

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

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO DE PETRÓLEOS ÁCIDOS POR TÉCNICAS
ANALÍTICAS DE ALTA RESOLUÇÃO**

ELIANE VALÉRIA DE BARROS

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2016**

ELIANE VALÉRIA DE BARROS

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TERMICA DE PETRÓLEOS ÁCIDOS POR TÉCNICAS
ANALÍTICAS DE ALTA RESOLUÇÃO**

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.

Orientador: Prof. Dr. Wanderson Romão

VITÓRIA

2016

**ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TERMICA DE PETRÓLEOS ÁCIDOS POR TÉCNICAS
ANALÍTICAS DE ALTA RESOLUÇÃO**

Eliane Valéria de Barros

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

Aprovado(a) em 25 de novembro de 2016 por:

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

**Prof. Dr. André Romero da Silva
Instituto Federal do Espírito Santo**

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

À minha mãe Elza Quintella de Barros e ao meu esposo Wanderson Lyrio Bermudes pelo amor, dedicação e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

À Deus por tem me concedido saúde, sabedoria e proteção.

Aos meus pais que me concederam dias felizes e a determinação necessária para as superações diárias e vitórias conquistadas.

À minha querida vovó Nini por todo o seu amor e carinho.

Ao meu querido companheiro de todas as horas Wanderson L. Bermudes, pelo incentivo e confiança.

Aos meus amados e maravilhosos filhos, Daniel e Júlia, por abrilhantar a minha vida e me fazer uma pessoa melhor a cada dia.

Aos meus tios e padrinhos, Florêncio e Cristina, pelo apreço desde minha tenra idade.

Ao Instituto Federal de Educação Profissional e Tecnológica do Espírito Santo (IFES), a coordenadoria do PROEJA, direção e administração que oportunizaram a dedicação integral ao mestrado.

A esta Universidade por mais um título aqui conquistado. Ao PPGQUI-UFES e seu corpo docente pela oportunidade de aprendizado e conclusão do curso. Principalmente ao meu orientador Prof. Dr. Wanderson Romão, pela dedicação e confiança.

A toda equipe dos conjuntos de laboratórios do Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP-UFES), pelas análises e as amizades que fiz.

Ao grupo do Laboratório de Petroleômica e Química Forense, pelas colaborações nos trabalhos, a amizade e apreço que tenho por todos. Em especial a minha colega Heloisa.

“O que eu penso, não muda nada além do meu pensamento, o que eu faço a partir disso, muda tudo!”

Leandro Karnal

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Estruturas representativas de ANs encontrados em óleos brutos. Neste caso, R é um grupo alquila de tamanho variável com a possibilidade de conter um ou mais grupos alquilas por molécula. (adaptado de ref.7)27
- Figura 2.** Mecanismo de descarboxilação térmica de petróleos ácidos. Primeiramente os ácidos perdem prótons para produzir íons carboxilatos de carga negativa que, em seguida, são submetidos a reações de cisão heterolítica para libertar dióxido de carbono e radicais alquilas carregados negativamente. Finalmente, os radicais alquilas combinam com prótons para formar alcanos. (adaptado de ref. 31)..... 30
- Figura 3.** O próton de hidrogênio pode ser visto como uma pequena esfera (1); que possui um movimento de giro, ou spin, em torno do seu próprio eixo (2); por ser uma partícula carregada positivamente (3); irá gerar um campo magnético próprio ao seu redor, comportando-se como um pequeno dipolo magnético (4); ou como um ímã (5), com um momento magnético (μ) associado. (adaptado de ref.47) 33
- Figura 4.** (a) dipolos magnéticos nucleares movimentando-se de forma randômica sem a presença de um campo magnético; (b) em um campo magnético externo, os hidrogênios alinham-se quase igualmente a favor (menor energia, α) e contra (maior energia, β) o campo, com a diferença dada por ΔE ; (c) a irradiação com energia de frequência exata (ν) provoca absorção, “invertendo” o spin do estado α para o estado β (também chamado de ressonância). (adaptado de ref. 50) 34
- Figura 5.** Separação dos níveis de energia nucleares em um campo magnético de magnitude B_0 . N é a população nos estados de energia mais alta (N_β) e mais baixa (N_α). A orientação energeticamente (E) está para cima, paralelo à ordenada, e a intensidade do campo (B_0) aumenta para direita. Campos B_0 maiores aumentam ΔE . (adaptado de ref. 46)..... 35
- Figura 6.** Representação de um núcleo em movimento de precessão que gira sob um campo magnético B_0 . O núcleo rotatório inclina-se com respeito ao campo e precessa em torno da direção do campo, por analogia a um pião infantil. (adaptado de ref. 43,46,49)..... 35
- Figura 7.** Diagrama de um espectrofotômetro de RMN com transformada de Fourier e um magneto supercondutor. (adaptado de ref. 46) 36
- Figura 8.** Diagrama de blocos de um espectrômetro de massa. (adaptado de ref. 48,54) 38

Figura 9. Diagrama esquemático do processo de ionização por ESI. A solução com o analito é expelida do capilar, sob alta tensão, na forma de um aerossol altamente carregado. Os íons formados são alinhados e atraídos eletrostaticamente para a entrada do analisador. A expansão mostra evaporação do solvente, o aumento da densidade de carga na superfície à medida que o volume diminui e o aumento das forças de repulsões eletrostáticas excedem a tensão superficial da gota provocando a repulsão de Coulomb e a formação de moléculas protonadas $[M+H]^+$. (adaptado de ref. 46,54).....	41
Figura 10. (a) Definição de resolução mostrando a largura do pico à meia altura; Ilustração da resolução em analisadores de massa com (b) resolução unitária e (c) alta resolução. (adaptado de ref. 58)	42
Figura 11. Representação de uma partícula carregada em um campo magnético. (i) Qualquer corpo que é forçado a percorrer um círculo deve ser constantemente empurrado para o centro de rotação por F ; (ii) Suponha que haja um campo magnético, B , perpendicular a página. Se q é uma partícula carregada movendo-se com velocidade v , como mostrado, o campo magnético exercerá uma força, F' , sobre a partícula que é perpendicular a v e move ao longo de uma trajetória circular. (adaptado de ref. 62)	45
Figura 12. Íons de duas razões de m/q diferentes animado em ressonância para um mesmo intervalo de tempo com a mesma tensão de radiofrequência. O íon [A] tem razão m/q inferior e, portanto, tem uma frequência ciclotrônica superior. O íon [B] tem a maior proporção m/q e, assim, uma frequência ciclotrônica inferior. ⁶⁵	46
Figura 13. Representação de uma cela de FT-ICR e a subsequente transformação de Fourier (FT) e calibração dos dados medidos (MC) no espectro massa final. Na expansão: (i) antes da excitação: movimentam-se em seu raio ciclotrônico natural sob o campo magnético (B); (ii) durante a excitação com a radiofrequência (RF): os íons excitados aceleram para uma órbita de raio ciclotrônico maior; (iii) após excitação: os íons acelerados continuam a girar em um raio constante. (adaptado de 57,65,67).....	47
Figura 14. Histogramas de classe dos compostos heteroatômicos e DBE <i>versus</i> intensidade.....	48
Figura 15. Esquema da degradação térmica para a amostra do óleo original submetido à temperatura de aquecimento de 350 °C durante 2, 6, 12, 24 e 36 horas.	53
Figura 16. (a) Densidade à 20°C, 40°C e 50°C e gravidade API; (b) Fluidez e NAT do petróleo e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 350 °C (durante 2, 6, 12, 24 e 36 horas).....	57

Figura 17. (a) Viscosidade cinemática à 20°C, 40°C e 50°C; (b) Enxofre total e mercaptanas do petróleo e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 350 °C (durante 2, 6, 12, 24 e 36 horas).	58
Figura 18. Cromatogramas de HTGC do petróleo e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 350 °C (durante 2, 6, 12, 24 e 36 horas).	59
Figura 19. RMN de ¹ H do petróleo e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 350 °C (durante 2, 6, 12, 24 e 36 horas).	60
Figura 20. RMN de ¹³ C do petróleo e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 350 °C (durante 2, 6, 12, 24 e 36 horas).	62
Figura 21. Espectros de ESI(-)-FT-ICR MS do petróleo S ₀ (a) e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 350 °C durante 2 horas, S ₂ , (b), 6 horas, S ₆ , (c), 12 horas, S ₁₂ , (d), 24 horas, S ₂₄ , (e) e 36 horas, S ₃₆ , (f). A expansão mostra que a intensidade do íon [C ₃₃ H ₆₃ O ₂ -H] ⁻ de <i>m/z</i> 491,48590 reduz em contrapartida do aumento da intensidade do íon [C ₃₇ H ₄₆ N-H] ⁻ de <i>m/z</i> 504,36625 em função do tempo de maturação.	64
Figura 22. ESI(-)-FT-ICR MS do petróleo (a) do petróleo (a) e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 350 °C durante 2 horas (b), 6 horas (c), 12 horas (d), 24 horas (e) e 36 horas (f) com adição de um padrão interno, ácido esteárico 0,500 μmol L ⁻¹	64
Figura 23. (a) Heteroátomo contendo a distribuição de classe dos compostos e (b) DBE <i>versus</i> abundância relativa da classe O ₂ do petróleo e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 350 °C (durante 2, 6, 12, 24 e 36 horas).	66
Figura 24. Gráficos de DBE <i>versus</i> NC para a classe O ₂ do petróleo original S ₀ (a) e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 350 °C durante 2 horas, S ₂ , (b), 6 horas, S ₆ , (c), 12 horas, S ₁₂ , (d), 24 horas, S ₂₄ , (e) e 36 horas, S ₃₆ , (f).	67
Figura 25. Estrutura geral de um modelo de ácido naftênico com destaque para os hidrogênios em estudo e os respectivos intervalos de integração no espectro de RMN de ¹ H com base na proposta de Poveda <i>et al.</i> ⁴⁰ (adaptado de ref. 40, 88)	70
Figura 26. Esquema de fracionamento dos ANs: (a) obtenção coletiva dos ácidos por extração líquido x líquido; (b) obtenção coletiva dos ácidos por SPE e; (c) obtenção dos ácidos função das faixas de M _w a partir do petróleo. (adaptado de ref. 26, 16).....	72
Figura 27. Espectro de RMN de ¹ H de padrões de ácidos carboxílicos lineares. A fórmula estrutural apresenta a estrutura básica de um ácido carboxílico linear,	

HOOC(CH₂)_a(CH₂)_b(nCH₂)_c(CH₃)_d, na qual n representa o número de metilenos (-CH₂-) presente na estrutura da molécula. A expansão mostra: (i) uma banda larga, observada apenas para o ácido decanóico, na região entre δ 10,0 e 14,0 ppm que é característico do próton ligado a carboxila dos ácidos; (ii) um sinal relativamente largo na região dos aromáticos. 75

Figura 28. Espectro de RMN de ¹H de padrões de ácidos carboxílicos não lineares. A expansão mostra: (i) uma banda larga, observada apenas para os ácidos ciclopentanocarboxílico e naftênico acético, na região entre δ 10,0 e 14,0 ppm que é característico ao próton ligado a carboxila dos ácidos..... 77

Figura 29. Espectros de massas ESI(-)-FT-ICR e histogramas de classe dos compostos do petróleo original A₀ e de suas respectivas frações coletivas dos ácidos (a); por extração líquido-líquido (b) e; por extração em fase sólida (SPE) (c)..... 80

Figura 30. Gráficos de DBE *versus* NC do óleo original A₀ e de suas respectivas frações coletivas dos ácidos (a); por extração líquido-líquido (b) e; por extração em fase sólida (c). 82

Figura 31. Espectros de RMN de ¹H do petróleo original A₀ e de sua respectivas frações coletivas dos ácidos. 83

Figura 32. Espectros de RMN de ¹H das frações ácidas em função da faixa de M_w obtidas a partir do petróleo A₀..... 84

Figura 33. Espectros de ESI(-)-FT-ICR MS do petróleo A₀ (a); e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 320 °C durante 24 horas, A₂₄, (b); e 72 horas, A₇₂, (c); e de suas respectivas frações ácidas (d, e, f). 87

Figura 34. Heteroátomo contendo a distribuição de classe dos compostos do petróleo original A₀, (a); e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 320 °C durante 24 horas, A₂₄, (b); e 72 horas, A₇₂, (c); e de suas respectivas frações ácidas (d, e, f). 88

Figura 35. Gráficos de DBE *versus* NC para a classe O₂ do petróleo original A₀, (a); e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 320 °C durante 24 horas, A₂₄, (b); e 72 horas, A₇₂, (c); e de suas respectivas frações ácidas (d, e, f)... 89

Figura 36. ESI(-)-FT-ICR MS das respectivas frações ácidas (MA1-MA6) obtidas por fracionamento dos ácidos em função das faixas de M_w por SPE a partir do petróleo A₀. 91

