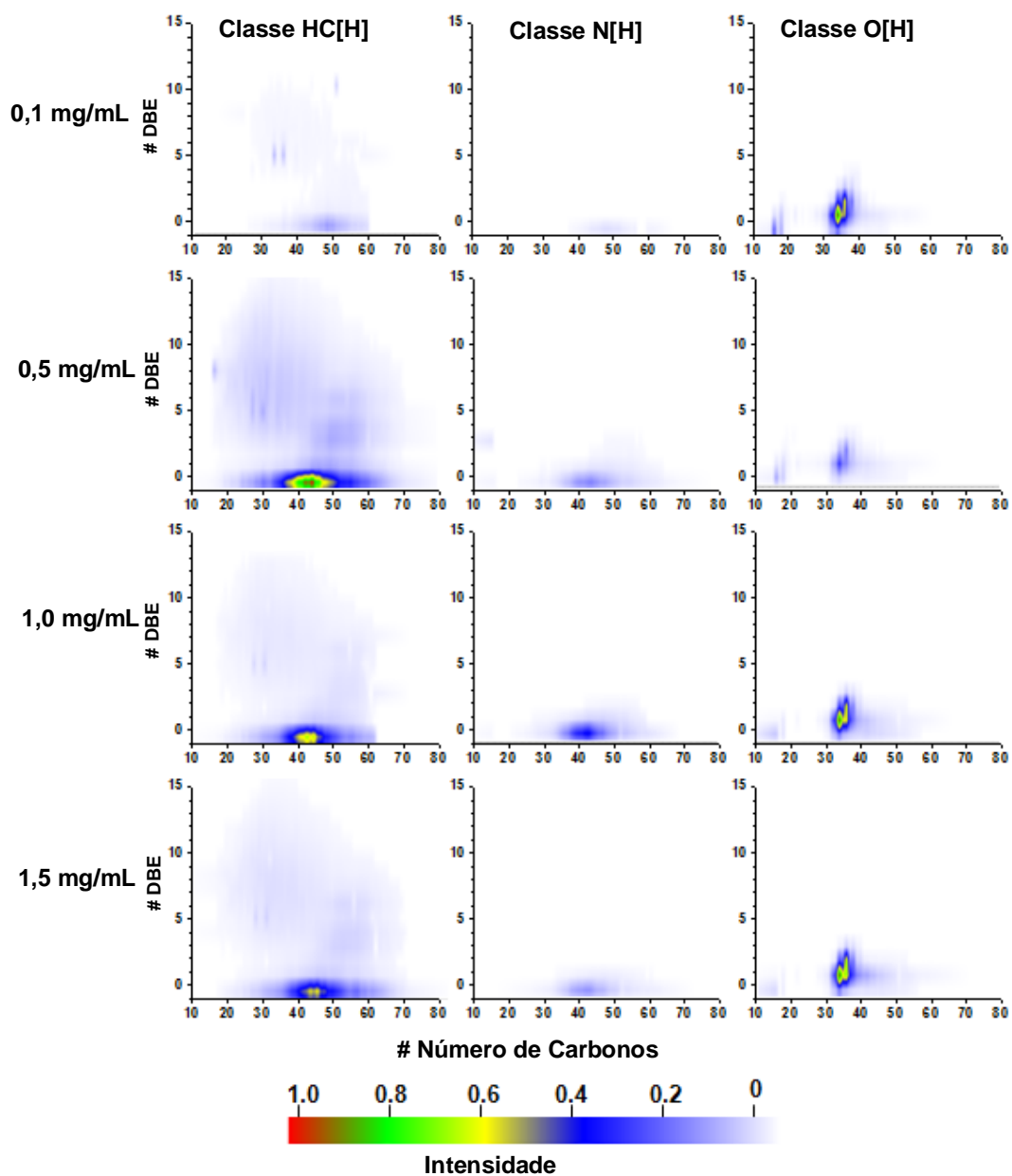


Figura 27. Diagrama de DBE vs número de carbono para a parafina poço em função de sua concentração em isoctano.

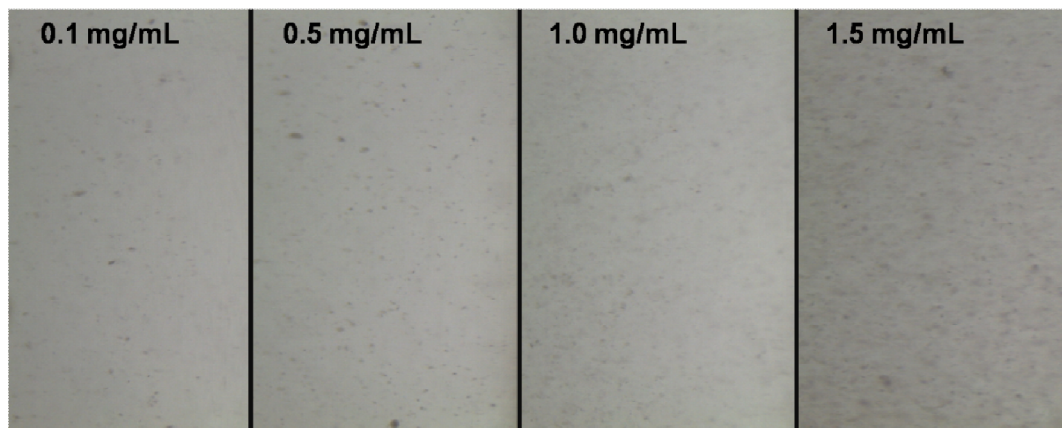


Figura 28. Microfotografia obtido por um microscópio óptico para soluções de parafina em isoctano a diferentes concentrações. Note a formação de particulado (lado esquerdo) para concentrações a partir de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$.

4.2 Dopagem das amostras

Buscando avaliar a interferência do óleo na ionização de parafinas por APCI(+)-FT-ICR MS, a amostra parafina Poço foi dopada com seu respectivo óleo original desparafinado (óleo condensado), e com óleo bruto de baixa porcentagem de saturados em diferentes concentrações: 0, 5, 10, 20, 40 e 60 % (v/v). Os espectros de APCI(+)-FT-ICR MS são mostrados na **Figuras 29 e 30**.

Tabela 3. Propriedades do óleo bruto

Densidade ($^{\circ}$ API)	30,1
Hidrocarbonetos (% m/m)	
Saturados	42,7
Aromáticos	43,6
Resinas	12,6
Asfaltenos	1,1
Número de acidez total (mg KOH/g)	0,1
Viscosidades (mm^2/s)	
20 $^{\circ}\text{C}$	18,90
30 $^{\circ}\text{C}$	13,24
40 $^{\circ}\text{C}$	9,66
50 $^{\circ}\text{C}$	7,32

Quando o óleo condensado original (**Figura 29**) é adicionado, os espectros de APCI(+) revelam a presença de compostos com alto valor de m/z , aumentando assim, a amplitude de compostos detectados. Para o espectro de APCI(+) contendo 5% (v/v) de óleo condensado, uma amplitude de compostos de m/z 200-1000 é observada, onde uma segunda gaussiana centrada em 750 Da, é evidenciada. A abundância da segunda gaussiana é influenciada com o aumento da concentração do óleo condensado. Além disso, o aumento do percentual de óleo condensado aumenta a concentração de compostos heteroatômicos como mostrado na ampliação da **Figura 29** na região de m/z 589.

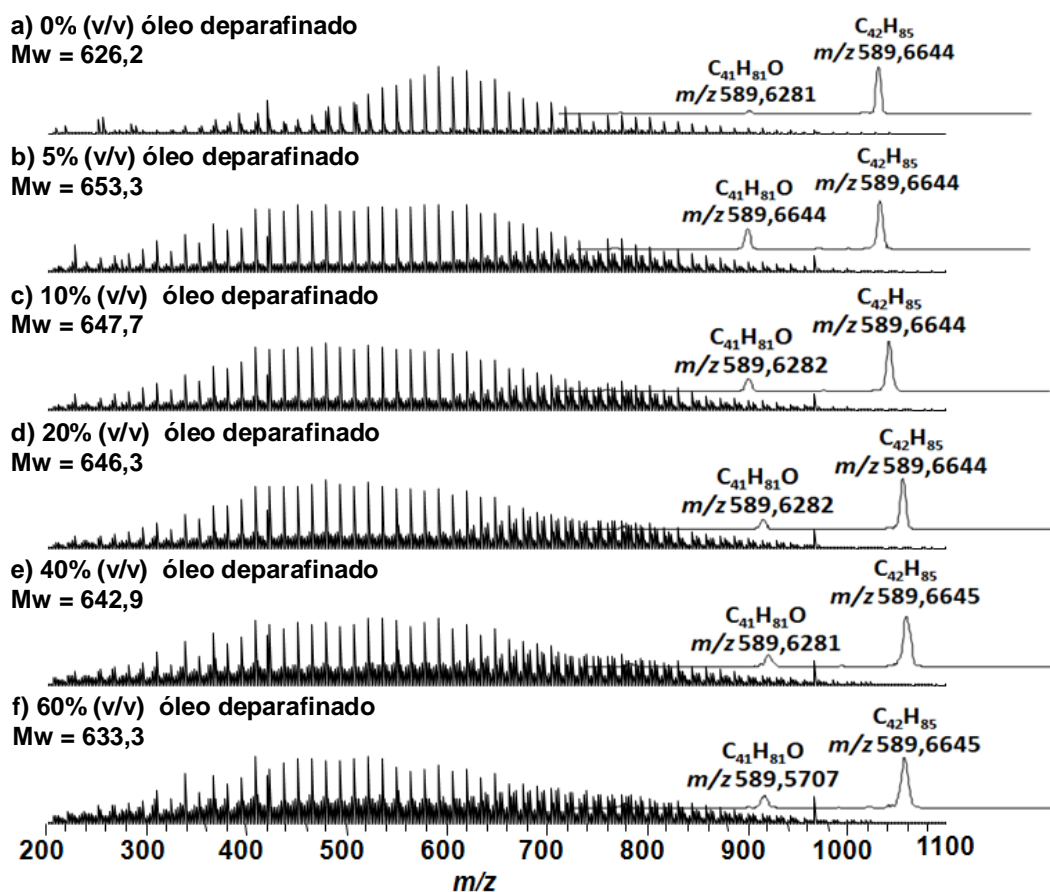


Figura 29. Espectro de APCI(+)-FT ICR MS para misturas de parafina poço e seu óleo original desparafinado