Figura 37. ESI(-)-FT-ICR MS das respectivas frações ácidas (MA1-MA5) obtidas por fracionamento dos ácidos em função das faixas de M_w por SPE a partir do petróleo A_{24}	92
Figura 38. ESI(-)-FT-ICR MS das respectivas frações ácidas (MA1-MA5) obtidas por fracionamento dos ácidos em função das faixas de M_w a partir do petróleo A_{72}	92
Figura 39. Heteroátomo contendo a distribuição de classe dos compostos presentes nos extratos que foram obtidos por fracionamento dos ácidos em função das faixas de M_w a partir das amostras de petróleos (a); A_{24} (b) e; A_{72} (c).	93
Figura 40. Gráficos de DBE <i>versus</i> NC para a classe O_2 das frações ácidas que foram obtidas por fracionamento dos ácidos em função das faixas de M_w a partir das amostras de petróleo A_0 (a); A_{24} (b) e; A_{72} (c)	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais grupos de compostos presentes no petróleo típico. ⁶	23
Tabela 2. Resumo das principais características de algumas fontes de ionização. ^{46,57,59}	38
Tabela 3. Resumo das principais características de alguns analisadores de massa. ⁵⁷ .43	
Tabela 4. Parâmetros das análises de RMN de ¹ H e de ¹³ C	54
Tabela 5. Propriedades físico-químicas do petróleo original (S) antes da degradação térmica: Média dos desvios padrões (entre parêntese).	56
Tabela 6. Classificação dos tipos de hidrogênios presentes nas amostras do petróleo S ₀ e seus produtos termodegradados a 350°C (durante 2, 6, 12, 24 e 36 horas) obtidas por RMN de ¹ H. ^{40,87}	61
Tabela 7. Classificação dos tipos de carbonos presentes nas amostras do petróleo S e seus produtos termodegradados a 350°C (durante 2, 6, 12, 24 e 36 horas) obtidas por RMN de ¹³ C. ^{40,87}	63
Tabela 8. Distribuição percentual dos tipos de hidrogênios presentes nos padrões de ácidos carboxílicos lineares por RMN de ¹ H agrupados de acordo com a faixa de deslocamento químico.	76
Tabela 9. Distribuição percentual dos tipos de hidrogênios presentes nos padrões de ANs não lineares por RMN de ¹ H agrupados de acordo com a faixa de deslocamento químico.	78
Tabela 10. Distribuição percentual dos tipos de hidrogênios presentes nas amostras do petróleo original A ₀ e seus respectivos extratos ácidos obtidos por RMN de ¹ H agrupados de acordo com a faixa de deslocamento químico.	85
Tabela 11. Resumo das informações obtidas por ESI(-)-FT-ICR MS do petróleo original A ₀ , dos produtos de degradação durante 24 horas (A ₂₄) e 72 horas (A ₇₂) e de suas respectivas frações ácidas.....	90
Tabela 12. Resumo das informações obtidas por ESI(-)-FT-ICR MS das respectivas frações ácidas obtidas por fracionamento dos ácidos em função das faixas de M _w por SPE a partir do petróleo A ₀ , A ₂₄ e A ₇₂	96

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AF – Ácido Fórmico

ANP – Agência Nacional de Petróleo

ANs – ácidos naftênicos

APCI – *atmospheric pressure chemical ionization* – ionização química à pressão atmosférica

API – *American Petroleum Institute*

APPI – *atmospheric pressure photoionization* – Fotoionização a Pressão Atmosférica

ASTM – *American Society for Testing and Materials* – Sociedade Americana para Testes e Materiais

DBE – *double bond equivalent* – número de anéis e duplas ligações

DQUI – Departamento de química

CD₂Cl₂ – Dicloro metano deuterado

CENPES – Centro de Pesquisa da Petrobrás

Cr(acac)₃ – acetilacetonado de cromo (III)

CI – *chemical ionization* – ionização química

DCM – Diclorometano

EI – *electron ionization* – ionização por elétrons

ESI – *electrospray ionization* – ionização por eletrospray

ESI-FT-ICR MS – *electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry* – espectrometria de massas com ionização eletrospray e ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier

ESI-MS/MS – *electrospray ionization tandem mass spectrometry* – espectrometria de massas sequencial com ionização eletrospray

FID – *free induction decay* – decaimento livre de indução

FT – *Fourier transform* – transformada de Fourier

FT-ICR MS – *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry* – espectrometria de massas de ressonância ciclôtrica de íons com transformada de Fourier

FT-IR – *Fourier transform-infrared spectroscopy* – espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

GC – *gas chromatography* – cromatografia gasosa

GCxGC/TOF-MS – *comprehensive two dimensional gas chromatography/ time-of-light mass spectrometry* – cromatografia gasosa bidimensional abrangente associada à espectrometria de massas por tempo de voo

GC/MS – *gas chromatography/ mass spectrometry* – cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas

GC-qMS – *gas chromatography/ quadrupole mass spectrometry* – espectrometria gasosa associada à espectroscopia de massa quadrupolar

HPLC– *high performance liquid chromatography* – cromatografia líquida de alta eficiência

HPLC/TOF-MS – *high performance liquid chromatography/ time-of-light mass spectrometry* – cromatografia líquida de alta eficiência associada à espectrometria de massas por tempo de voo

HTGC – *high temperature gas chromatography* – cromatografia a gás de alta temperatura

ICR – *ion cyclotron resonance* – ressonância ciclôtrica de íons

ISO – *International Organization for Standardization*

LabPetro – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Óleo

LC – *liquid chromatography* – cromatografia líquida

MALDI – Dessorção/ ionização a laser auxiliada por matriz - *matrix-assisted laser desorption/ionization*

MeOH – Metanol

$[M + H]^+$ – Íon protonado

$[M - H]^-$ – Íon desprotonado

MS – *mass spectrometry* – espectrometria de massas

MS/MS – *tandem mass spectrometry* – espectrometria de massas sequencial

m/z – Razão massa sobre carga

NAT- número de acidez total

NC – número de carbonos

OC – onda contínua

pH – potencial hidrogenônico

pKa – constante de dissociação ácida

RF – Radiofrequência.

RMN – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

SPE – *solid phase extraction* – extração em fase sólida

TMS – Tetrametilsilano

TSI – *total salinity index* – índice de salinidade total

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

LISTA DE SÍMBOLOS

B- campo magnético

cm- centímetros

Da –Dalton

F- força

F' – força eletromagnética

F – força referente ao movimento circular uniforme

g – grama

h – horas

Hz – Hertz

I – spin nuclear

m – massa

mL- mililitro

M_w – distribuição média de massa molar

N_α – número de núcleos no estado de menor energia α .

N_β – número de núcleos no estado de maior energia β .

ppm – partes por milhão

q- carga

r – raio

s – segundos

v – velocidade

ω – frequência angular da precessão

ω_c – frequência ciclotrônica

γ – constante giromagnética.

μ – momento magnético

μmol – micromol

RESUMO

No processo de refino do petróleo a corrosão causada por ácidos naftênicos (AN) é uma das mais agressivas, a qual pode ser acentuada na presença de outros compostos comumente encontrados no petróleo. Para entender o comportamento estrutural, molecular e físico-químico destes compostos em função do tempo de degradação, amostras de petróleos foram submetidas a ensaios de degradação térmica. Na primeira parte deste estudo, uma amostra de petróleo pesado foi submetida a ensaios de degradação térmica a 350 °C. E então, foram avaliadas as novas propriedades físico-químicas em função do tempo de degradação. Adicionalmente, o petróleo foi caracterizado por técnicas analíticas clássicas e de alta resolução. Os resultados mostraram que o petróleo exposto a tempos de degradação mais longos apresentou características de petróleo "mais leve" devido principalmente à desagregação de resinas e asfaltenos. As medições de número de ácido total (NAT) mostraram uma diminuição de 68,3% (de 2,0 a 0,75 mg KOH g⁻¹) do seu valor inicial após 36 h de degradação a 350 °C. Outras mudanças importantes observadas incluíram um aumento na gravidade da API (de duas casas decimais de 17 para 19) e uma diminuição no ponto de fluidez de -12 a -36 °C, na viscosidade cinemática em 86,5% e no teor total de enxofre em 5,2% (de 0,58 a 0,55% em massa). Os resultados HTGC e RMN mostraram que a fração saturada não é afetada durante o processo de estresse térmico, enquanto que um aumento sutil no número de compostos aromáticos foi observado em função do tempo de degradação. Este comportamento pode ser atribuído à desagregação de resinas e asfaltenos bem como ao processo de descarboxilação que foi confirmado por ESI (-) - FT-ICR MS, onde foi observada uma redução da distribuição de massa média de 466 a 450 Da. Na segunda parte do trabalho, uma segunda amostra de petróleo foi degradada a 320 °C e caracterizada por ESI(-)-FT-ICR MS e RMN de ¹H. Diferentes metodologias de extrações foram empregadas para a investigação do comportamento das espécies ácidas presentes. A respeito das extrações coletivas dos ANs, a extração em fase sólida (SPE) mostrou-se mais eficiente, com relação à extração líquido-líquido. Uma vez que os resultados de ESI(-)-FT-ICR MS mostraram um aumento na amplitude de observação dos compostos ácidos e maior número de compostos da classe O₂, que corresponderam a quase 100% de todo o processamento. As integrações dos espectros de RMN de ¹H das frações ácidas em função da massa molecular (M_w) salientaram a expressiva presença de compostos alquílicos, que já havia sido observada na primeira parte do trabalho. As remoções sucessivas dos ácidos de cadeias carbônicas menores reduziram a supressão iônica sobre as espécies ácidas maiores. Os resultados MS dos extratos em função do M_w não apresentaram espectros com gaussianas típicas para as últimas frações (degradados por 24 e 72 horas), sugerindo que o craqueamento reduziu o número de espécies ácidas para os tempos de maiores degradações. Os gráficos de DBE *versus* NC dos extratos de todas as amostras (petróleo original e degradados a 24 e 72 horas) mostraram que há um acréscimo do número de ciclizações, que corroboraram com os resultados prévios quanto o aumento do teor de aromáticos apontando, novamente, a redução do teor de resinas e asfaltenos em decorrência da degradação térmica e sugerindo "transformação" do petróleo pesado em petróleos considerados mais "leves".

Palavras-chave: Degradação térmica, ácidos naftênicos, petróleo, ESI(-)-FT-ICR MS, RMN.

ABSTRACT

In the refining process of petroleum the corrosion caused by naphthenic acids (NA) is one of the most aggressive, and it can be accentuated when in presence of other compounds usually found in oil. Herein, oils samples were subjected to thermal degradation process aiming the understanding of its behavior at the molecular level and to evaluate its physicochemical properties as a function of degradation time. In the first part of this study, an acid oil sample was subjected to thermal degradation process at 350 °C. Additionally, the oil was characterized by classic and high resolution analytical techniques. The obtained results showed that the oil exposed to longer degradation times presented characteristics of "lighter" oil due to mainly disaggregation of resins and asphaltenes. Total Acid number (TAN) measurements displayed a decrease of 68.3% (from 2.0 to 0.75 mg KOH g⁻¹) of its initial value after 36 h of degradation at 350 °C. Other important changes observed included an increase in API gravity (of two decimal places from 17 to 19), and decreases in the pour point from -12 to -36 °C, in the kinematic viscosity in 86.5% and of total sulfur content in 5.2% (from 0.58 to 0.55 wt%). The HTGC and NMR results showed that the saturated fraction is not affected during the thermal stress process, whereas a subtle increase in the number of aromatic compounds was observed as a function of degradation time. This behavior can be attributed to the disaggregation of resins and asphaltenes as well as to the decarboxylation process that was confirmed by ESI(-)-FT-ICR MS, where a reduction of average mass molar distribution from 466 to 450 Da was observed. In the second part of the work, a second sample of oil was degraded at 320 °C and characterized by ESI (-)-FT-ICR MS and ¹H NMR. Different extraction methodologies were used to investigate the behavior of the acidic species present. Regarding the collective extractions of NAs, solid phase extraction (SPE) was more efficient in relation to liquid-liquid extraction. Since the results of ESI(-)-FT-ICR MS showed an increase in the amplitude of observation of the acidic compounds and a greater number of compounds of class O₂, which corresponded to almost 100% of all the processing. The integrations of the ¹H NMR spectra of the acid fractions as a function of the molecular weight (M_w) emphasized the expressive presence of alkyl compounds, which had already been observed in the first part of the work. The successive removals of the acids of smaller carbon chains which reduced the ionic suppression on the larger acid species. The MS results of the extracts as a function of M_w did not show typical Gaussian spectra for the last fractions (degraded for 24 and 72 hours), suggesting that cracking reduced the number of acid species for times of major degradation. The DBE versus NC graphs of the extracts of all samples (original oil and degraded at 24 and 72 hours) showed that there is an increase in the number of cyclizations, which corroborated with the previous results regarding the increase of the aromatic content. The reduction of the resin and asphaltenes content due to the thermal degradation suggest the "transformation" of heavy oil into considered "lighter" oils.

Keywords: Thermal degradation, naphthenic acids, petroleum, ESI(-)-FT-ICRMS, NMR.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
1.1 Petróleo	22
1.1.1 Constituição e caracterização do petróleo	22
1.1.2 Petróleos não convencionais	24
1.1.3 Compostos polares	25
1.2 Ácidos naftênicos	25
1.2.1 Acidez no petróleo	28
1.2.2 Alternativas para redução da acidez	29
1.2.3 Caracterização dos ácidos naftênicos a partir do petróleo	31
1.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)	33
1.4 Espectrometria de massa (MS)	37
1.4.2 Ionização por <i>Electrospray</i> (ESI)	39
1.4.3 Analisadores de massa	41
1.4.4 Espectrometria de Massas com Ressonância Ciclotrônica de Íons com Transformada de Fourier (FT-ICR MS)	44
1.4.5 Análise de dados em petroleômica	47
2. OBJETIVOS	48
2.1 Objetivo geral	48
2.2 Objetivos específicos	48
3. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE PETRÓLEOS ÁCIDOS	49
3.1 INTRODUÇÃO	49
3.2 OBJETIVOS	50
3.2.1 Objetivo geral	50
3.2.2 Objetivos específicos	50
3.3 METODOLOGIA	50
3.3.1 Materiais e reagentes	50

3.3.2 Método de caracterização	51
3.3.3 Degradação térmica.....	53
3.3.4 HTGC.....	54
3.3.5 RMN de ^1H e ^{13}C	54
3.3.6 ESI(-)-FT-ICR MS	55
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
3.4.1 Caracterização do petróleo	56
3.4.2 Caracterização do petróleo	59
3.4.3 RMN de ^1H	60
3.4.4 RMN de ^{13}C	61
3.4.5 ESI (-)-FT-ICR MS	63
3.5 CONCLUSÃO.....	68
4 INVESTIGAÇÃO DAS ESPÉCIES ÁCIDAS PRESENTE NO PETROLEO TERMICAMENTE DEGRADADO.....	69
4.1 INTRODUÇÃO.....	69
4.2 OBJETIVOS	71
4.2.1 Objetivo geral	71
4.2.2 Objetivos específicos	71
4.3 METODOLOGIA.....	71
4.3.1 Materiais e reagentes.....	71
4.3.2 Degradação térmica.....	71
4.3.3 Obtenção dos ANs	72
4.3.5 RMN de ^1H	73
4.3.6 ESI(-)-FT-ICR MS	73
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	74
4.4.1 Análise de RMN de ^1H dos padrões de ácidos carboxílicos	74
4.4.2 Extração líquido-líquido <i>versus</i> SPE.....	78
4.4.3. SPE dos ANs a partir do petróleo A_0	82