Ao adicionarmos o óleo bruto na amostra de parafina poço, **Figura 30**, é notado que à medida que a porcentagem de óleo bruto aumenta, ocorre uma supressão do sinal, sendo que porcentagens maiores que 20% (v/v), o espectro

torna-se totalmente suprimido. Além disso, o valor de M_w desloca para direita havendo um aumento do valor. Pelas ampliações dos espectros, em uma única região, observa-se um aumento dos sinais para classes oxigenadas com o aumento da porcentagem do óleo bruto.

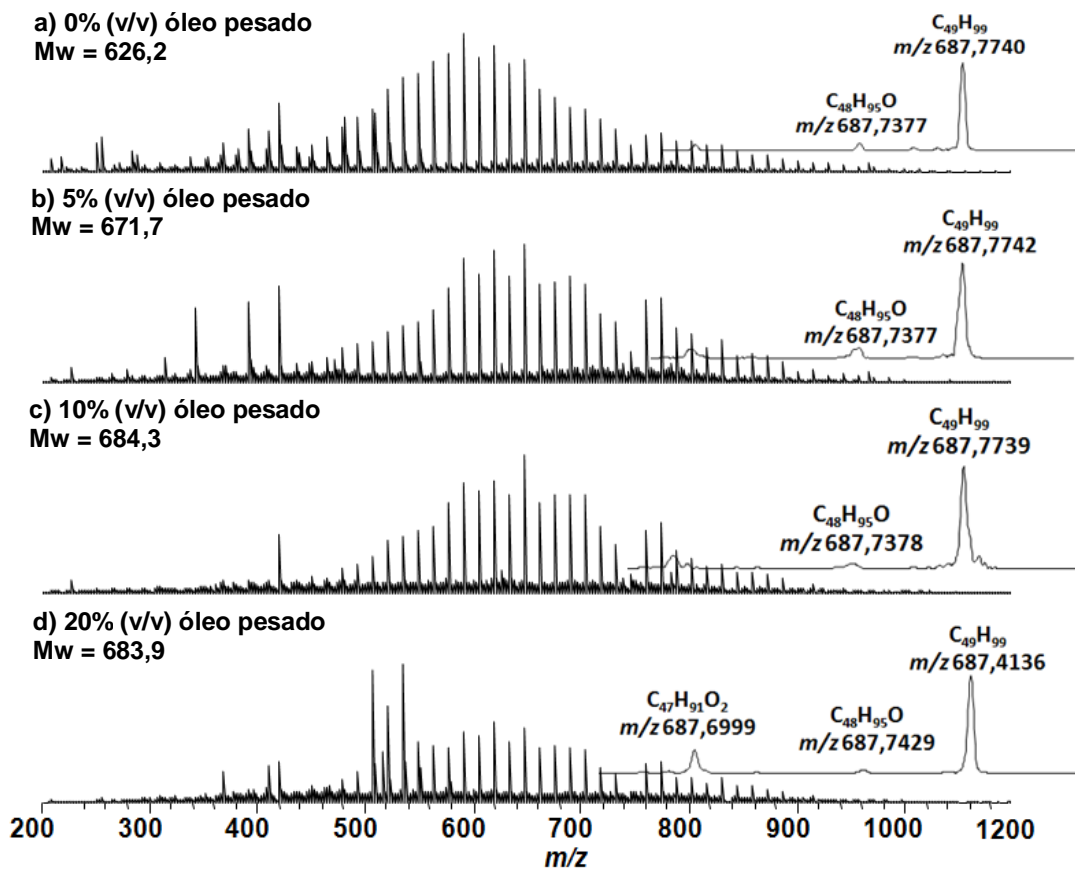


Figura 30. Espectro de APCI(+)-FT ICR MS para misturas de parafina poço e óleo pesado

O gráfico de distribuição de classes, **Figura 31**, mostra que, mesmo após a dopagem das amostras, a classe HC[H] apresenta-se como majoritária. Isso deve-se ao fato do óleo condensado (óleo de mesma origem da parafina) apresentar composição semelhante ao da parafina do qual teve origem.

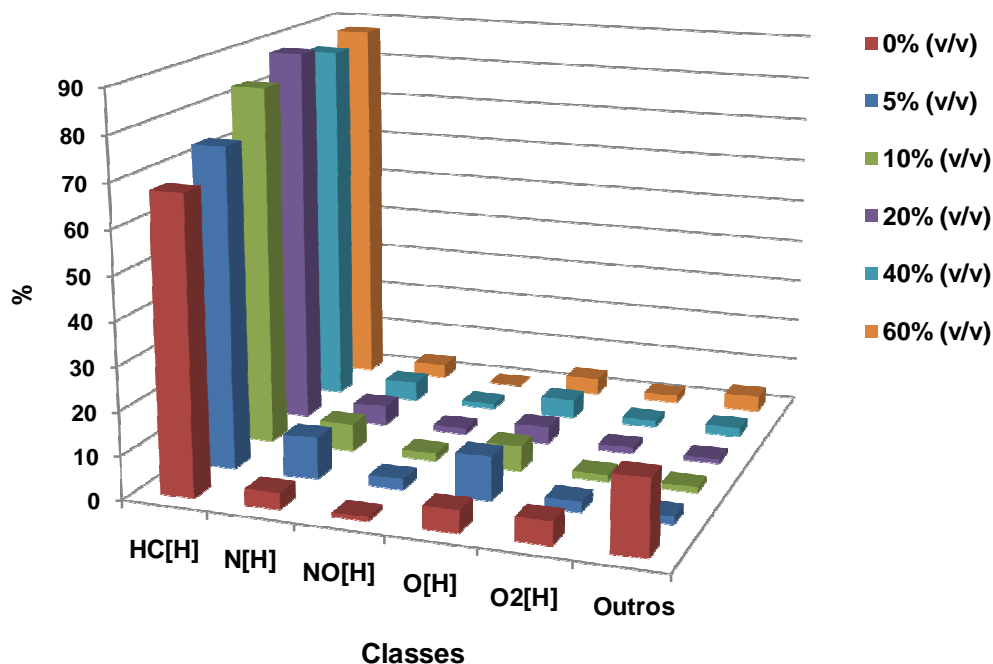


Figura 31. Distribuição de Classes para misturas de parafina poço e seu óleo original desparafinado.

Ao analisarmos o gráfico de distribuição de classes para parafina dopada com óleo bruto, **Figura 32**, verificamos que mesmo aumentando a porcentagem das dopagens há um aumento da classe HC[H]. Isso mostra que, mesmo o óleo apresentando baixa porcentagem de saturados, ainda estão presentes composto aromáticos.

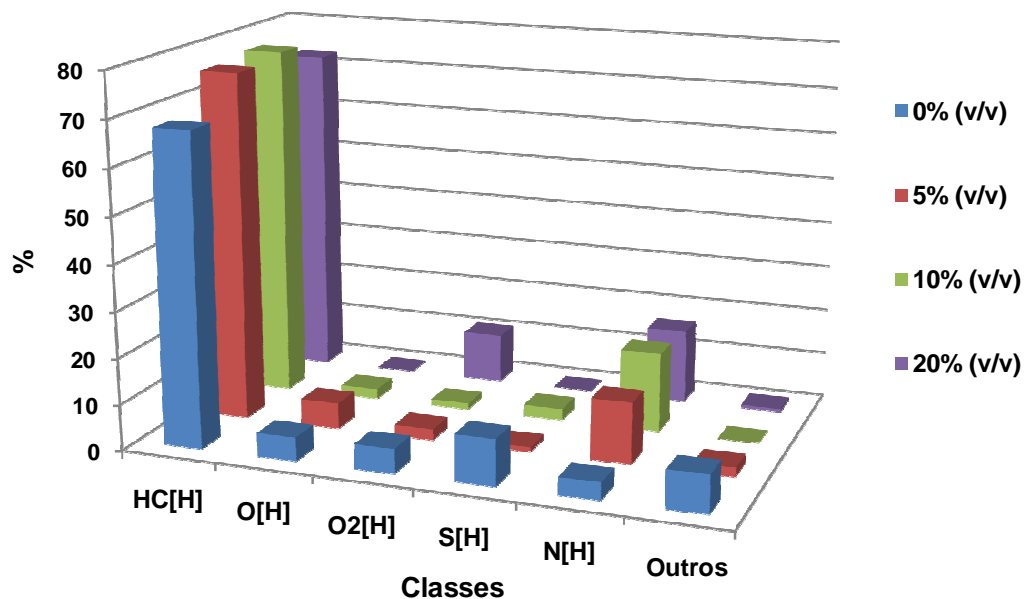
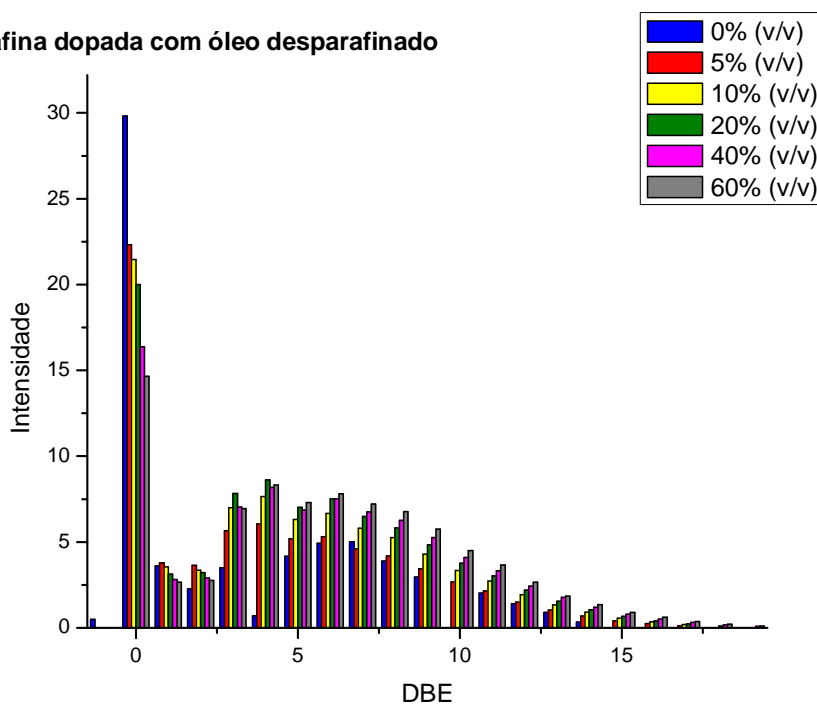


Figura 32. Distribuição de Classes para misturas de parafina poço e óleo pesado

O diagrama de distribuição DBE vs intensidade para a classe HC[H] é mostrado nas **Figuras 33a-b**. Confirmando os resultados apresentados pelo gráfico de distribuição de classes, **Figuras 31** e **32** confirmam os resultados mostrados anteriormente, no qual verificamos a redução da intensidade da classe HC[H] quando em DBE = 0. Isso é devido ao aumento da porcentagem de classes de compostos heteroatômicos e de hidrocarbonetos com DBE > 0.

a) Parafina dopada com óleo desparafinado



b) Parafina dopada com óleo pesado

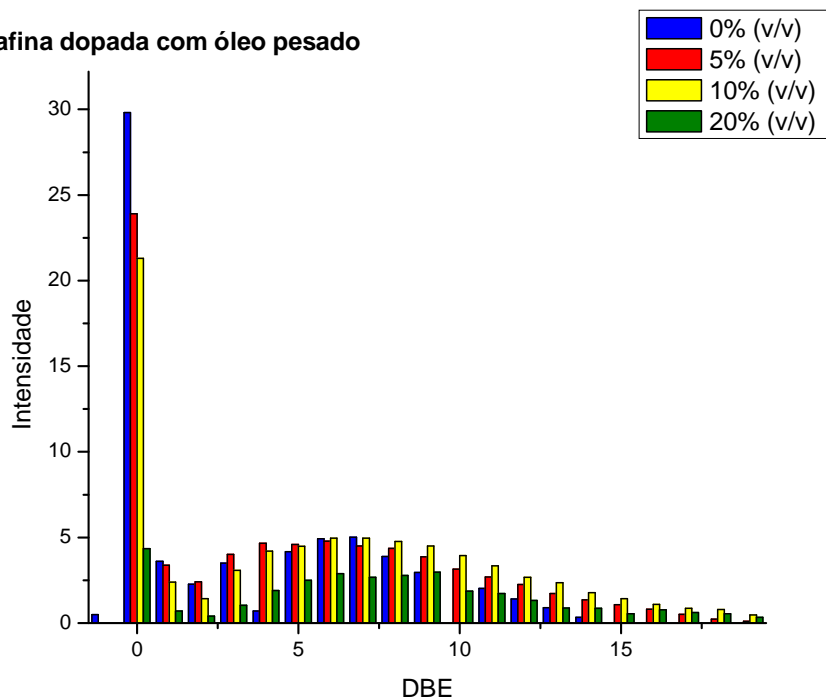


Figura 33. Diagrama de distribuição de DBE por intensidade da classe HC[H]

As **Figuras 34 e 35** mostram a distribuição de DBE vs número de carbonos (CN) dos compostos para as classes HC[H], N[H], O[H], para as misturas parafina poço/óleo condensado e parafina poço/óleo bruto, respectivamente. Os diagramas para a classe HC[H] da amostra com 0 %(v/v) do óleo original, **Figura 34**, apresentam baixo

valores de DBE e elevado número de carbonos: C_{20} - C_{55} e $DBE = 0$ com máximo em C_{45} . No entanto, observa-se que com aumento da porcentagem do condensado original surge uma mancha azul com $DBE = 2$ a 14 e C_{12} - C_{70} , devido ao aumento de compostos aromáticos e ou naftênicos condensados da classe HC[H], gerando um aumento dos hidrocarbonetos. Isso indica que o óleo condensado original é composto principalmente por hidrocarbonetos. Além disso, ocorreu redução de compostos nitrogenados.

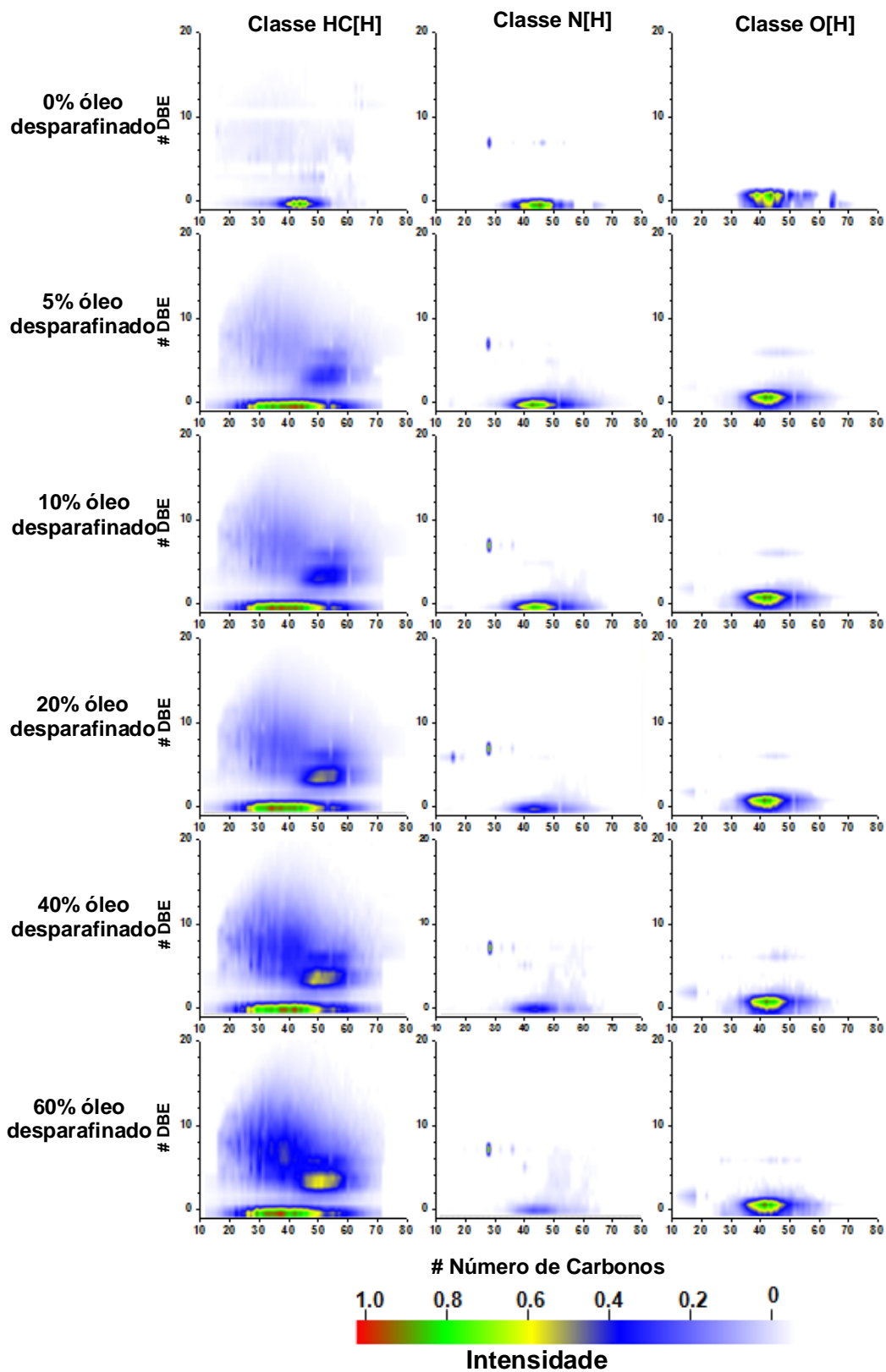


Figura 34. Diagrama de DBE vs número de carbono para misturas Parafina/óleo condensado

Quando a amostra de parafina poço é dopada com um óleo bruto, observa-se o aparecimento de compostos aromáticos, representados por uma mancha azul, com DBE = 2 a 14 e C₂₅-C₆₅. Adicionalmente, existiu uma redução dos compostos com DBE = 0, indicando uma redução de cadeias de hidrocarbonetos normais. Além disso, ocorre redução de compostos nitrogenados e oxigenados com DBE = 0.