4.4.3.1 RMN	82
4.4.3.2 ESI(-)-FT-ICR MS	86
(a) Fração coletiva dos ácidos	86
(b) Fracionamento dos ANs em função do M_w	90
4.5 CONCLUSÃO	96
5.CONCLUSÃO GERAL	98
6. REFERÊNCIAS	100

1. INTRODUÇÃO

1.1 Petróleo

Dentre as inúmeras definições encontradas na literatura, a Agência Nacional de Petróleo (ANP), através da Lei n.º 9.478 de 6 de Agosto de 1997¹ define petróleo como “todo e qualquer hidrocarboneto no estado líquido em seu estado natural”, no qual pode apresentar compostos de enxofre, nitrogênio, metais e outros elementos.² O termo petróleo comumente descreve uma infinidade de hidrocarbonetos, gerados a partir da decomposição de matéria orgânica que se acumularam em reservatórios subterrâneos, o qual podem variar na cor, odor dentre outras propriedades que refletem a diversidade da sua origem.²

Neste contexto, a química orgânica moderna explica que a formação do petróleo ocorreu a partir de depósitos marítimos de matéria orgânica, em condições não oxidantes, sob a deposição de sedimentos.³ Inicialmente a matéria orgânica sedimentar, por meio da ação biológica, temperatura e pressão, foi degradada e transformada em querogênio, que posteriormente, através do craqueamento térmico foi, progressivamente, transformado em petróleo, gás e resíduos carbonosos.^{3,4,5,6} Óleos mais pesados são gerados como o petróleo convencional. No entanto estes óleos migraram de rochas geradoras ou de reservatórios profundos para regiões mais superficiais onde foram degradados por bactérias, que se alimentaram do óleo convencional que migrou, removendo hidrogênios das moléculas e produzindo óleos mais pesados e mais viscosos.⁷ Desta forma, quanto mais biodegradado for o óleo, maior será sua densidade e viscosidade (resistência ao fluxo).⁷

1.1.1 Constituição e caracterização do petróleo

A análise elementar típica de um petróleo bruto apresenta carbono (83 a 87%, wt%, porcentagem em massa), hidrogênio (11 a 14%, wt%), enxofre (0,06 a 8%, wt%), nitrogênio (0,11 a 1,7%, wt%) e oxigênio (0,1 a 2%, wt%), além de traços de elementos metálicos (até 0,3%, wt%)^{2,5}. Em nível molecular, o petróleo é constituído por uma infinidade de moléculas que variam de massa molecular a partir do metano (16 g.mol^{-1}) a asfaltenos ($200\text{-}1400 \text{ g.mol}^{-1}$). Em sua composição podem estar presentes gases,

líquidos e condensados. A fase gasosa inclui hidrocarbonetos de baixa massa molecular (até C_4), já a fase líquida, chamada de petróleo bruto, é formada principalmente de hidrocarbonetos e não hidrocarbonetos. Os não hidrocarbonetos incluem: (1) gases como N_2 , CO_2 , H_2S e He; (2) metais traço, em especial, V, Zn, Ni e Hg e (3) compostos orgânicos constituídos de nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O).⁸

A significativa quantidade de carbono e hidrogênio existente no petróleo revela que os constituintes do petróleo são basicamente hidrocarbonetos que podem ser classificados quanto a sua estrutura em saturados (parafínicos), insaturados (olefinas) e aromáticos (arenos).²

O petróleo apresenta variações de sua composição e propriedades em função da origem, do campo e da profundidade.² Além disso, a sua complexidade aumenta em função da faixa de ebulição da fração petrolífera, onde para uma mesma fórmula molecular, podem existir misturas isoméricas correspondentes a estruturas parafínicas, naftênicas e aromáticas.²

O petróleo bruto pode ser fracionado nos principais grupos de compostos orgânicos⁶ como estão apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1. Principais grupos de compostos presentes no petróleo típico.⁶

Grupos	%wt (massa)
Parafinas normais	14
Parafinas ramificadas	16
Parafinas cíclicas (naftênicas)	30
Aromáticos	30
Resinas e asfaltenos	10

Os hidrocarbonetos saturados compreendem de alcanos normais (parafinas ou hidrocarbonetos alifáticos) e cicloalcanos (hidrocarbonetos alicíclicos, naftênicos ou cicloparafinas).^{5,6} As parafinas podem apresentar cadeias lineares ou ramificadas, sem qualquer estrutura de anel. As cicloparafinas apresentam um ou mais anéis, aos quais podem conter uma ou mais cadeias laterais de parafinas.⁵

Os hidrocarbonetos aromáticos (benzênicos) apresentam um ou mais núcleos aromáticos, tais como benzeno, naftaleno e fenantreno, que podem apresentar sistemas ligados a anéis de naftaleno ou cadeias laterais de parafina.⁷

As resinas e asfaltenos são formadas por moléculas grandes e de elevadas massas moleculares, que constituem a fração polar do petróleo formada pelos heteroátomos de N, S e O (NSO).^{5,6} As estruturas das resinas e asfaltenos são semelhantes, constituídas de três ou mais anéis, geralmente aromáticos, em cada molécula, porém existem algumas diferenças importantes.⁵

Os asfaltenos consistem em compostos aromáticos condensados em grande parte enriquecida de NSO⁹, são encontrados no petróleo na forma coloidal, como sólidos escuros e não voláteis,⁵ insolúveis em alcanos leves e formam precipitados com *n*-hexano e *n*-heptano.^{6,7}

As resinas são mais solúveis. Quando puras, podem aparecer na forma de um líquido pesado ou de um sólido pastoso com volatilidade semelhante a um hidrocarboneto de mesmo tamanho.⁵ Como resultado da presença de compostos constituídos de NSO, as resinas apresentam características bastante polares e podem ser fortemente retidas em sílica gel quando se realiza a cromatografia líquida.⁶

1.1.2 Petróleos não convencionais

Dentre algumas possíveis definições para petróleos classificados como pesados (não convencionais) e leves (convencionais) se dá em termos de gravidade API². O termo petróleo pesado é frequentemente aplicado a um óleo bruto que apresenta baixa gravidade API (< 20),⁷ em quanto que petróleo leve apresenta gravidade API (> 20). De modo geral, petróleos leves são ricos em compostos de baixo ponto de ebulição, pois são formados principalmente por parafinas alifáticas.¹⁰ Já os petróleos pesados são formados de frações de maiores temperaturas de ebulição.

A composição complexa de um petróleo pesado inclui estruturas naftênicas e aromáticos com mais de seis ciclos alquilados.¹⁰ Que influenciam no aumento do ponto de ebulição, massa molecular, densidade, aromaticidade e polaridade (devido à presença de compostos heteroatômicos de NSO e metal).^{2,10}

1.1.3 Compostos polares

De modo geral, petróleos brutos apresentam no máximo entre 10 a 15% (wt%) de compostos polares e moderadamente polares, constituídos por NSO e traços de metais^{2,11}, que podem ser separados em frações (por exemplo, asfaltenos e resinas) com base na solubilidade relativa em alcanos leves.¹² Estes compostos são utilizados como uma valiosa fonte de informação geoquímica, o seu isolamento a partir da matriz de petróleo e subsequente identificação tem sido bastante requisitado.⁹ A presença destes compostos interferem na qualidade do óleo, pois tem efeito direto na viscosidade que implicam situações que podem afetar as atividades de exploração, produção e refino.^{9,12}

Além disso, presença de NSO causa preocupação ambiental, pois emissões de NO_x , SO_x e CO_2 , liberados na queima de combustíveis fósseis, são causadores de poluição na atmosfera têm impacto sobre os organismos vivos, provocam o efeito estufa, contribuem para o aquecimento global e, ainda, podem causar chuva ácida, no caso dos gases de SO_x ¹³

Os asfaltenos, por exemplo, (que são ricos em NSO) podem formar emulsões que propicia a falha de equipamentos de campo e gasodutos. Eles também podem precipitar e provocar o entupimento de dutos durante as várias fases de produção.¹⁹ Compostos nitrogenados têm efeitos deletérios sobre catalisadores em refinaria.¹ Compostos sulfurados podem contribuir para a estabilidade das emulsões, na contaminação de catalisadores e no sinergismo com a corrosão naftênica.¹⁵ Outro problema em potencial provocada por estes compostos, é a corrosão a partir de petróleos ácidos que pode ocorrer durante o processo de refino.¹²

1.2 Ácidos naftênicos

A presença de ácidos naftênicos (ANs) no petróleo, em certas concentrações, atribui um expressivo impacto na produtividade e valor econômico do óleo, uma vez que pode favorecer a formação de emulsões e a corrosão de metais.¹² Além disso, os ácidos naftênicos podem precipitar-se na forma de sais de metais (naftenatos), sendo o mais comum o naftenato de cálcio.^{7,12} Este tipo de depósito é problemático e são formados

em sistemas de produção de petróleo a partir de número de acidez total (NAT) elevado.⁷

A maioria dos ANs possuem fórmula $R(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, no qual R é um anel ciclopentano ou ciclo-hexano e n é tipicamente maior que 12.⁷ Apesar dessa definição, é comum denominar como ANs num sentido mais amplo e atribuir o termo a todos ácidos orgânicos (cíclicos, acíclicos e aromáticos) encontrados no petróleo bruto.^{6,8,11} Portanto, a estrutura dos ANs é bastante variada, podendo a massa molecular (M_w) variar de 115 a 1500 Da com números de carbono de C_{20} a C_{80} .^{11,17,18}

A **Figura 1** apresenta algumas estruturas de ANs encontrados em petróleos brutos. Estas estruturas são representadas pela classe O_2 e podem ser relacionados com o número de anéis e duplas ligações (*double bond equivalent* – DBE) presentes na estrutura de uma molécula que é calculado a partir da **equação 1**:^{18,19}

$$DBE = C - \frac{H}{2} + \frac{N}{2} + 1 \quad (1)$$

Onde C, H e N representa, respectivamente, o número de carbonos (NC), de hidrogênio e nitrogênio presentes na fórmula molecular de um composto. Em outras palavras, o DBE descreve o número de pares de hidrogênios que são removidos da fórmula “saturada”, assim uma molécula de $DBE = 0$ é totalmente hidrogenada e a adição de insaturações ou anéis aromáticos resulta na perda de pares hidrogênios ou aumento do DBE.¹⁸

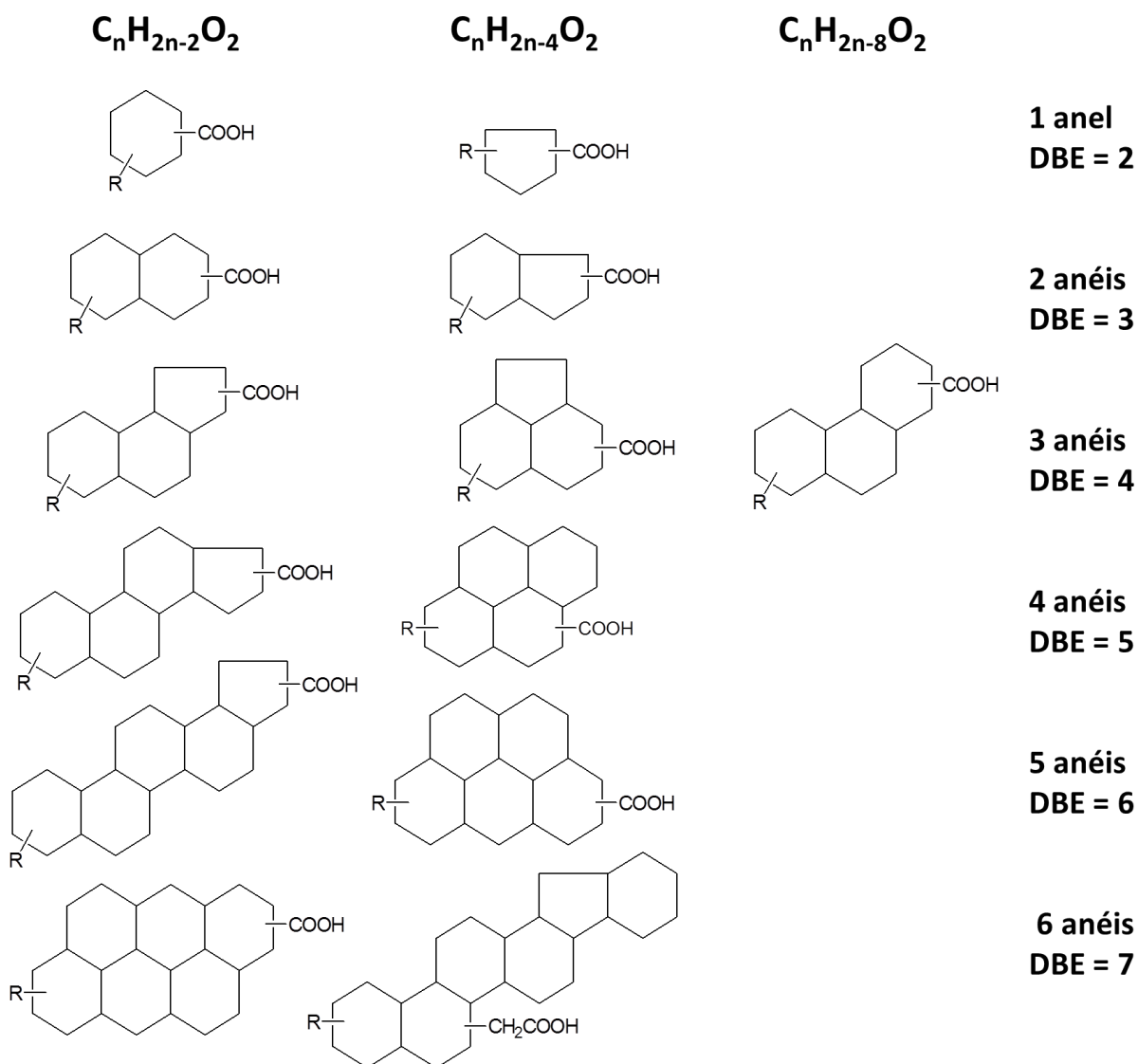


Figura 1. Estruturas representativas de ANs encontrados em óleos brutos. Neste caso, R é um grupo alquila de tamanho variável com a possibilidade de conter um ou mais grupos alquilas por molécula. (adaptado de ref.7)