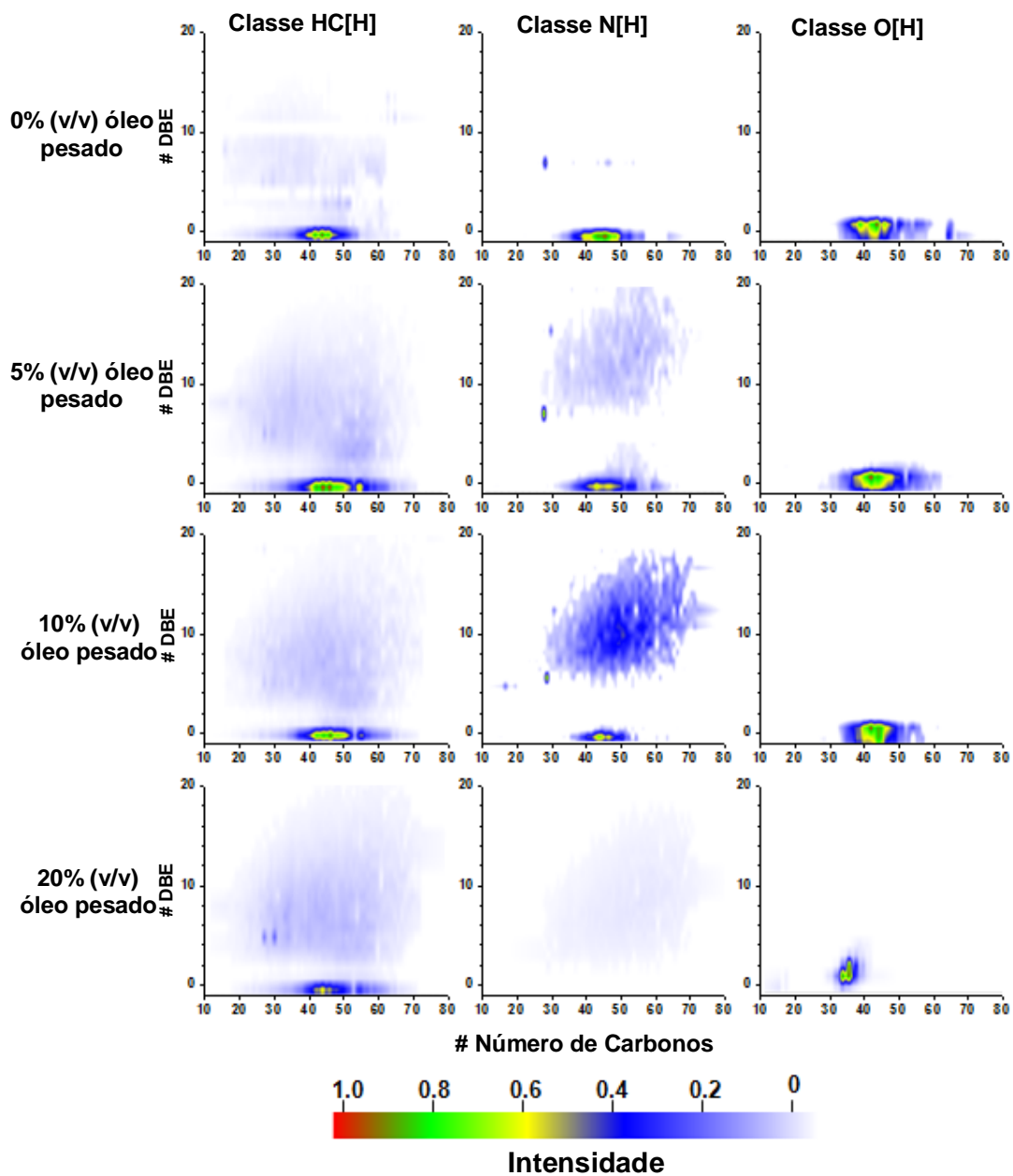


Figura 35. Diagrama de DBE vs número de carbono para misturas Parafina/óleo pesado

4.3 HTGC

Através do método HTGC torna-se possível indicar a composição completa das n-parafinas com elementos de C₁₀ até C₁₀₀. A partir desses resultados, podemos correlacionar e confirmar com os resultados obtidos pela técnica de FT-ICR MS.

Os números de carbono mostrados na parte superior das **Figuras 36 e 37** foram baseados nos tempos de retenção de modelo n-parafinas, sendo possível indicar a composição completa das n-parafinas com números de carbono que mudam de C10 a C70.

Esta técnica de separação é baseada no fato dos componentes da amostra eluírem na coluna cromatográfica de acordo com seus pontos de ebulição. O HTGC é usado para geração de curvas de destilação e para determinar a composição dos hidrocarbonetos na mistura. Portanto, ao caracterizar as amostras parafínicas por HTGC identificamos uma ampla variedade de compostos, através da aplicação de alta temperatura pela técnica de cromatografia gasosa.

Em 2005, Boukadi *et al* relatou uma correlação direta entre os perfis cromatográficos HTGC de n-parafinas com o ponto de fluidez de óleos crus. Em geral, os óleos que têm uma abundância relativa mais elevada de n-alcanos acima de C₃₀ apresentam maior ponto de fluidez. Assim, espera-se que o óleo bruto correspondente a da parafina Poço tenha um elevado ponto de fluidez do que o óleo correspondente a parafina Reduc. Além disso, a predominância de hidrocarbonetos de elevado peso molecular na região de C30-C60 do cromatograma é observado para parafina Poço, **Figura 37**, indicando uma precipitação desses hidrocarbonetos ao longo do tempo no tanque de armazenamento.

Comparando com os resultados de APCI(+)-FT-ICR MS, os espectros mostram uma menor amplitude de compostos com C₂₀-C₆₅ devido a técnica não alcançar compostos menores que *m/z* 200. No entanto, a técnica de HTGC identificou apenas os hidrocarbonetos saturados, ao passo que os hidrocarbonetos ramificados, cíclicos e aromáticos foram tipicamente detectados pela técnica de APCI(+)-FT-ICR MS.

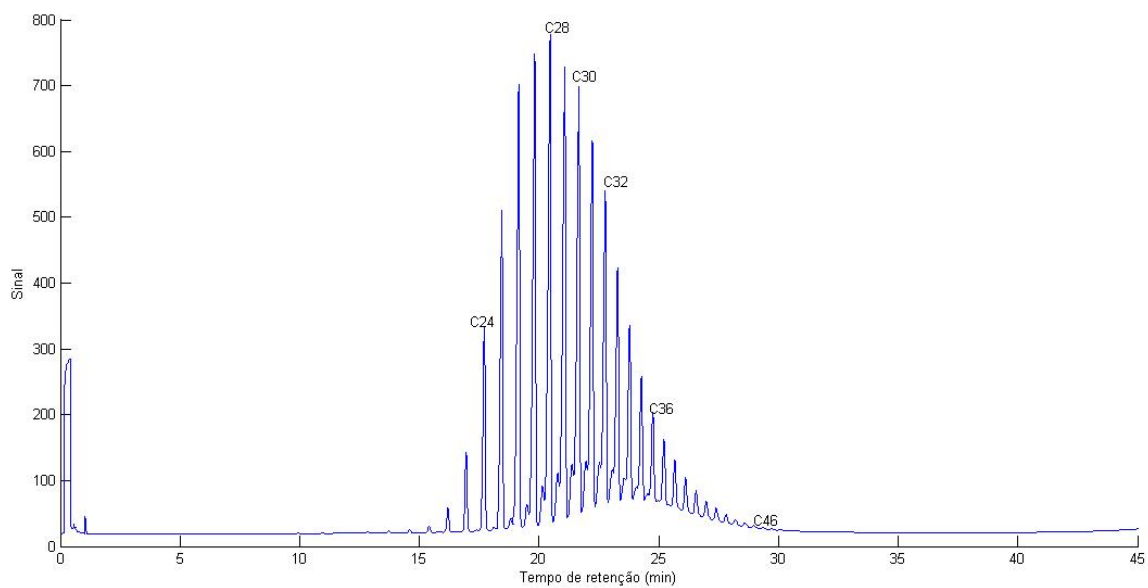


Figura 36. Cromatograma da amostra Parfina reduc

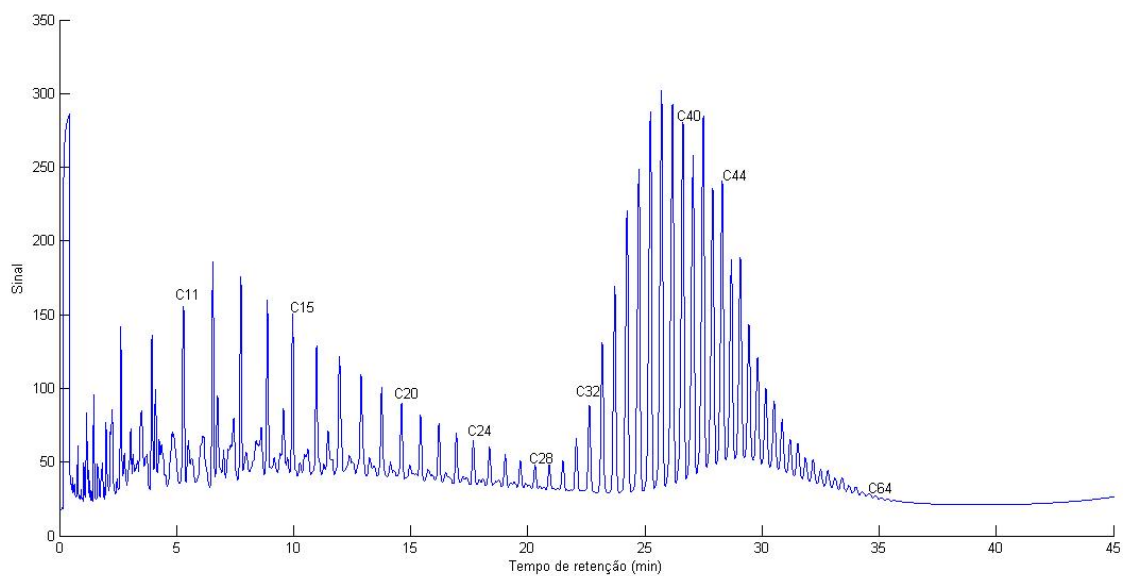


Figura 37. Cromatograma da amostra Parfina poço

4.4 APCI(+)-FT-ICR MS *versus* HTGC

Com intuito de comprovar a exatidão analítica da técnica de FT-ICR MS, foram utilizados cinco padrões de parafinas, Wax, Sigma-Aldrich, Vetec, Reduc e Poliwax, a fim de comparar seus resultados com a técnica de HTGC.

Os espectros de APCI(+)-FT-ICR MS para os padrões são mostrados na **Figura 38a-e**. Ambos padrões apresentaram compostos detectados na região de m/z de 200 a 650, sendo que o padrão Poliwax atingiu máximo de m/z 1100. Esses espectros apresentaram valores de distribuição de massa molar média, M_w , centrado próximo de 431 Da, 444,3 Da, 571,8 Da, 551,4 Da e 661,8 Da, para Wax, Sigma-Aldrich, Vetec, Reduc e Poliwax, respectivamente, abrangendo desde compostos mais leves até os mais pesados devido ao emprego de diferentes padrões.

Pelas ampliações na região de m/z 323, confirmamos a maior seletividade e eficiência do solvente isoctano na ionização de hidrocarbonetos. Isso é melhor visualizado na expansão ilustrado no lado direito da **Figura 38**, onde observamos o íon $[C_{23}H_{48} - H]^+$, de m/z 323,3673, com intensidade superior em relação aos íons heteroatômicos.

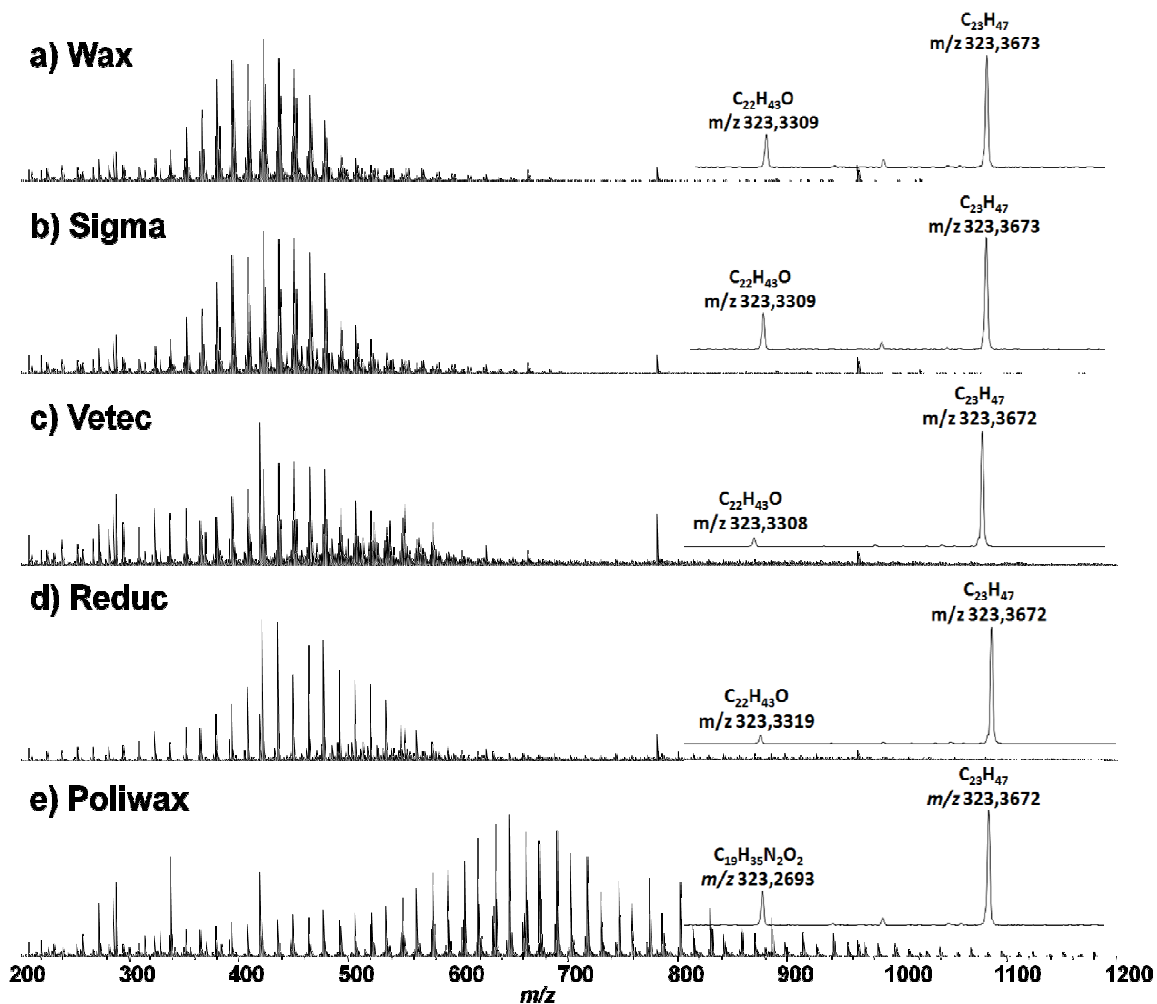


Figura 38. Espectros de APCI(+)-FT-ICR MS para os padrões de parafina: a) Wax; b) Sigma; c) Vetec; d) Reduc; e) Poliwax.

Pelo gráfico de classes para os padrões de parafinas, **Figuras 39**, verifica-se uma maior porcentagem da classe HC[H] para o padrão Reduc, considerada parafina em grau alimentar obtida por processos de desparafinação, seguido pelas classes N[H], NO[H], NO₂[H] e O[H], sendo predominante a classe N[H] para o padrão Wax. Assim, o gráfico de classes corrobora com os espectros da **Figura 38**, no qual observa-se um aumento da intensidade da classe HC[H] nos padrões mais puros, Reduc e Vetec, e sinais mais elevados para íons heteroatômicos, $[C_{22}H_{42}O + H]^+$ de m/z 323,3309 para os padrões Wax, Sigma e Poliwax.

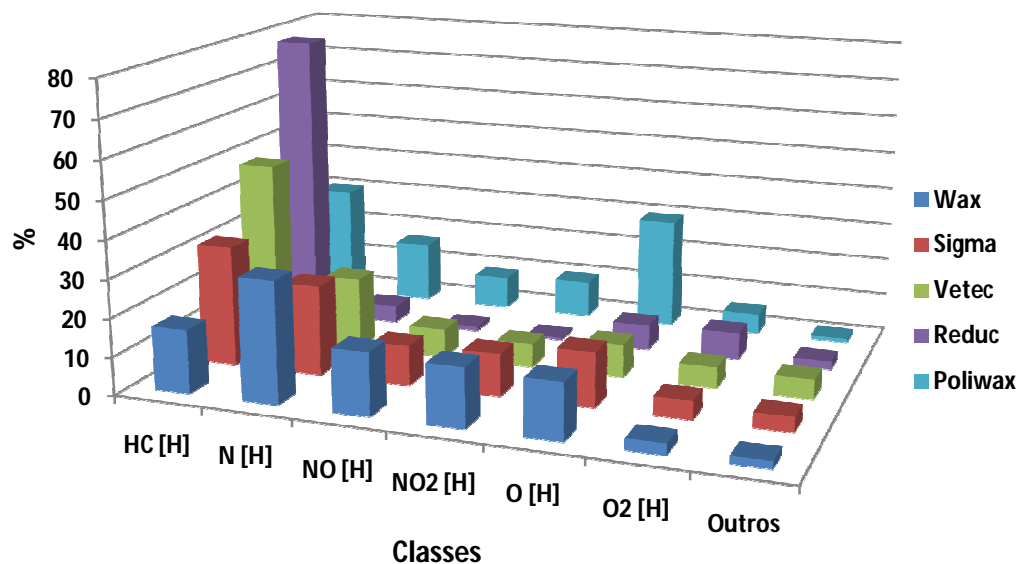


Figura 39. Distribuição de classes para os padrões de parafina.