Em termos gerais, todos os ácidos orgânicos presentes no petróleo podem ser designados como ANs, que são considerados como uma classe de biomarcadores geoquímicos estreitamente ligados à origem do petróleo e ao grau de biodegradação dos reservatórios do petróleo.^{14,20,21} Além disso, alguns desses ácidos podem ser usados para a produção de sais de alguns metais (naftenatos) como cobre e zinco que apresenta atividade fungicida na indústria madeireira. Os naftenatos de cobalto, cálcio e manganês podem ser utilizados na oxidação e polimerização de óleos secantes e resinas em catálises orgânicas. Outra aplicação destes compostos é a produção de aminas derivadas de ANs na inibição da corrosão e atividade antimicrobiana.²²

A corrosão causada pelos ANs, corrosão naftênica, é a mais agressiva principalmente a que ocorre nas torres atmosféricas de destilação, em que as temperaturas estão entre 220 e 400 °C.^{23,24,25} Ela também pode ser acentuada na presença de outros compostos comumente encontrados no petróleo, tais como: compostos sulfurosos, dióxido de carbono, cloretos, metais pesados e subprodutos formados durante o refino.²⁶

A quantificação dos ácidos em petróleo bruto é tipicamente medida em termos de número de acidez total (NAT), que é definido como a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar 1 grama de amostra de óleo. Via de regra, petróleos com NAT > 0,5 mg KOH g⁻¹ são considerados inadequados para processamento em refinarias tradicionais. Embora a corrosividade não apresente linearidade com o NAT, em geral, quanto maior o NAT mais corrosivo é o petróleo.²⁷

Para avaliar o poder corrosivo de amostras de petróleos crus, Dias *et al.*²⁸ avaliaram a superfície de um aço inoxidável imerso em amostras de petróleo com distintos valores de NAT. Os dados de ESI(-)-FT-ICR (Espectrometria de massas com ionização por eletrospray e ressonância ciclôtrica de íons por transformada de Fourier) demonstraram que embora os petróleos apresentassem diferentes taxas de corrosão naftênica, o petróleo bruto de maior NAT apresentou majoritariamente maior concentração de espécies da classe O₂ (classe dos ANs) atribuindo-lhe maior poder de corrosão.

1.2.1 Acidez no petróleo

É importante destacar que a correlação que existe entre o NAT e o teor de ácidos carboxílicos é mais evidente para valores de NAT superiores a 1,0 mg KOH g⁻¹. Porém não se pode afirmar o mesmo para alguns petróleos de menores NAT (< 1,0 mg KOH g⁻¹).²⁰ Assim, a utilização do NAT como medida de estimativa de acidez não se correlaciona, necessariamente, com a quantidade de ácido carboxílico, pois este parâmetro não fornece informações precisas a respeito da composição molecular dos ácidos.²⁰

Alguns petróleos brutos com NAT relativamente baixo apresentam maior corrosividade quando comparado a certos petróleos brutos de NAT superior.²⁴ Isso

porque o processo de corrosão naftênica é mais complexo, pois são afetados, além da corrosão associada, por outros fatores como concentração e estrutura molecular (tamanho, mobilidade e complexidade) do ácido²⁹, temperatura, efeito de vaporização-condensação, velocidade e pressão do fluxo, que podem aumentar a taxa de corrosão.

Yang *et al.*²⁹ analisaram por ESI(-)-FT-ICR MS os produtos de reações térmicas entre 300 – 500 °C de um petróleo de elevado valor de NAT. Os pesquisadores concluíram que o aumento da temperatura favorece a redução do NAT devido a descarboxilação dos ANs menores. Já os AN maiores, sofrem craqueamento térmico produzindo espécies de AN com menores valores de M_w e que são mais propensos a causarem problemas de corrosão em refinarias, uma vez que possuem maiores acidez.

Nesta perspectiva, Smith e *et al.*²⁷ avaliaram o efeito térmico sobre as espécies orgânicas ácidas presentes no betume de gasóleo pesado. Os autores concluíram que a simples perda de algumas espécies de ANs, por destilação, contribuíram parcialmente para a redução do NAT. Isso sugere que o tratamento térmico remove as espécies de DBE pequenos, em vez de gerar novas espécies por cisão química. Contudo, concluíram que a significativa redução do NAT foram mais pronunciadas especialmente no tratamento nas temperaturas mais elevadas, $T > 350$ °C.

1.2.2 Alternativas para redução da acidez

A remoção de ácidos a partir de petróleos crus é um dos importantes desafios no processamento de óleos de acidez elevada.²⁷ Basicamente, existem dois métodos industriais utilizados para minimizar o efeito da acidez nas colunas de destilação durante o refino.^{27,30} Uma alternativa é neutralizar os ácidos com a solução de hidróxido de sódio. A outra é a mistura (ou *blends*) de um petróleo bruto de acidez elevada com um de baixa acidez a fim do NAT da mistura final não supere a $0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$.²⁷

Tozzi *et al.*³⁰ utilizou quatro petróleos diferentes, produzindo 68 misturas. O óleo mais leve comportou-se como um “diluyente” proporcionando uma melhora na qualidade e nas propriedades físico-químicas das misturas produzidas. Novos valores das propriedades físico-químicas das misturas foram obtidos. Apesar de que a maioria das misturas foi classificada como petróleos pesados, 13 misturas apresentaram uma melhora simultânea de NAT, enxofre total, ponto de fluidez e gravidade API. Outras

duas misturas apresentaram melhores resultados de NAT, enxofre total, viscosidade cinemática e gravidade API. O grupo de pesquisadores também argumentou que apesar de algumas misturas produzidas não atingirem o valor de NAT desejado ($< 0,5 \text{ mg KOH g}^{-1}$), essa condição poderia ser alcançada com os seguintes métodos:³⁰ i) que a concentração do petróleo mais leve (que era o menos ácido) nas misturas fosse aumentada; ou que ii) um novo petróleo com o valor intermediário de acidez fosse introduzido no sistema ou substituísse um dos petróleos de maior NAT. Logo, a mistura de petróleos é um alternativa promissora que permite a formação de petróleos de melhor qualidade para aperfeiçoar as etapas de processamento e refino.

Outra alternativa de redução do NAT, foi apresentado por Fu *et al.*,³¹ que desenvolveram um processo de descarboxilação catalítica para a remoção de ANs em petróleos brutos de elevada acidez. Os resultados indicaram que o método é de ótima eficácia, visto que a taxa de remoção de AN foi superior a 97%. Isso foi possível por ação dos catalisadores sólidos utilizados aos quais possuíam uma característica de biofuncionalidade, que combinou a descarboxilação catalítica e reação de craqueamento catalítico. Os autores propuseram, ainda, um possível mecanismo de descarboxilação térmica dos ácidos no petróleo, na qual acontece em dois estágios, conforme ilustrado na **Figura 2**.

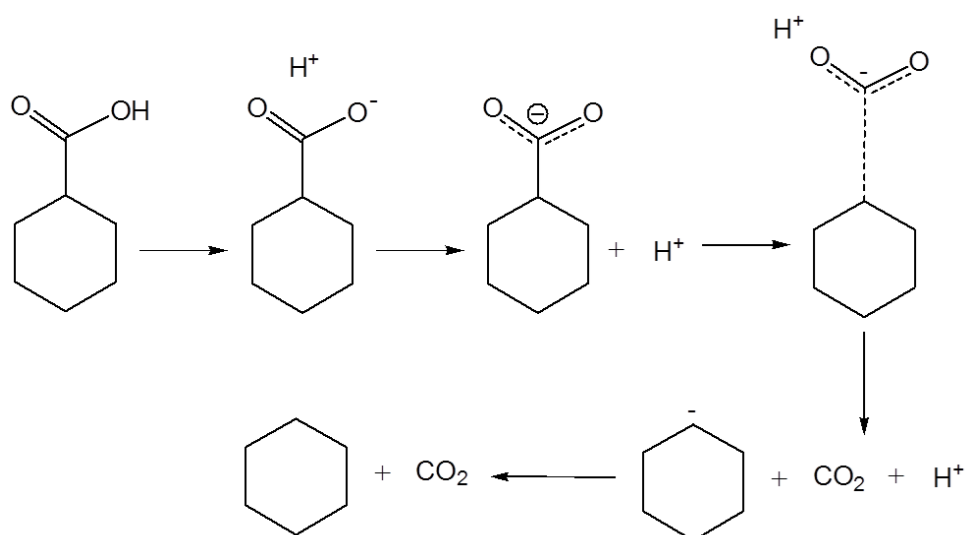


Figura 2. Mecanismo de descarboxilação térmica de petróleos ácidos. Primeiramente os ácidos perdem prótons para produzir íons carboxilatos de carga negativa que, em seguida, são submetidos a reações de cisão heterolítica para libertar dióxido de carbono e radicais alquilas carregados negativamente. Finalmente, os radicais alquilas combinam com prótons para formar alcanos. (adaptado de ref. 31)

O uso de métodos alternativos desenvolvidos na tentativa de eliminar os AN foi publicado por Shukri *et al.*³² que desenvolveram um método de descarboxilação catalítica para a remoção de ANs a partir do petróleo bruto usando polietilenoglicol, como agente de remoção de ácido, e catalisadores a base de óxidos sobre um suporte de sílica, alcançando uma redução de 93% do valor de NAT.

Com a mesma preocupação Dias *et al.*³³ publicaram um trabalho singular no qual submeteu um petróleo bruto de elevada acidez (NAT 4,79 mg KOH g⁻¹) a um processo termocatalítico a 300 e 350 °C na presença de 10% (wt%) de escória de siderurgia, alcançando uma redução de 43,5% do NAT a partir do petróleo original. Desta forma, a escória de siderurgia funcionou como um bom catalisador, devido a sua composição que é formada de óxidos básicos que contribuíram de forma eficaz a promoção da descarboxilação termocatalítica das espécies de ANs.

É importante mencionar que, além da extração por solvente, da descarboxilação catalítica e da decomposição térmica, existem outros métodos alternativos tais como, esterificação, adsorção e a utilização de líquidos iônicos para desacidificação de petróleos.^{34,35,36,37} Estes últimos são utilizados como sequestrantes de ANs e tem atraído à atenção significativa devido às suas propriedades promissoras.^{35,36}

1.2.3 Caracterização dos ácidos naftênicos a partir do petróleo

Alguns trabalhos descritos na literatura destacam os progressos existentes na instrumentação analítica para análise de ANs.^{38,39} Gruber *et al.*³⁸ relataram que dentre as principais técnicas de caracterização desse ácidos estão GC/MS (cromatografia gasosa associada a espectrometria de massas), a FT-IR (espectrometria no infravermelho com transformada de Fourier), a RMN (Espectroscopia de ressonância magnética nuclear) e a HPLC (cromatografia líquida de alta eficiência). Acrescentou que as técnicas mais modernas e sofisticadas tem se destacado pelos promissores resultados apresentados, tais como GC×GC/TOF-MS (cromatografia gasosa bidimensional abrangente associada à espectrometria de massas por tempo de voo), MS/MS (espectrometria de massas sequencial) com ionização branda, HPLC/TOF-MS (cromatografia líquida de alta eficiência associada à espectrometria de massas por tempo de voo) e FT-ICR MS.

Damasceno *et al.*³⁹ realizaram uma comparação entre três técnicas analíticas, GC-qMS (cromatografia gasosa associada a espectrometria de massa quadrupolar), ESI-MS/MS (espectrometria de massas sequencial com ionização eletrospray) e GCxGC/TOF-MS, demonstrando suas aplicabilidades na análise de uma mistura de padrões de ANs. A técnica de GC-qMS que é mais barata e amplamente utilizada na análise de ANs apresentou um bom desempenho. A técnica ESI-MS/MS mostrou-se bastante promissora por ser uma análise rápida e proporcionar uma classificação preliminar (como uma impressão digital, *fingerprint*) das misturas petroquímicas, através de um perfil geral de cada amostra. Em relação as demais, a técnica de GCxGC/TOF-MS, que combina a separação analítica em duas dimensões e a alta resolução de um analisador tipo-TOF, apresentou uma avaliação minuciosa dos diferentes componentes de cada amostra. Sua desvantagem se deve a necessidade de reações de derivatização.