Ao construir o diagrama de distribuição DBE vs intensidade para a classe HC[H], **Figuras 40**, nota-se que o padrão Poliwax, mesmo com menor porcentagem da classe HC[H] com relação aos padrões mais puros, Reduc e Vetec, atingiu maiores intensidades para compostos com DBE = 0, referentes as n-parafinas, mostrando ausência de compostos aromáticos devido a baixa ou nenhuma intensidade observada para os demais valores de DBE.

Visualizamos também elevadas intensidades para compostos aromáticos para o padrão Reduc, indicando além da presença das n-parafinas, DBE = 0, os demais compostos insaturados com DBE 3 a 7. Comportamento semelhante é observado para o padrão Vetec, apresentando intensidades semelhantes tanto para os compostos insaturados, DBE = 0, quanto os insaturados, DBE 3 a 5.

Pelo gráfico de DBE vs intensidade, **Figura 40**, confirmamos que o padrão Wax possui a menor número de compostos HC[H] devido a baixa intensidade dessa classe, além de apresentar maior quantidade de compostos heteroatômicos, como foi mostrado na **Figura 39**.

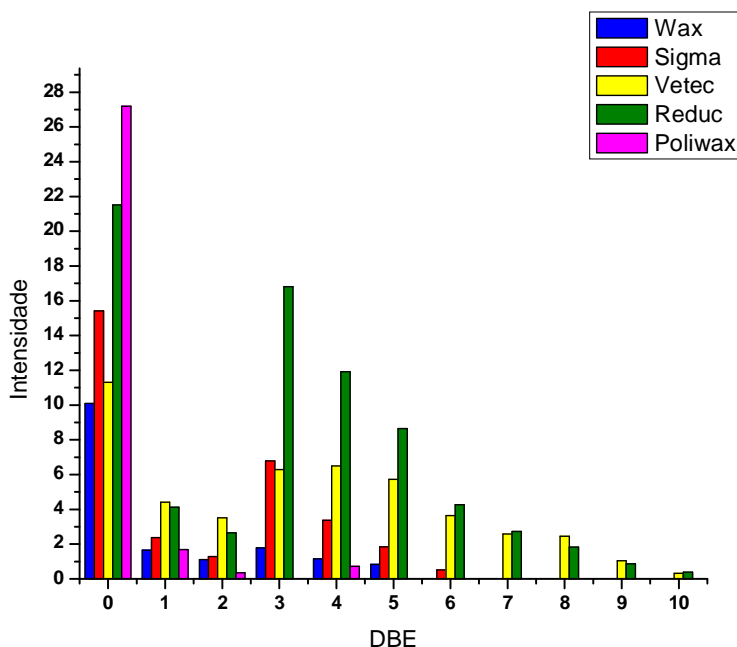


Figura 40. Diagrama de distribuição de DBE vs Intensidade para padrões de parafina

Os gráficos de DBE vs NC das classes HC[H], N[H] e O[H], **Figura 41**, retrata os compostos presentes nos padrões de parafina. As *n*-parafinas são observadas com maior intensidade nos padrões Sigma-Aldrich e Reduc, e o padrão Poliwax, como esperado, apresentou maior amplitude para distribuição dos seus compostos.

As parafinas lineares, DBE = 0, correspondem a primeira distribuição com NC de C₁₅-C₄₂, padrão Sigma, e de C₁₅-C₅₀ para padrão Reduc. No padrão Reduc destaca-se o surgimento de uma segunda distribuição, DBE = 2 a 7, que representa os compostos aromáticos, com NC de C₂₅-C₅₂. Esse fato confirma o gráfico de DBE por intensidade, **Figura 40**, visto que foram identificados, além das parafinas lineares, compostos com DBE > 0. Comprovamos ainda a baixa intensidade de compostos HC[H] no padrão Wax, DBE = 0 e C₁₈-C₃₈, e alta representatividade dos compostos heteroatômicos, principalmente nitrogenados como observado no gráfico de classes, **Figura 39**, que apresenta DBE = 0 a 1 e C₂₄-C₄₀, classe N[H], e com menor intensidade a classe O[H], DBE = 0 a 1 e C₂₄-C₄₀.

O padrão Poliwax apresenta um comportamento distinto dos demais. Pelo diagrama de DBE vs NC, são visualizados uma ampla variedade de compostos alquilados, C₂₂ a C₇₆, em DBE = 0, representados por diferentes distribuições

variando com o valor do NC. Isso indica que o padrão Poliwax trata-se de uma mistura de compostos, principalmente n-parafinas, confirmando os dados do gráfico de DBE vs Intensidade, **Figura 40**, no qual há um destaque para os compostos em DBE = 0. Além disso, verificamos que este padrão contém elevadas porcentagens das classes HC[H] e O[H], corroborando com o gráfico de classes, **Figura 39**.

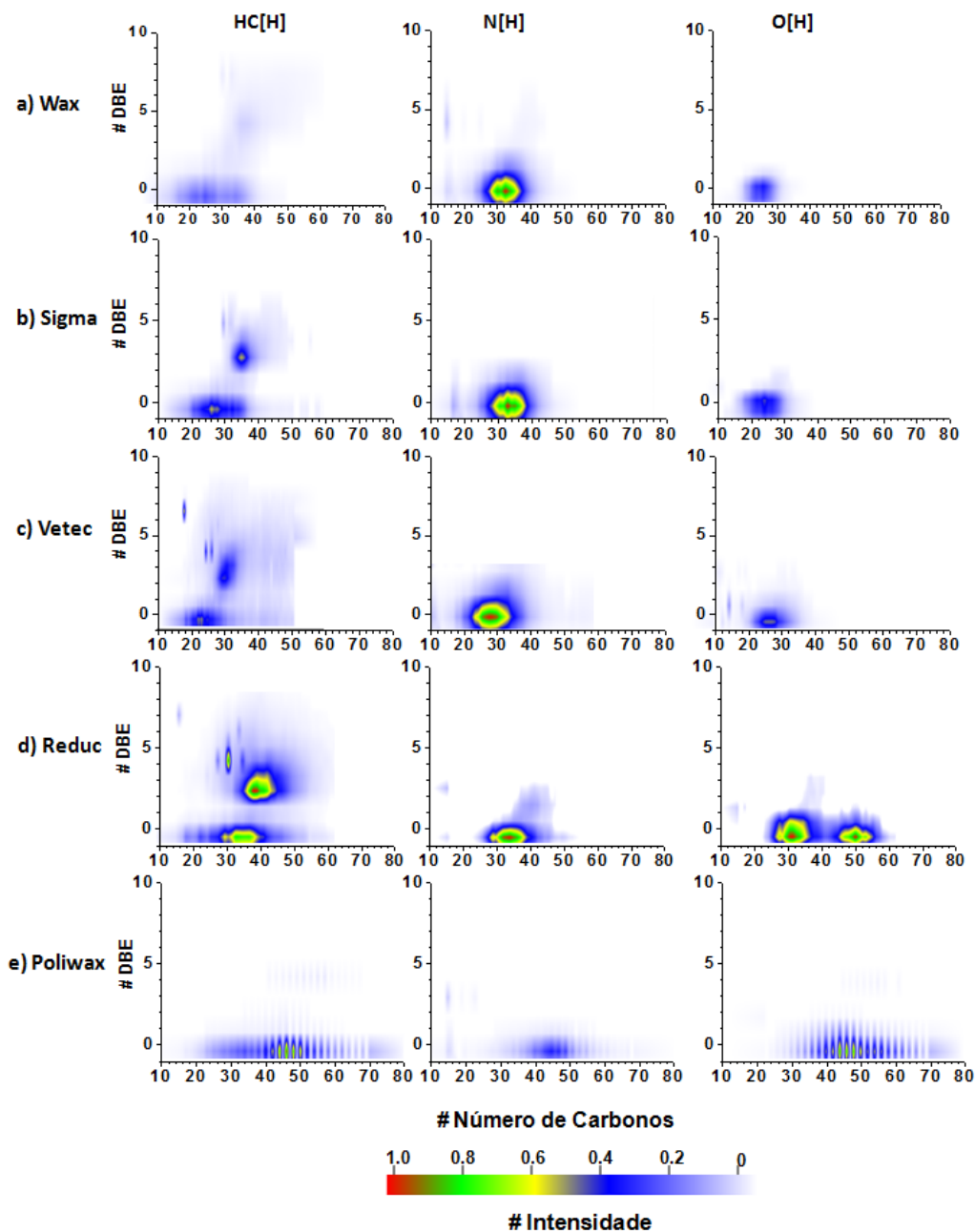


Figura 41. DBE vs número de carbono para padrões de parafinas

Utilizando a técnica HTGC, foram obtidos os cromatogramas dos cinco padrões nos quais estão representados somente os compostos saturados, enquanto por APCI(+)-FT-ICR MS são identificados hidrocarbonetos ramificados, cíclicos e aromáticos. Pelas **Figura 42 a-e**, notamos que os cromatogramas contemplam compostos de C₁₅ a C₃₉ para os padrões Wax, Sigma e Vetec; C₂₁ a C₄₆, padrão Reduc e de C₇ a C₁₂₀, para o padrão Poliwax. Os cromatogramas dos padrões Wax, Sigma, Vetec e Reduc comprovam os resultados pelo APCI(+). Contudo, os resultados por FT-ICR MS atingiram compostos com massa molecular maiores, não identificando compostos menores, como no padrão Poliwax, devido a técnica não alcançar compostos menores que *m/z* 200. Além disso, compostos com C₁₂₀ não foram encontrados por APCI(+)-FT-ICR MS.

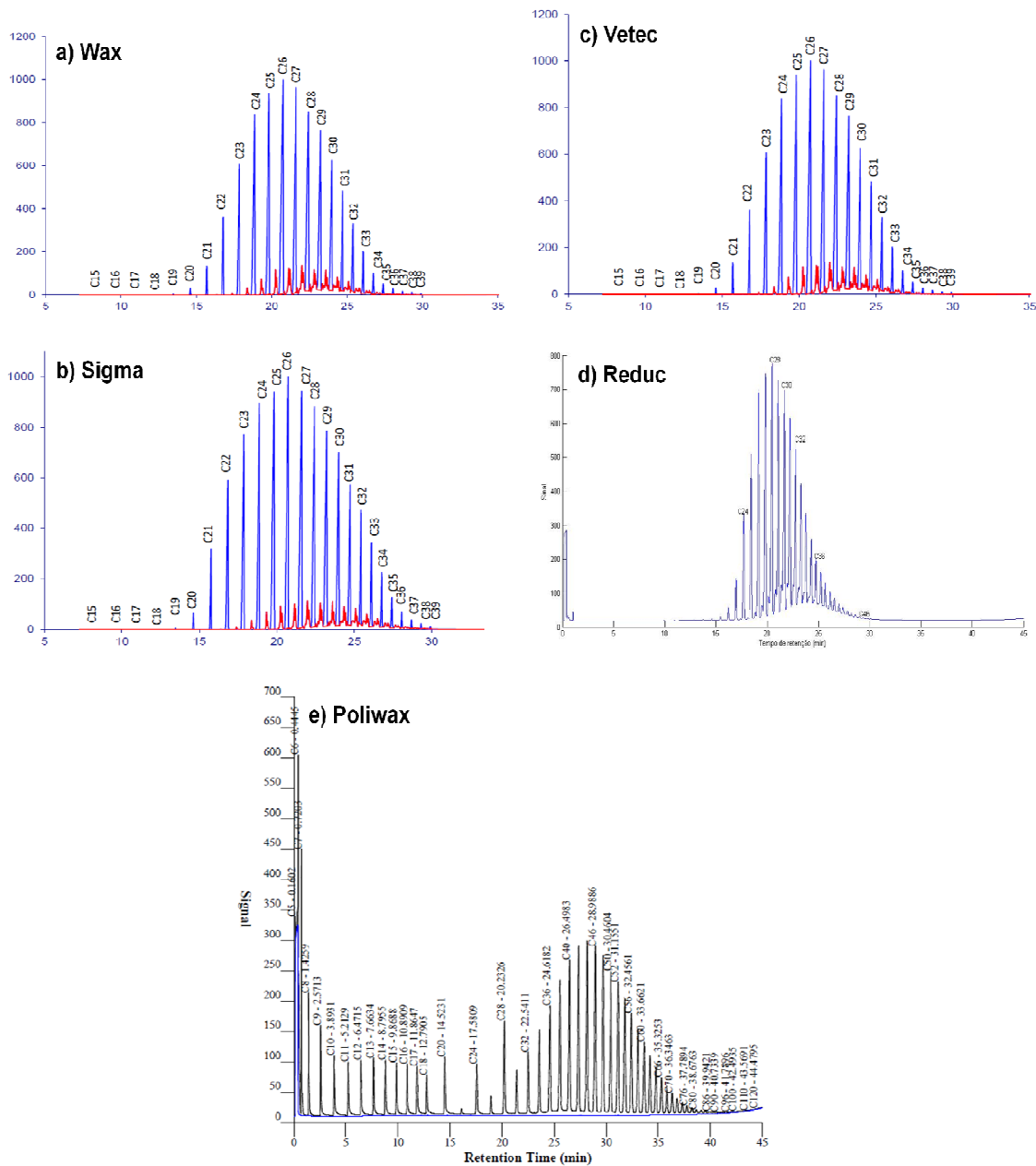


Figura 42. Cromatograma de padrões de parafinas: a) Wax; b)Sigma;c) Vetec; d) Reduc; e) Poliwx.

5. CONCLUSÕES

O estudo da técnica de FT-ICR MS na caracterização das parafinas, revelou diferenças com relação a população de moléculas ao comparar diferentes solventes e concentrações. Aplicando o APCI(+) com a variação dos solventes alifáticos saturados, verificamos maior eficiência para ionização das n-parafinas para isoctano e, para solventes como pentano, identificação de outros compostos, como os oxigenados e os aromáticos. Além disso, através de solventes com maior cadeia carbônica e ramificações obteve-se espectros com maior amplitude para m/z .

Outro fator de grande influência é a concentração, visto que concentrações elevadas ou muito baixas há supressão do perfil da gaussiana e problemas para solubilização da amostra, sendo a concentração de 0,5 mg/mL responsável pelos melhores índices da classe HC[H] com DBE = 0.

Ao realizar a dopagem das amostras em diferentes porcentagens, observamos as interferências na análise causada pelas misturas de parafina/óleo, mostrando-se necessário aplicação de técnicas de extração das parafinas para identificá-las.

A técnica de HTGC foi empregada para as análise de parafinas com intuito de comparar os dados por APCI(+)-FT-ICR MS. Desse modo, confirmamos a ionização das n-parafinas devido a amplitude dos compostos identificados na espectrometria de massas com relação a HTGC, método tradicional para caracterização dos hidrocarbonetos saturados. Contudo, o APCI(+)-FT-ICR MS identificou tanto as n-parafinas quanto as iso-parafinas e cicloparafinas, que não são observadas por HTGC.

6. REFERÊNCIAS

1. SPEIGHT, J. G. *Handbook of Petroleum Analysis*. John Wiley and Sons, Inc.: New York, 2001.
2. THOMAS, J. E.; TRIGGIA, A. A.; CRORREIA, C. A.; FILHO, C. V.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; SOUZA, J. E.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGA, R. V. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRÁS, 2ª ed, 271 p. 2001.
3. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ORG). *Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2013*. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?dw=62398>>. Acesso em: 03 set. 2014.
4. LIMA, V. S. *Avaliação da influência da temperatura de corte sobre as frações asfálticas*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Tecnologia de processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 155 p, 2008.
5. WINTER, A. *Caracterização de Frações Ultra-Pesadas de Petróleo Nacional por meio do Processo de Destilação Molecular*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 137 p, 2007.
6. SECRETARIA DE DESENVOLVIMENTO DO ESPÍRITO SANTO - SEDES (Org.). *Petróleo e Gás Natural*. Disponível em: <<http://www.sedes.es.gov.br/index.php/setores-produtivos/petroleo-e-gas-natural>>. Acesso em: 20 set. 2014.
7. TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. *Petroleum Formation and Occurrence*. Berlin, Springer-Verlag, 2ª.ed, 1984.
8. VAZ, Boniek Gontijo. *Petroleômica por FT-ICR MS: desvendando a composição de polares do petróleo e derivados*. Tese de Doutorado. Curso de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Unicamp, Campinas, 191p, 2011.
9. DAVIES, J. F.; LUCAS, A. G. *Modern Petroleum Technology*. Downstream. The institute of petroleum. 6ª ed. Vol. 2, 2000.

10. SOARES, R. G. F. *Otimização do fluxo de óleos parafínicos*. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 90 p., 2009.
11. CURSO DE FORMAÇÃO DE OPERADORES DE REFINARIA. *Processos de refino*. PETROBRÁS. Curitiba, 2002.
12. OLIVEIRA, G. E. *Comportamento de fases de parafinas, asfaltenos e ácidos naftênicos de petróleo e influência da presença de aditivos poliméricos*. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 227 p., 2006.
13. OLIVEIRA, R. C. *Estudo experimental do escoamento água-óleo com precipitação de parafinas em dutos submarinos*. Dissertação de mestrado. Curso de Ciências e Engenharia de Petróleo, Instituto de Geociência, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 167 p., 2005.
14. SALLES, W. F. L. *Sistemas Microemulsionados para solubilização de depósitos parafínicos*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2000.
15. BARBOSA, W. J. *Obtenção de Dados de Solubilidade de Parafinas em n-Alcanos Leves por meio de Métodos Sintético e Analítico*. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal 100 p., 2003.
16. KOZHINOV, A. N.; ZHUROV, K. O.; TSYBIN, Y. O.. *Iterative Method for Mass Spectra Recalibration via Empirical Estimation of the Mass Calibration Function for Fourier Transform Mass Spectrometry-Based Petroleomics*. Analytical Chemistry, Lausanne, v. 2, n. 85, p.6437-6445, jun. 2013.
17. ZHOU, X.; SHI, Q.; ZHANG, Y.; ZHAO, S.; ZHANG, R.; CHUNG, K. H.; XU, C. *Analysis of Saturated Hydrocarbons by Redox Reaction with Negative-Ion Electrospray Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*. Anal. Chem, Beijing, China, 2012.
18. DIAS, H. P. ; PEREIRA, T. M. C. ; VANINI, G ; DIXINI, P. V. M. ; CELANTE, V.G.; CASTRO, E.V.R. ; VAZ, B. G. ; GOMES, A. O. ; AQUJE, G. M. F. V. ; ROMÃO, Wanderson . *Monitoring the degradation and the corrosion of naphthenic acids by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and atomic force microscopy*. Fuel (Guildford), p. 85-95, 2014.