Métodos cromatográficos são bastante utilizados no estudo dessas amostras. A cromatografia gasosa (GC) proporciona uma melhor resolução do que os métodos de cromatografia líquida (LC), mas estão limitados a compostos voláteis (ponto de ebulição < 330 °C),²⁶ Porém, a cromatografia a gás de alta temperatura (HTGC) auxilia na análise de espécies moderadamente voláteis, tais como os ANs.^{27,26}

A RMN é uma ferramenta analítica poderosa para determinação de uma estrutura molecular, que permite a identificação de diferentes tipos de carbonos e hidrogênios presentes em grupamentos alquilas e em sistemas aromáticos.^{26,38,39} Sendo assim, a RMN é particularmente importante para a caracterização de amostras com elevados valores de M_w , tais como asfaltenos, resinas, resíduos de vácuo e óleos brutos de petróleo.⁴⁰

Além da RMN, a espectrometria de massas de ressonância de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS) permite contemplar a caracterização de todos os constituintes químicos do petróleo de acordo com as suas interações e reatividade.⁴¹ A FT-ICR MS associada a ionização por eletrospray (ESI) redefiniu a análise da composição de óleo bruto e de suas frações o que levou a um novo campo chamado de petroleômica.⁴² A ESI-FT-ICR MS é capaz de detectar espécies polares, analisando mais de 20.000 componentes quimicamente distintos ($C_cH_hN_nO_oS_s$), simultaneamente, a partir de uma quantidade mínima de amostra.^{41,42} e ainda caracteriza-la de acordo

com a distribuição de classe de heteroátomo e do grau de insaturação (DBE).^{41,42} Particularmente, a ESI(-) produz íons negativos $[M - H]^-$ por desprotonação que é eficiente para ionização das espécies polares (em especial a ionização dos ANs).^{26,42}

1.3 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN)

Ampla é o campo de aplicação da espectroscopia de RMN na área da química, biomedicina e petroquímica. Esta técnica espectroscópica admite a determinação do tipo, número e das posições relativas de certos átomos de uma molécula.⁴³

O fenômeno de RMN consiste na interação da radiação eletromagnética com a matéria, sendo observado para núcleos atômicos que possuem momentos magnéticos nucleares (μ), devido às propriedades do spin nuclear (I). Assim, o spin nuclear que determina se o núcleo de um átomo possui ou não propriedade magnética.⁴³ Dentre os núcleos comuns utilizados em experimentos de RMN pode-se destacar ^1H , ^{13}C , ^{14}N , ^{29}Si , ^{31}P , etc. Dos átomos aqui mencionados, os núcleos de ^1H e ^{13}C serão fundamentais para a execução deste estudo, uma vez que o uso simultâneo desses núcleos permite a determinação de uma série de parâmetros estruturais, tais como o número médio de carbonos em um grupamento alquila ligado a sistemas aromáticos e o percentual de substituição desse sistema.^{44,45}

Para entender algumas das propriedades dos núcleos é importante considerar que eles giram em torno de seu eixo e associado a esse movimento tem-se o momento angular de spin, passando a se comportarem como pequenos ímãs^{43,46}, **Figura 3**.

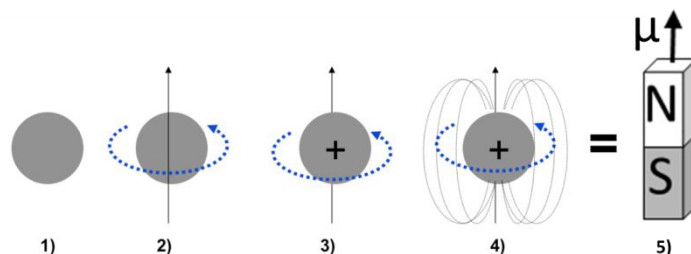


Figura 3. O próton de hidrogênio pode ser visto como uma pequena esfera (1); que possui um movimento de giro, ou spin, em torno do seu próprio eixo (2); por ser uma partícula carregada positivamente (3); irá gerar um campo magnético próprio ao seu redor, comportando-se como um pequeno dipolo magnético (4); ou como um ímã (5), com um momento magnético (μ) associado. (adaptado de ref.47)

Para o ^1H e ^{13}C existem dois níveis ou estados de spin (α e β ou $1/2$ e $-1/2$), por apresentarem número quântico de spin igual à meio ($I = 1/2$). Na ausência de um campo magnético externo os momentos magnéticos (μ) dos prótons se alinham de maneira aleatória, e desordenada. Quando colocados sob um intenso campo magnético externo, os dipolos nucleares magnéticos dos átomos se alinham a favor ou contra o campo aplicado.^{43,46,48} Ao aplicar uma radiofrequência de energia apropriada, ocorre a promoção do dipolo, em que os spins são excitados do estado de menor energia (estado α) para o estado de energia maior (estado β),^{43,46,47,49} **Figura 4.**

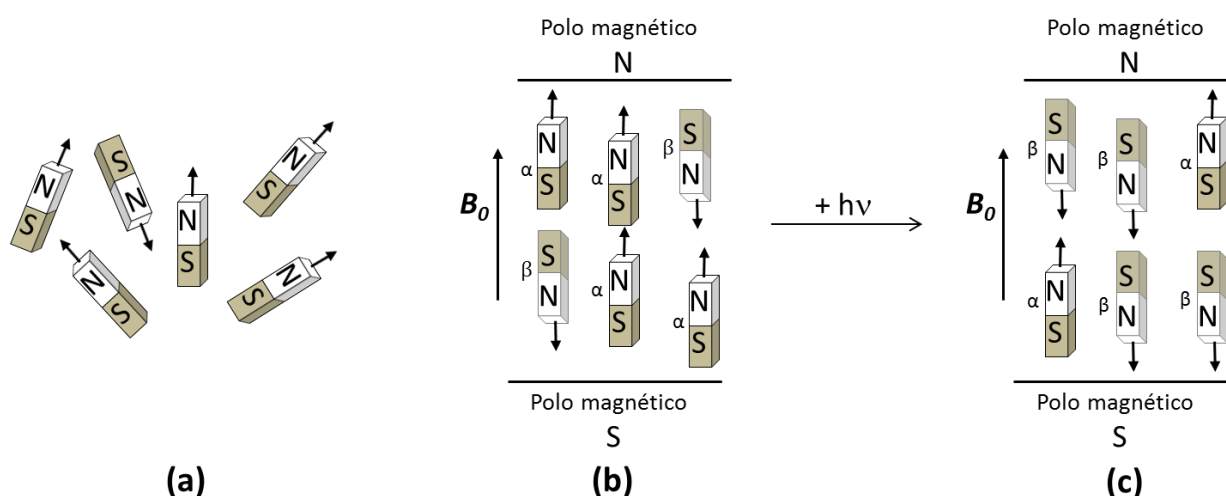


Figura 4. (a) dipolos magnéticos nucleares movimentando-se de forma randômica sem a presença de um campo magnético; (b) em um campo magnético externo, os hidrogênios alinham-se quase igualmente a favor (menor energia, α) e contra (maior energia, β) o campo, com a diferença dada por ΔE ; (c) a irradiação com energia de frequência exata (ν) provoca absorção, “invertendo” o spin do estado α para o estado β . (adaptado de ref. 50)

A energia envolvida (ΔE) na orientação dos dipolos magnéticos nucleares é uma função direta da frequência da radiação eletromagnética (ν) aplicada, que pode ser expressa pela **equação 2**, que também é proporcional à intensidade do campo magnético (B_0)⁴⁶

$$\Delta E = h\nu = \left(\frac{h\gamma}{2\pi} \right) B_0 \quad (2)$$

sendo h a constante de Planck e γ é a razão giromagnética. Em suma, a **Figura 5** apresenta o diagrama de energia que mostra a separação dos níveis de energia nucleares em um campo magnético.⁴⁸ Normalmente, as populações dos dois níveis de energia (N_α e N_β) são praticamente as mesmas. Isso dificulta a observação da transição atribuindo uma ΔE pequena, assim são necessários equipamentos muito sensíveis e ímãs poderosos para dar diferenças observáveis.⁴⁶

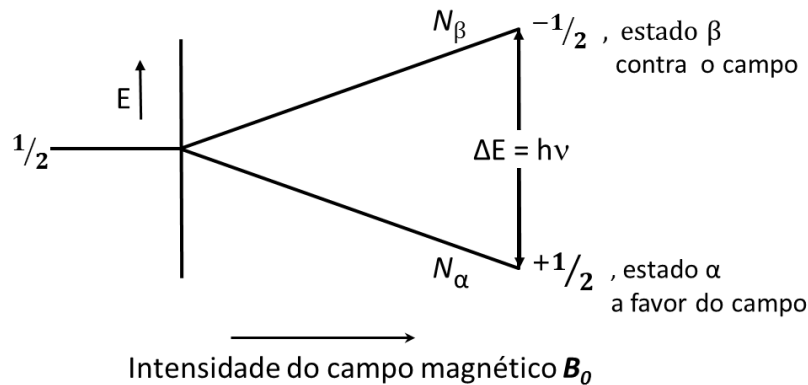


Figura 5. Separação dos níveis de energia nucleares em um campo magnético de magnitude B_0 . N é a população nos estados de energia mais alta (N_β) e mais baixa (N_α). A direção do campo magnético (B_0) está para cima, paralelo à ordenada, e a intensidade do campo aumenta para direita. Campos B_0 maiores aumentam ΔE . (adaptado de ref. 46)

Durante a tentativa de se alinhar ao campo magnético externo o dipolo magnético nuclear sofre precessão, **Figura 6**, com frequência angular da precessão (ω) que é proporcional a intensidade do campo magnético aplicado e descrita pela equação de *Larmor*.^{43,47}

$$\omega = \gamma B_0 \quad (3)$$

Quando a energia é absorvida promovendo o spin nuclear para o estado β (estado de energia maior), a frequência da radiação eletromagnética aplicada se iguala a frequência angular de precessão nuclear, ocorrendo então o fenômeno de ressonância.^{43,49} Quando removida a radiação, os núcleos excitados relaxam e regressam ao estado fundamental liberando a energia absorvida. Assim é obtido um espectro que detecta a frequência correspondente à energia radiante emitida (ΔE).

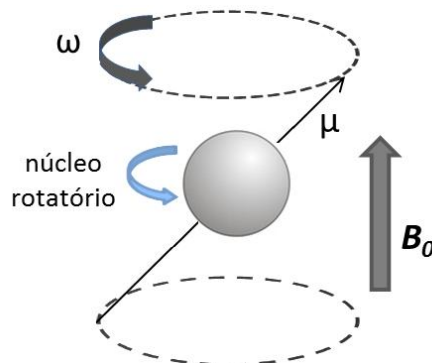


Figura 6. Representação de um núcleo em movimento de precessão que gira sob um campo magnético B_0 . O núcleo rotatório inclina-se com respeito ao campo e precessa em torno da direção do campo, por analogia a um pião infantil. (adaptado de ref. 43,46,49)

Em geral, os sinais dos espectros de RMN são apresentados em termos de sua diferença em relação ao composto de referência. No caso dos espectros de RMN do ^1H

e ^{13}C se utiliza o tetrametilsilano (TMS). Os espectros são registrados em termos de deslocamento químico (δ), que é medido pela diferença entre a frequência de ressonância do núcleo e do sinal do TMS.⁴⁹ O deslocamento químico de cada sinal depende do ambiente magnético local dos núcleos e, assim, são capazes de fornecer informações estruturais nos quais estão inseridos.

A resolução e sensibilidade do equipamento depende essencialmente da qualidade e intensidade do campo magnético produzido pelo ímã.⁴⁸ Em um espectrômetro de onda contínua (OC) se utiliza uma frequência fixa para obter o espectro, e um gerador de varredura de campo que permite uma discreta alteração do campo magnético aplicado, de forma que a quantidade de radiação que atravessa a amostra é detectada e o espectro registrado.⁴⁸ No espectrômetro pulsado, sob um campo magnético a amostra é irradiada com um pulso curto ($\sim 10^{-5}$ s) de energia de radiofrequência intensa que atinge a faixa de frequências na região de interesse.^{46,48} Esse pulso excita todos os núcleos da amostra, simultaneamente. No fim do pulso, os núcleos excitados retornam ao estado fundamental emitindo energia e o detector registra o decaimento livre da indução (FID) da amostra em função do tempo, convertendo o sinal no domínio da frequência pela transformada de Fourier (FT) e gerando um espectro convencional.^{46,48} Os instrumentos com FT apresentam além da alta resolução a vantagem de maior sensibilidade e menor tempo de análise que os de OC.⁵¹ **Figura 7** apresenta o arranjo esquemático de RMN com FT e um magneto supercondutor.

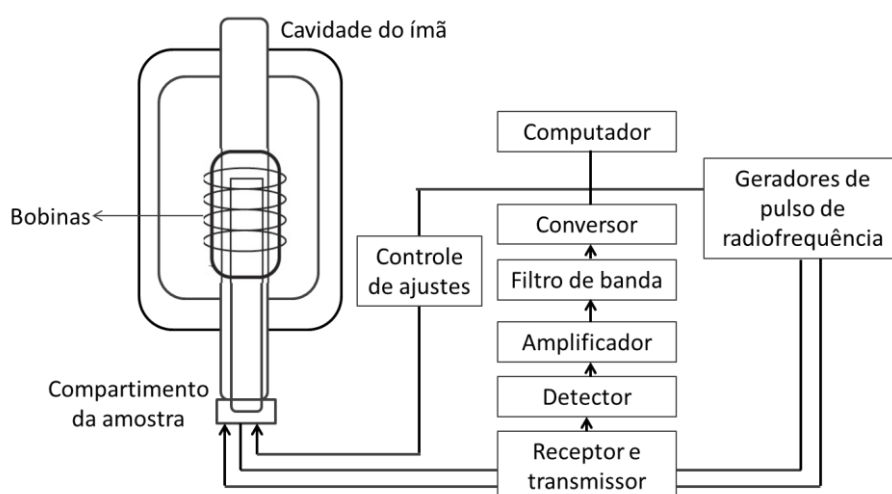


Figura 7. Diagrama de um espectrofotômetro de RMN com transformada de Fourier e um magneto supercondutor. (adaptado de ref. 46)

1.4 Espectrometria de massa (MS)

A espectrometria de massas (MS) pode ser aplicada em amostras inorgânicas, orgânicas e biológicas que podem estar inicialmente em fase gasosa, líquida ou sólida, ou ainda, depositada sobre superfícies.⁴⁸ O princípio da técnica consiste na ionização e fragmentação de moléculas que, posteriormente, são separadas na fase gasosa para obtenção de um espectro de acordo com a razão massa/carga (m/z) dos fragmentos.⁴⁸ Uma característica única da MS inclui a sua capacidade para a determinação direta da massa nominal (e em alguns casos, a massa molar) de um analito, e para produzir e detectar fragmentos da molécula que correspondem a grupos distintos de átomos de diferentes elementos que revelam características estruturais.⁵² Além disso, a MS fornece informações das estruturas, permitindo o estudo da cinética e mecanismo de reações e, ainda, realiza análise de misturas.⁴⁸

As análises são realizadas a partir da inserção da amostra vaporizada diretamente no sistema de ionização, onde os íons formados são acelerados eletrostaticamente e direcionados para o analisador de massas que separa os íons de acordo com os valores de m/z . Em seguida, um detector quantifica os íons e transforma o sinal em corrente elétrica. Por fim, o processador converte a intensidade do sinal elétrico em função da m/z em dados para formação de um espectro de massas correspondente a abundância iônica em relação a razão m/z .^{46,52,54}

A maioria dos espectrômetros de massa partilha de um princípio comum, como é observado na **Figura 8**. Independente da complexidade dos espectrômetros de massa utilizados, todos devem atender ao princípio da produção de íons na fase gasosa, seguido pela medida e detecção de sua razão m/z , no qual a resolução pode atingir limites de detecção muito pequenos (10 fg ou menos).⁴⁸ Os diversos tipos de instrumentos de MS são determinados pelas diferentes fontes de ionização e analisadores de massas.⁵⁴

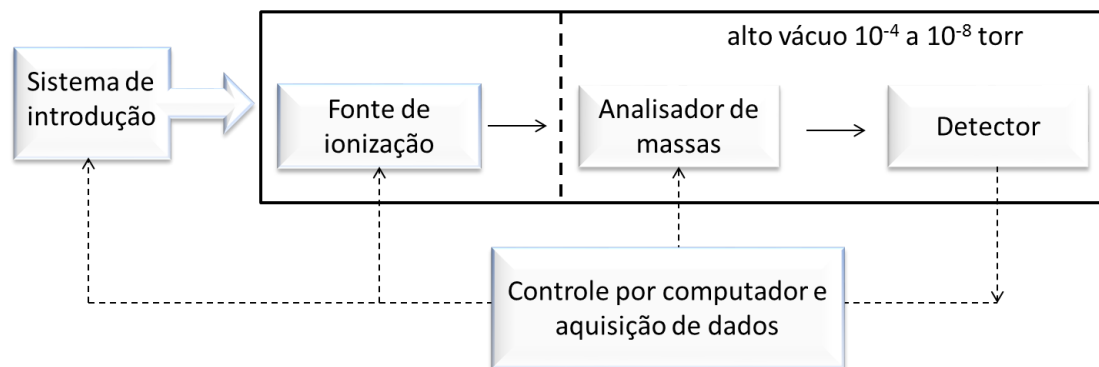


Figura 8. Diagrama de blocos de um espectrômetro de massa. (adaptado de ref. 48,54)

A complexidade e variedade dos tipos de amostras que pode ser analisadas por MS exige a melhoria constante do sistema de introdução da amostra que permite desde a simples aplicação direta (com auxílio de seringas ou bombas, por exemplo) de materiais sólidos ou líquidos na câmara de íons, como também o auxílio de outras técnicas com exigências especiais como HPLC e GC em amostras de misturas complexas.⁴⁸

Ao observarmos a **Figura 8**, notamos que o analisador e o sistema de detecção são mantidos sob alto vácuo (10^{-4} a 10^{-8} torr). Isto facilita a conversão das moléculas em íons em fase gasosa e mantê-los com tempo de vida suficientemente longo para permitir sua medida.⁴⁸ Contudo, o sistema de ionização pode estar ou não sob o vácuo, pois alguns deles estão sob pressão atmosfera. Este fato revolucionou a espectrometria de massa oferecendo maior versatilidade as fontes de ionização na avaliação de diferente tipos de analitos.⁵⁴

1.4.1 Fontes de ionização

São dispositivos responsáveis pela ionização do analito em fase gasosa e fundamental na determinação do tipo de amostra a ser analisada. Cada tipo de fonte possui um mecanismo específico de ionização que torna a técnica seletiva a um grupo de moléculas.⁵⁵ A escolha da fonte de ionização a ser utilizada deve-se levar em conta o estado físico, a volatilidade, a polaridade e a labilidade do analito em questão.⁴⁸ A **Tabela 2** resume as características de algumas fontes de ionização aplicadas na espectrometria de massa.

Tabela 2. Resumo das principais características de algumas fontes de ionização.^{46,57,59}

Fonte de ionização	Princípio	Características e aplicações
Ionização por	Elétrons energéticos	Fornece elucidação estrutural e extensas

elétrons (EI)	incidem diretamente no analito.	fragmentações. $M^{\bullet+}$ pode não ser detectado. Uso apropriado em moléculas apolares e voláteis e com $M_w < 800$ Da.
Ionização química (CI)	Íons de um gás reagente colidem com o analito em fase gasosa.	Pouca informação estrutural. Baixa fragmentação e produção do íon $[M + H]^+$. Uso apropriado em moléculas apolares e voláteis.
Ionização química a pressão atmosférica (APCI)	Íons de um gás reagente colidem com o analito em fase gasosa.	Pode haver a formação de ambos: $M^{\bullet+}$ e $[M + H]^+$. Uso apropriado em moléculas não voláteis, polaridade intermediária e com $M_w < 1500$ Da.
Fotoionização a pressão atmosférica (APPI)	A ionização do analito ocorre pela incidência da radiação de uma lâmpada de UV.	Pode haver a formação de ambos: $M^{\bullet+}$ e $[M + H]^+$. Uso apropriado em moléculas não voláteis, aromáticas, e de $M_w < 1000$ Da.
Ionização por eletrospray (ESI)	Aplicação de campo elétrico intenso.	Formação de moléculas protonadas mono e multicarregadas ($[M + H]^+$ e $[M + nH]^{n+}$). Uso apropriado em moléculas polares e elevado M_w .
Dessorção/ionização por laser assistido por matriz (MALDI)	Matriz excitada por pulsos a laser UV que transfere energia para o analito dissolvido em uma matriz sólida.	Formação de íons $[M + H]^+$. Combinada com o analisador TOF permite detectar proteínas intactas. Uso apropriado em moléculas não voláteis, polares e de elevado M_w .

As técnicas ESI, APPI, APCI e MALDI são técnicas consideradas de suave ionização e, assim, minimizam a fragmentação de forma que suas derivações causaram uma revolução na análise de amostras complexas.^{55,60} As ionizações por ESI e APPI são tipicamente indicadas para análise de amostras relacionadas a petróleo, incluindo petróleo bruto, extratos de petróleo e combustíveis.⁶⁰ A APPI geralmente é aplicada a compostos menos polares, enquanto a ESI proporciona uma ionização preferencial de compostos altamente polares⁶⁰, através da desprotonação das moléculas, $[M - H]^-$, principalmente as espécies que contem heteroátomo como os ANs, fenóis e espécies análogas ao carbazol.¹⁹

1.4.2 Ionização por Eletrospray (ESI)

A ESI é uma técnica de ionização a pressão atmosférica (API), aplicada para a ionização de moléculas de alta ou baixa massa molecular, alta polaridade e

complexidade estrutural. Nesta técnica a amostra em solução (usualmente um solvente polar volátil) é conduzida por um capilar metálico sob alto potencial elétrico que induz o acúmulo de cargas na superfície do líquido ao final do capilar, produzindo gotículas carregadas, na forma de aerossol.⁵⁴ Com a evaporação das gotículas do solvente, provocada por um fluxo de gás quente (gás nebulizador), há um aumento na concentração de cargas até a ocorrência do fenômeno chamado de repulsão de Coulomb, que libera os íons na fase gasosa que serão direcionados ao analisador de massas.^{46,54}

No interior do capilar podem ocorrer três processos essencialmente distintos para a formação de íons: (i) reações redox, que resultam na formação de íons moleculares ($M^{\bullet+}$) ou ($M^{\bullet-}$); (ii) reações ácido/base, que leva a formação de moléculas protonadas ($[M + H]^+$ ou desprotonadas $[M - H]^-$) e; (iii) coordenação com cátions (principalmente a família dos alcalinos) ou ânions (geralmente cloretos), que produzem os adutos moleculares ($[M + Na]^+$, $[M + K]^+$, $[M + Cl]^-$ etc).⁵⁶

A grande maioria das substâncias orgânicas se ioniza através de reações ácido-base ou coordenação com íons metálicos, devido aos potenciais dessas espécies serem redox relativamente altos e/ou não apresentarem sistemas com alta densidade eletrônica (sistema π conjugados). Logo, os íons mais comuns gerados por ESI são $[M + H]^+$, $[M - H]^-$, $[M + Na]^+$, $[M + K]^+$, $[M + NH_4]^+$ e $[M + Cl]^-$.⁵⁶

Além disso, a formação desses íons depende, ainda, da estrutura e do solvente. Substâncias com funções básicas (em especial aminas, amidas e ésteres), preferencialmente, são mais facilmente protonadas e por isso analisadas no modo positivo, ESI(+). As substâncias que apresentam grupamentos ácidos (ácidos carboxílicos e fenóis, por exemplo), são normalmente analisadas no modo negativo, ESI(-), devido à facilidade de serem desprotonadas.⁵⁶

Existe ainda a competição entre reações de ácido-base e coordenação com metais que dependem da estrutura da molécula. Em alguns casos, a coordenação com íons metálicos depende do número e da disposição espacial de átomos não ligantes, o que pode resultar em um íon mais intenso no espectro. Entretanto, soluções com baixo valor de pH é favorecida com a protonação sobre a coordenação, que aumenta a intensidade dos íons protonados no espectro de ESI(+). Em contrapartida, o aumento

do pH que favorece as reações em moléculas de caráter mais ácido. Por outro lado, a coordenação com metais alcalinos pode ser o principal processo de geração de íons, mesmo em soluções de baixos valores de pH, dependendo da estrutura da substância.⁵⁶

A ionização por ESI, **Figura 9**, pode ser descrita em: (i) nebulização de amostra em gotículas carregadas produzidas pela aplicação direta da voltagem no capilar; (ii) a liberação dos íons a partir das gotículas e; (iii) o transporte dos íons da região de pressão atmosférica da fonte de ionização para a região do alto vácuo do analisador de massas.⁵⁴

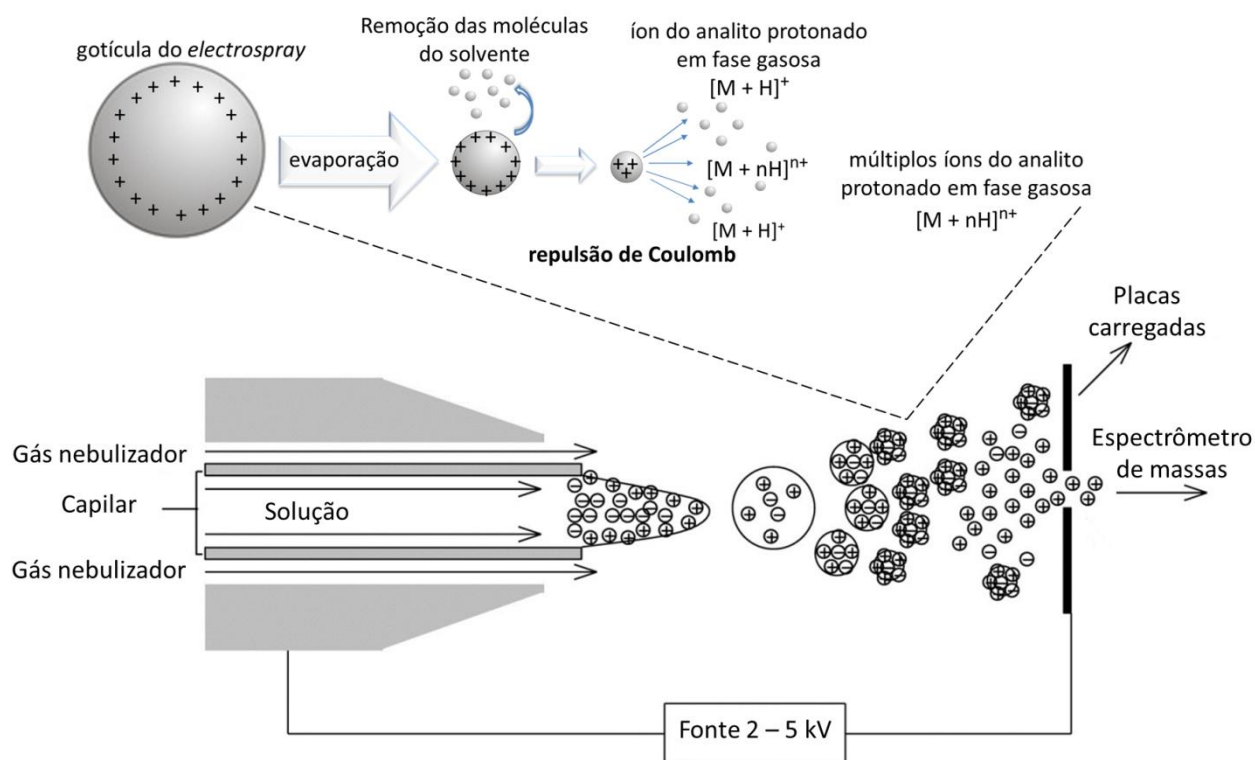


Figura 9. Diagrama esquemático do processo de ionização por ESI. A solução com o analito é expelida do capilar, sob alta tensão, na forma de um aerossol altamente carregado. Os íons formados são alinhados e atraídos eletrostaticamente para a entrada do analisador. A expansão mostra evaporação do solvente, o aumento da densidade de carga na superfície à medida que o volume diminui e o aumento das forças de repulsões eletrostáticas excedem a tensão superficial da gota provocando a repulsão de Coulomb e a formação de moléculas protonadas $[M + H]^+$. (adaptado de ref. 46,54)

1.4.3 Analisadores de massa

O analisador de massas é responsável pela separação, em relação a sua razão m/z , da mistura de íons após a etapa de ionização. Existem diferentes tipos de analisadores com princípios físicos distintos para a discriminação das m/z que proporcionam espectros com magnitude e resoluções característicos.⁵⁷ Qualquer comparação entre

os diversos analisadores deve ser feita com base no poder de resolução (R)^{48,57}, que pode ser definido pela **equação 4**:

$$R = m/\Delta m \quad (4)$$

onde m é o valor de m/z do íon analisado e Δm é largura do pico a meia altura (**Figura 10a**).⁵⁷ O poder de resolução de um analisador de massas define a habilidade em produzir sinais distintos no espectro de massas quando os íons analisados possuem uma pequena diferença na razão m/z .⁵⁷ E outras palavras, quanto maior o R , melhor a capacidade do analisador em separar dois sinais que correspondem a valores de massas semelhantes.⁵⁸