19. PEREIRA, T. M. C. ; VANINI, G. ; TOSE, L. V. ; CARDOSO, F. M. R. ; FLEMING, F. P. ; ROSA, P. T. V. ; THOMPSON, C. J. ; CASTRO, E. V. R. ; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. *FT-ICR MS analysis of asphaltenes: Asphaltenes go in, fullerenes come out.* Fuel (Guildford), v. 131, p. 49-58, 2014.
20. ZHOU, X.; SHI, Q.; ZHANG, Y.; ZHAO, S.; ZHANG, R; CHUNG, K. H; XU, C. *Characterization of Saturated Hydrocarbons in Vacuum Petroleum Residua: Redox Derivatization Followed by Negative-Ion Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry.* Energy Fuels. Beijing, People's Republic Of China, p. 417-422. 2013.
21. PEREIRA, A. S; AQUINO, F. R. N. *Estado da arte da cromatografia gasosa de alta resolução e alta temperatura.* Química Nova, Rio de Janeiro, v. 3, n. 23, p.370-380, 2000.
22. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Spectrometric identification of Organic Compounds.* 7. ed., John Wiley & Sons Ed., Danvers, 13 p., 2005.
23. LORENTE, E.; BERRUECO, C.; KANDIYOTI, R. *The detection of high-mass aliphatics in petroleum by matrixassisted laser desorption/ionisation mass spectrometry.* Mass Spectrom., London, v. 1, n. 26, p.1581-1590, 2012.
24. GAO, J.; OWEN, B. C.; BORTON II, D. J.; JIN, Z.; KENTTAMAA, H. I. *HPLC/APCI Mass Spectrometry of Saturated and Unsaturated Hydrocarbons by Using Hydrocarbon Solvents as the APCI Reagent and HPLC Mobile Phase.* J. Am. Soc. Mass Spectrom. p. 816-822, 2012.
25. ROCHA, L. B. *Projeto de uma unidade de fracionamento atmosférico de petróleo utilizando HYSYS.* Monografia (Graduação) - UFC, Fortaleza, p. 101, 2009.
26. PEREIRA, T. M. C. *Aplicações da Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons por Transformada de Fourier (FT-ICR MS) em Petroleômica.* Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, p. 136, 2013.
27. ASTM Method D 2892-05a. *Standard Test Method for Distillation of Crude Petroleum: (15-Theoretical Plate Column).* West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2005.
28. ASTM Method D 5236-07a. *Standard Test Method for Distillation of Heavy Hydrocarbon Mixtures (Vacuum Potstill Method).* West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2007.

29. ASTM Method D 664-06a. *Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration*, West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2006.
30. ASTM Method D 7042. *Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinetic Viscosity)*. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2004.
31. BRASIL. *Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*. Resolução nº 263, de 20.10.1998. Ficam estabelecidos, através desta portaria, os critérios para a fixação do preço mínimo do petróleo. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil. Poder Executivo, Brasília, DF, 20 mar 2008. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/brasil-rounds/round1/Docs/LDOC08_pt.pdf> Acesso em: 10 abril 2013.
32. VAZ, B. G.; ABDELNUR, P. V.; ROCHA, W. F. C.; GOMES, A. O.; PEREIRA, R. C. L. *Predictive Petroleomics: Measurement of the Total Acid Number by Electrospray Fourier Transform Mass Spectrometry and Chemometric Analysis*. Energy Fuels, Rio de Janeiro, v. 1, n. 27, p.1873-1880, 2013.
33. QIAN, K., ROBBINS, W. K., HUGHEY, C. A., COOPER, H. J., RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. *Resolution and identification of 3,000 crude acids in heavy petroleum by negative-ion microelectrospray high-field Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry*, Energy and Fuels, 15, 1505 – 1511, 2001.
34. Qian, K.; Rodgers, R. P.; Hendrickson, C. L.; Emmett, M. R.; Marshall, A. G. *Reading chemical fine print: Resolution and identification of 3,000 nitrogen-containing aromatic compounds from a single electrospray ionization fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrum of heavy petroleum crude oil*, Energy and Fuels, 15, p. 492 – 498, 2001.
35. OLIVEIRA, G. E. *Comportamento de fases de parafinas, asfaltenos e ácidos naftênicos e influência da presença de aditivos poliméricos*. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais e Metalúrgica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, p. 226, 2006.
36. DALMASCHIO, G. P. *Caracterização de compostos polares no petróleo por espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão - ESI-FT-ICR MS*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo. 85 p. 2012.

37. ROMÃO, W. *Novas Aplicações da Espectrometria de Massas em Química Forense*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 201 p. 2010.
38. DE HOFFMANN, E., CHARETTE J.; STROOBANT, V. *Mass spectrometry - Principles and applications*, 1996.
39. MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. *Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis*. *Acc. Chem. Res.* 37, 53-59, 2004.
40. COLE, R. B. *Some tenets pertaining to electrospray ionization mass spectrometry*. *Journal of Mass Spectrometry* 2000, 35, (7), 763-772.
41. MILLAN, M., BEHROUZI, M., KARAKA, F., MORGAN, T. J., HEROD, A. A., KANDIYOTI, R. *Characterising high mass materials in heavy oil fractions by size exclusion chromatography and MALDI-mass spectrometry*. *CatalysisToday*; p 154 - 164, 2005.
42. PANTOLA, P. A. *Caracterização do petróleo por técnicas espectroscópicas e sua utilização na avaliação e desenvolvimento de métodos de inferência em processo de refino*. Tese (Doutorado) - Departamento de Engenharia Química, Usp, São Paulo, p. 162, 2010.
43. HAUSCHILD, J. M. *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry for petroleomics*. Thesis (Doctor) - Oxford, Reino Unido, p. 209, 2011.
44. COMISAROW, M. B.; MARSHALL, A. G. *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Spectroscopy*. *Chem. Phys. Lett.* 25, 282-283, 1974.
45. CROTTI, A. E. M.; VESSECCHI, R.; LOPES, J. L. C.; LOPES, N. P. *Espectrometria de massas com ionização por "electrospray": Processos químicos envolvidos na formação de íons de substâncias orgânicas de baixo peso molecular*. *Quim Nova*, 29 (2), 287-292, 2006.
46. SILVERSTEIN, R. M. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7. ed. Rio de Janeiro: Ltc, p. 508, 2007.
47. KLITZKE, C. F. *Aplicações da Espectrometria de Massas de Altíssima Resolução e da Mobilidade Iônica Aoplada a Espectrometria de Massas em Estudos de Geoquímica Orgânica*. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p. 173, 2012.
48. MARSHALL, A. G.; SCHWEIKHARD, L. *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: Technique developments*. *Int. J. Mass Spectrom.* 118/119, 37-70, 1992.

49. KRAJ, A.; DESIDERO, D. M.; NIBBERING, N. M.; EKMAN, R.; SILBERRING, J.; WESTMAN-BRINKMALM, A. M. *Mass Spectrometry: Instrumentation, Interpretation, and Applications*. John Wiley & Sons, Bruxellas, Bélgica, 2008.
50. Herrera, L. C.; Grossert, J. S.; Ramaley, L. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.* 19, 1926-1941, 2008.
51. FIGUEIREDO, A. R. *Estudo Teórico e Experimental de Proteômica Estrutural por Espectrometria de Massas Acoplada à Ligação Cruzada*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p. 97, 2010.
52. DUNSTAN, A. E.; BROCKS, B. T. *The Science of petroleum*. Oxford University Press, v.5, 55-77, 1950.
53. FERREIRA, A. A. *A destilação simulada na indústria do petróleo*. Quím. N., Rio de Janeiro, v. 28, n. 3, p.478-482, 2005.
54. ROCHA, L. B. *Projeto de uma unidade de fracionamento atmosférico de petróleo utilizando HYSYS*. Monografia (Graduação) - Ufc, Fortaleza, p. 101, 2009.
55. LIMA, M. F. P. *Aplicações da mobilidade iônica acoplada a espectrometria de massas como uma técnica analítica para o estudo de misturas complexas e separação de isômeros*. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p. 94, 2012.
56. HENRIQUES, C. B. *Caracterização prévia de petróleo com vistas à otimização de processos*. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Unicamp, Campinas, p. 284, 2011.
57. RUI, D; WEI, W; NAIXIN, W. *Molecular Characterization of Maoming Atmospheric Residue Hydrotreating by GC FI/FD TOF MS and APPI FT-ICR MS*. Scientific Research, Beijing, v. 14, n. 4, p.80-88, 2013.
58. BYRD, H. C. M.; MCEWEN, C.N. *The Limitations of MALDI-TOF Mass Spectrometry in the Analysis of Wide Polydisperse Polymers*, Anal. Chem., 19, 4568 – 4576, 2000.
59. KARAS, M; HILLENKAMP, F. *Laser Desorption Ionization of Proteins with Molecular Masses Exceeding 10,000 Daltons*, Anal. Chem., 60, 259 – 280. 1988.
60. SIMAS, R. C. *Caracterização de óleos vegetais e petróleo por espectrometria de massas em condições ambiente e com alta exatidão e resolução*. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p. 179, 2011.

61. SOUZA, R. O. *Avaliação de Modelos Para a Remoção de Depósitos de Parafina em Dutos Utilizando Pigs*. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, p. 129, 2005.
62. VAZ, J. C. B. *Cristalização de parafinas, formação de organogéis e escoamento em oleodutos*. Rio de Janeiro: Boletim Técnico Petrobrás, p. 16, 2003.