A **Figura 10b,c** apresenta a diferença do poder de resolução entre dois analisadores. O analisador que opera com resolução unitária constante mede apenas a massa nominal (**Figura 10b**) de forma que para um único sinal atribuem-se três fórmulas moleculares distintas. Entretanto, um analisador com alto poder de resolução (**Figura 10c**) é capaz de medir a massa exata de cada isótopo mais abundante, atribuindo as fórmulas moleculares para cada sinal resolvido, de acordo com seu defeito de massa.⁵⁷

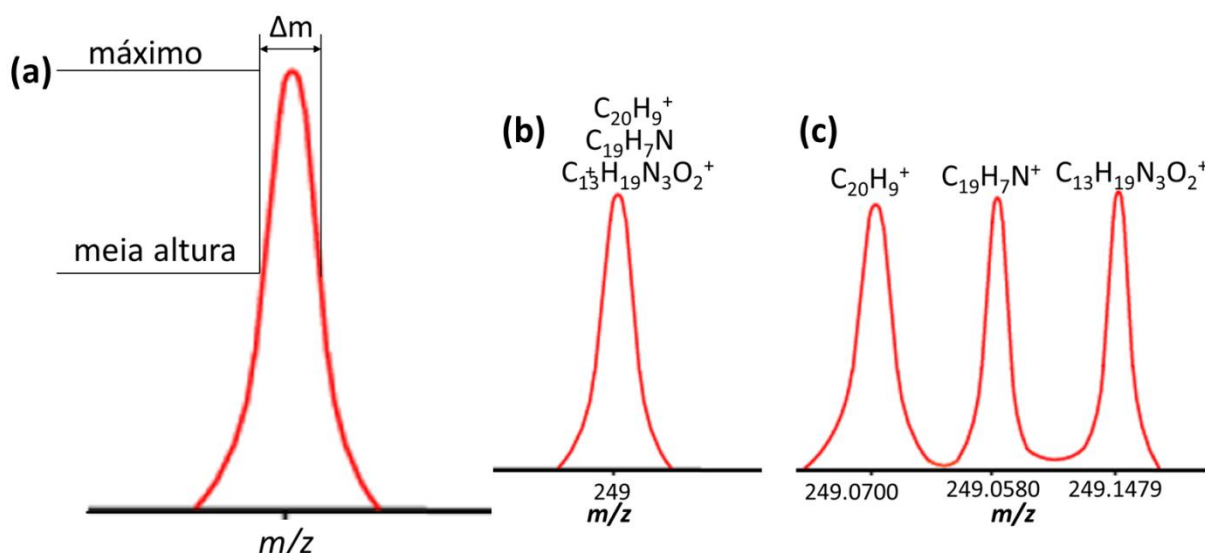


Figura 10. (a) Definição de resolução mostrando a largura do pico à meia altura; Ilustração da resolução em analisadores de massa com (b) resolução unitária e (c) alta resolução. (adaptado de ref. 58)

Outro aspecto relevante na espectrometria de massa é a exatidão de massas que é definida como (**equação 5**):

$$Erro (ppm) = \frac{massa_{medida} - massa_{teórica}}{massa_{teórica}} \times 10^6 \quad (5)$$

A exatidão em massa indica o quão próximo o valor experimental está do valor verdadeiro. Para uma alta exatidão de massa são atribuídos valores menores que 1 ppm. Quanto menor for o erro maior será a probabilidade da fórmula molecular ser verdadeira.^{54,57}

Nesta perspectiva, a **Tabela 3** apresenta um resumo das características dos principais analisadores de MS.

Tabela 3. Resumo das principais características de alguns analisadores de massa.⁵⁷

Fonte de ionização	Princípio de separação	Limite de massas (Da)	Resolução (m/z 1000)	Exatidão (ppm)	Vantagens/desvantagens
Setor magnético	Energia cinética e momento magnético	20 000	100 000	< 10	Alta resolução/ alto custo e difícil manuseio
Quadrupolo (Q)	Estabilidade na trajetória	4 000	2 000	100	Fácil manuseio; baixo custo e alta sensibilidade/baixa resolução e baixo limite de massa
Armadilha de íons (<i>Ion Trap</i>)	Frequência ressonância	6 000	4 000	100	Fácil manuseio; baixo custo; muito sensível; (MSn)/ baixa resolução e baixo limite de massa
Tempo de voo Linear (TOF)	Velocidade	> 1 000 000	5 000	200	Alto limite de massa
Tempo de voo <i>Reflecton</i> (TOF)	Velocidade	10 000	50 000	2	Alta resolução
FT-ICR	Frequência ressonância	4 000	≈ 10 000 000	< 1	Altíssima resolução/ Alto custo de instalação e manutenção
Orbitrap	Frequência ressonância	6 000	≈ 150 000	< 5	Alta resolução; menor custo comparado com o FT-ICR. Está começando a ser utilizado em petroleômica

A FT-ICR MS apresenta um elevado poder de resolução e exatidão de massas que proporciona um grau de confiança nas atribuições de massa e, conseqüentemente, a técnica é indicada para análise de misturas complexas no campo da petroleômica.⁶⁰

1.4.4 Espectrometria de Massas de Ressonância Ciclotrônica de Íons com Transformada de Fourier (FT-ICR MS)

A FT-ICR MS fundamenta-se na técnica original denominada espectrometria de massa por ressonância ciclotrônica de íons (ICR), onde uma partícula carregada é aprisionada sob um campo magnético e sua frequência ciclotrônica é relacionada com a razão m/z .⁵²

A técnica parte do princípio físico de quando um íon movimenta-se perpendicular a um campo magnético B com uma velocidade v , ele estará sujeito a duas forças, **Figura 11**, a força do movimento circular uniforme (F , **equação 6**) e a força eletromagnética (F' , **equação 7**), que podem ser descritas:^{52,55,61}

$$F = \frac{mv^2}{r} \quad (6)$$

$$F' = qvB \quad (7)$$

Onde q , v , m e r são a carga, a velocidade, a massa e o raio de trajetória do íon, respectivamente, e B o campo magnético que está submetido. O íon estabilizado em uma trajetória resultante do equilíbrio destas duas forças⁵², dá origem a **equação 8**:

$$qvB = \frac{mv^2}{r} \quad (8)$$

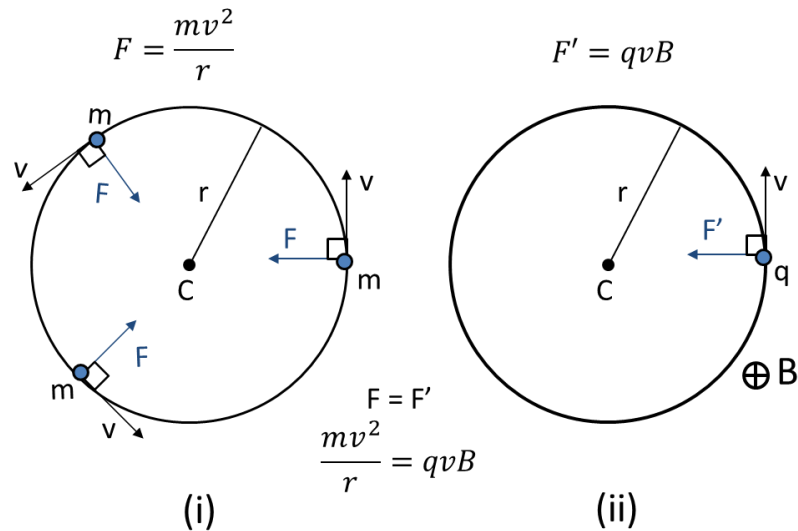


Figura 11. Representação de uma partícula carregada em um campo magnético. (i) Qualquer corpo que é forçado a percorrer um círculo deve ser constantemente empurrado para o centro de rotação por F ; (ii) Suponha que haja um campo magnético, B , perpendicular a página. Se q é uma partícula carregada movendo-se com velocidade v , como mostrado, o campo magnético exercerá uma força, F' , sobre a partícula que é perpendicular a v e move ao longo de uma trajetória circular. (adaptado de ref. 62)

Como o íon completa uma trajetória circular de $2\pi r$, temos que a frequência é dada pela **equação 9**.⁵²

$$f = \frac{v}{2\pi r} \quad (9)$$

Assim, a frequência ciclotrônica (ω_c) é igual a **equação 10**.⁵²

$$\omega_c = 2\pi f = \frac{v}{r} = \frac{q}{m} B \quad (10)$$

Como resultado da **equação 10**, os íons com menores m/z terão frequências ciclotrônicas (ω_c) mais altas do que os íons com maiores m/z ,⁶⁴ **Figura 12**. A equação também mostra que a frequência ciclotrônica dependem da razão $(q/m)B$, portanto, independem da velocidade.⁵² Além disso, observa-se que frequência ciclotrônica é diretamente proporcional ao campo magnético (B) e inversamente proporcional a m/z .^{52,63} Logo, quanto maior B , menor será o raio de trajetória do íon e maior a frequência ciclotrônica, conseqüentemente maior o poder de resolução.^{15,55} No entanto, se o raio da trajetória do íon se tornar maior que o da cela, o íon será expelido.⁵²

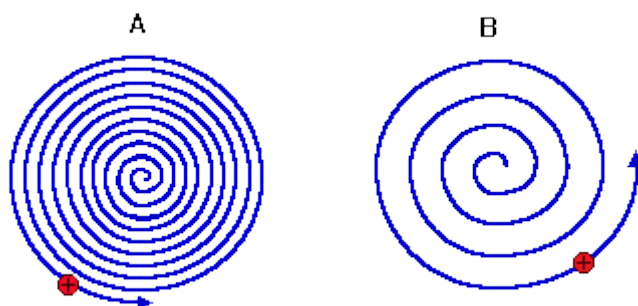


Figura 12. Íons de duas razões de m/q diferentes animado em ressonância para um mesmo intervalo de tempo com a mesma tensão de radiofrequência. O íon [A] tem razão m/q inferior e, portanto, tem uma frequência ciclôtrica superior. O íon [B] tem a maior proporção m/q e, assim, uma frequência ciclôtrica inferior.⁶⁵

No equipamento de FT-ICR MS os íons, gerados previamente por um método de ionização adequado, são injetados em um compartimento chamado cela de ICR (**Figura 13**), que tipicamente possui geometria cilíndrica ou cúbica.⁶⁸ A cela é mantida sob um vácuo no centro de um magneto supercondutor.⁶⁹ No interior da célula, cada íon orbita em uma direção perpendicular à do campo magnético, com uma frequência proporcional ao m/z do íon. Assim, sob estas condições, cada íon adquire uma orbita em determinada posição, porém o sinal do ICR é detectável apenas para os íons que movimentam sincronizados (em fase). Para que todas as frequências cicloidais entrem em ressonância simultaneamente, um pulso de radiofrequência (RF) é aplicado a cela de ICR, tornando o movimento dos íons detectáveis.^{46,57,69}

O sinal de ICR resultante da corrente induzida nas placas da cela pelos pacotes de íons formados é medida em função do tempo. O espectro de FT-ICR MS é obtido pela transformada de Fourier em um sinal de ICR digitalizado no domínio do tempo, que por conversão matemática é transformado em domínio de massas (espectro de massas)⁵⁷ como é mostrado na **Figura 13**.

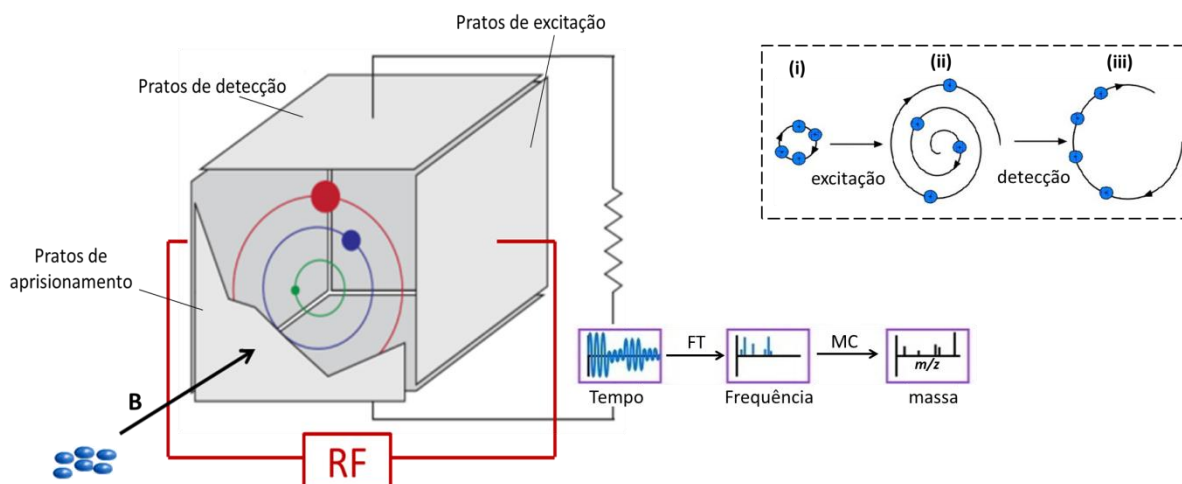


Figura 13. Representação de uma cela de FT-ICR e a subsequente transformação de Fourier (FT) e calibração dos dados medidos (MC) no espectro massa final. Na expansão: **(i)** antes da excitação: movimentam-se em seu raio ciclôtrônico natural sob o campo magnético (**B**); **(ii)** durante a excitação com a radiofrequência (RF): os íons excitados aceleram para uma órbita de raio ciclôtrônico maior; **(iii)** após excitação: os íons acelerados continuam a girar em um raio constante. (adaptado de 57,65,67)

1.4.5 Análise de dados em petroleômica

A FT-ICR MS é uma técnica de altíssima resolução, a qual atribui à composição elementar dos compostos em amostras de petróleo.⁴² Quando acoplada a ESI(-) produz íons negativos $[M - H]^-$ que por desprotonação é bastante eficiente para ionização dos ANs.^{19,26,42} O espectro de ESI(-)FT-ICR MS apresenta, atualmente, um poder de resolução que pode alcançar a casa dos dez milhões (10 000 000) e uma exatidão sempre menor do que 1 ppm, de modo a detectar espécies iônicas ou fortemente polares com a capacidade máxima necessária para separar os componentes individuais com uma quantidade mínima de amostra.⁴²

Entretanto, a aplicação bem sucedida do FT-ICR MS na petroleômica foi possível em parte devido a avanços nos métodos de processamento de dados.⁷⁰ Isso porque avaliar um espectro de massa de uma amostra de petróleo não é simples, pois pode conter até 100.000 picos para serem interpretados.⁶³ A este respeito, não será exagero dizer que o êxito de uma análise de FT-ICR MS para o estudo do petróleo bruto tem sido criticamente dependente dos métodos de processamento de dados.⁷⁰ Desta forma, é comum o uso de ferramentas específicas para a compreensão e interpretação dos dados existentes. Histogramas têm sido úteis para representar a intensidade relativa das classes e dos tipos de compostos ionizados por um determinado tipo de fonte,

ilustrando a distribuição de tipos de compostos de uma determinada classe^{22,61}, como retrata a **Figura 14**.

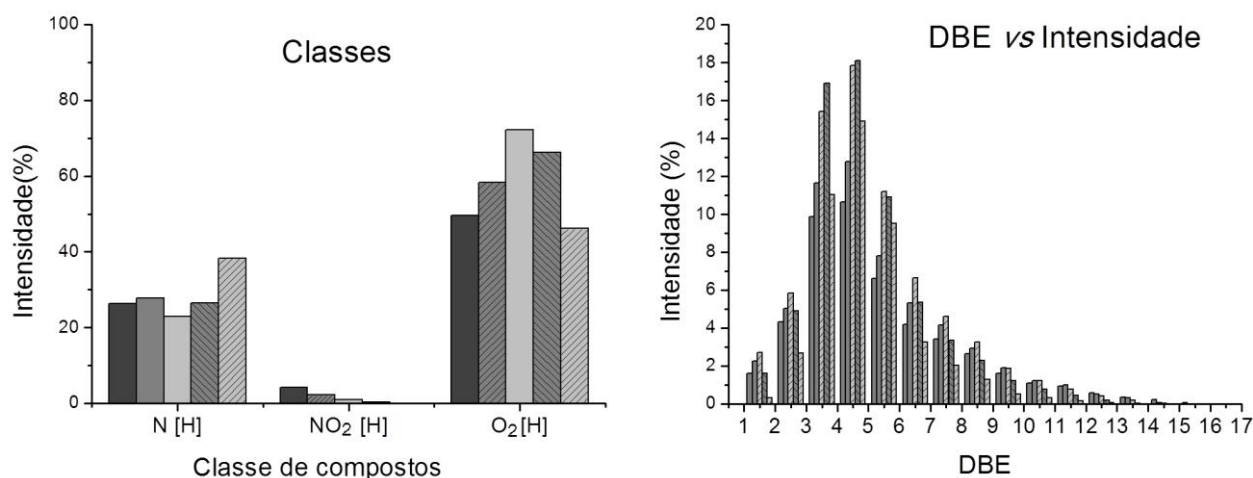


Figura 14. Histogramas de classe dos compostos heteroatômicos e DBE *versus* intensidade.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a aplicação de técnicas analíticas clássicas e modernas de alta resolução para investigação do comportamento estrutural, molecular e físico químico de amostras de petróleos pesados ácidos diante da descarboxilação naftênica, provocada pela degradação térmica em função do tempo.

2.2 Objetivos específicos

- Monitorar as propriedades moleculares e físico-químicas de um petróleo pesado ácido ao longo da degradação térmica por meio técnicas analíticas clássicas (gravidade API, viscosidade, NAT, teor total de enxofre, mercaptanas, etc) e modernas (HTGC, RMN e ESI(-)-FT-ICR MS).
- Analisar as espécies de ANs presentes em um petróleo pesado ácido ao longo da degradação térmica;
- Desenvolver e comparar diferentes metodologias de extração de ANs, determinando a sua eficiência analítica pela técnica de FT-ICR MS;
- Comparar os espectros de RMN de padrões de ANs com os obtidos para as frações de ANs derivadas de uma típica amostra ácida de petróleo.

3. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE PETRÓLEOS ÁCIDOS

3.1 INTRODUÇÃO

Estudos mostram que petróleos com maior grau de evolução térmica (petróleos mais maduros) apresentam melhores características em relação à acidez, uma vez que petróleos mais maduros apresentam em sua constituição menor quantidade de compostos polares.¹⁵ Uma alternativa de maturação (ou envelhecimento) do petróleo é o processo de estresse térmico, que envolve a submissão de um óleo a temperaturas suficientemente altas que promovam reações termoquímicas (degradação térmica) em um curto espaço de tempo, para a redução de compostos polares (frente à degradação naftênica) e a formação de hidrocarbonetos leves.¹⁵ Além de se obter a descarboxilação (eliminação de CO₂) dos ANs, a desaminação (perda de compostos de nitrogênio), e a dessulfurização (perda de compostos de enxofre).⁴²

Em 2014, Dias *et al.*¹⁷ avaliaram a degradação térmica através da descarboxilação dos ANs à 350 °C e t = 6 h, resultando em uma redução de 80 % do do valor do NAT. Contudo, existem outros parâmetros aos quais podem fornecer informações bastantes úteis relacionadas à origem e histórico de evolução do óleo (características intrínsecas). Dentre esses parâmetros estão: (a) a gravidade API que é uma escala hidrométrica elaborada pelo *American Petroleum Institute* (API) utilizada para medir a densidade relativa do petróleo; (b) o ponto de fluidez, definido como a menor temperatura na qual o óleo não flui sob ação da gravidade, que pode ser usado como indicativo da predominância dos constituintes do petróleo;³⁰ (c) a viscosidade cinemática que permite a previsão as condições relacionadas com a transferência e processamento do petróleo;³⁰ e (d) o teor de enxofre total, que dependendo da concentração ou tipo de composto pode funcionar como agente ou inibidor de corrosão.⁷¹

Entretanto, a complexidade da composição do petróleo e a presença de espécies polares podem limitar as informações químicas comumente fornecidas por propriedades físico-químicas clássicas como gravidade API, viscosidade, etc.¹² Deste modo, crescente tem sido a demanda de aplicações de técnicas analíticas empregadas para o estudo e a caracterização dessas matrizes.

Para entender o comportamento de um óleo ácido frente a um processo de estresse térmico (ou maturação), o presente capítulo avaliou-se a degradação naftênica de uma

amostra de petróleo pesado ácido submetido à degradação térmica a 350 °C durante diferentes tempos, por meio de técnicas analíticas clássicas (gravidade API, viscosidade, NAT, teor total de enxofre, mercaptanas, etc) e modernas (HTGC, RMN e ESI(-)-FT-ICR MS).

3.2 OBJETIVOS

3.2.1 Objetivo geral

Avaliar o comportamento a nível molecular e as propriedades físico-químicas de um petróleo pesado ácido submetido à um processo de degradação térmica por meio de técnicas analíticas clássicas e modernas.

3.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar uma amostra de petróleo pesado ácido e seus produtos submetidos a ensaios de degradação térmica por técnicas analíticas físico-químicas clássicas da indústria do petróleo;
- Caracterizar uma amostra de petróleo pesado ácido e seus produtos submetidos a ensaios de degradação térmica por meio das técnicas analíticas modernas de espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR MS), cromatografia a gás de alta temperatura (HTGC), espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN);
- Correlacionar a degradação naftênica com as propriedades físico-químicas e moleculares da matriz de petróleo e seus produtos oriundos da degradação térmica.

3.3 METODOLOGIA

3.3.1 Materiais e reagentes

Todos os produtos químicos utilizados eram de grau analítico (pureza superior a 99,5%). Tolueno, propan-2-ol e hidróxido de potássio foram adquiridos da marca Vetec Fine Chemicals Ltda, Brasil; o Dissulfeto de carbono e acetilacetato de cromo (III), o ácido esteárico, metanol, hidróxido de amônio, diclorometano-d₂ (99,5% atom D,

contendo 0,03%, em massa de TMS) foram fornecidos por Sigma-Aldrich Chemicals, EUA; e o metanol foi adquirido da marca Dinâmica Química Contemporânea LTDA, Brasil.

3.3.2 Método de caracterização

Neste estudo, selecionou-se uma amostra de petróleo bruto (S_0) de um campo de produção localizado na bacia sedimentar da costa brasileira. Esta amostra foi analisada no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Óleo (Labpetro) - Departamento de Química (DQUI) da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES). Na sequência segue as normas técnicas utilizadas nas análises:

Teor de água – determinou-se pelo método de Karl Fischer, de acordo com a norma ASTM D4377⁷², usando um titulador Metrohm KF (modelo 836) equipado com um eletrodo de platina duplo. O solvente usado durante a análise consiste em uma mistura de metanol de clorofórmio (20% v/v).

Gravidade API - foram determinadas acordo com a norma ISO 12185⁷³. A densidade foi determinada injetando uma amostra no analisador digital de densímetro automático da *Anton Paar* DMA modelo 5000. A medida foi realizada entre 40 e 50 °C, em seguida, estimada em 20 °C para calcular a gravidade API.

Ponto de fluidez – determinou-se de acordo com a norma ASTM D5853⁷⁴ em um equipamento semiautomático da PETROTEST (modelo 531/S), com cinco câmaras de ensaio contendo quatro células de teste dependentes com uma gama de aplicabilidade, de 20 a 69 °C. As amostras foram homogeneizadas manualmente, sob agitação, durante cerca de 2 minutos, e em seguida transferidas para o frasco de ensaio juntamente com um termômetro de 5 °C. O balão de ensaio contendo a amostra foi deixado em repouso à temperatura ambiente durante 24 h, para se atingir o equilíbrio entre a cera cristalizada e cera dissolvidas. Após este período, o balão de ensaio foi aquecido a 45 °C durante 15 minutos na estufa. Para interromper o período de repouso, agitou-se o sistema, ligeiramente, com um bastão de vidro, e as paredes do frasco foram cuidadosamente esfregadas. Inseriu-se o balão de ensaio na câmara de medição e o ensaio iniciado por redução da temperatura. Para cada decréscimo de temperatura de 3 °C, o conteúdo do balão de ensaio foi vertido num ângulo de 90° para observar a

fluidez da amostra. O ensaio terminou quando a amostra parou de fluir a uma dada temperatura. O máximo ponto de fluidez determinado pelo equipamento é de 36 °C.

Índice de salinidade total (TSI) - determinou-se de acordo com a norma ASTM D6470⁷⁵ pela extração dos sais usando uma mistura de solventes e água (método otimizado).⁷⁶ A análise subsequente da fase aquosa empregou-se a titulação potenciométrica, e o teor de NaCl obtido por titulação potenciométrica com a utilização do analisador digital automático *Metrohm* 809.

Número de acidez total (NAT) - foi determinado de acordo com ASTM D664⁷⁷ por titulação potenciométrica do petróleo bruto com uma solução de hidróxido de potássio (KOH) alcoólico, com auxílio de um titulador automático *Metrohm* KF (modelo 836) equipado com um eletrodo de combinação para titulação não aquosa. Antes de cada titulação, dissolveu-se a amostra de óleo em uma solução de tolueno e isopropanol a 50% (v/v).

Teor de enxofre total – foi determinado com base à norma ASTM D4294⁷⁸ por energia dispersiva espectrometria de fluorescência de raios-X, usando o analisador automático *HORIBA*, modelo SFLA-2800. Três curvas de calibração foram construídas (0,005-0,100%, 0,05-1,00%, e 0,3-4,0%, wt%), usando 10 padrões de enxofre no óleo mineral marca *INSTRU-MED*, selecionados automaticamente pelo equipamento de acordo com a amostra a ser analisada. A verificação das curvas de calibração foi realizada através da análise de uma amostra de referência de gasóleo, com sete repetições à temperatura de XX°C.

Viscosidade cinemática – a viscosidade cinemática foi determinada de acordo com a norma ASTM D7042⁷⁹, através da injeção da amostra no analisador do viscosímetro digital automático *Anton Paar* *Stabinger* SVM 3000. A medida foi realizada entre 50 °C e 60 °C, em seguida, estimada em 40 °C por meio de regressão, tal como descrito no boletim técnico Petrobras de 2004⁸⁰. No setor para exploração e produção de petróleo bruto, viscosidade cinemática é analisada a 40 °C, mas para os óleos muito viscosos sua medição direta a esta temperatura gera grandes erros. Assim, para estes óleos é medido em duas temperaturas mais elevadas e o valor extrapolado para 40 °C.

Mercaptanas – o teor de mercaptanas foi determinado de acordo a norma UOP Método 163⁸¹. Este método determina sulfeto de hidrogênio e enxofre mercaptana em

hidrocarbonetos por titulação potenciométrica. Uma alíquota da amostra é pesada em 2-propanol contendo uma pequena quantidade de hidróxido de amônio. A titulação se faz potenciometricamente com nitrato de prata alcoólico utilizando um eletrodo de referência e prata-sulfeto. As concentrações de sulfeto de hidrogênio e enxofre mercaptanas são calculadas em massa, ppm. O limite inferior de quantificação é de 0,2 ppm em massa-mercaptanas (como enxofre) e 1,0 ppm em massa de sulfeto de hidrogênio (como enxofre).

3.3.3 Degradação térmica

Uma amostra de petróleo bruto, S_0 , foi submetida à degradação térmica no Centro de Pesquisa da Petrobrás (CENPES), conforme o procedimento descrito por Dias *et al*¹⁷. Então, uma autoclave foi carregada com cerca de 400 mL do óleo e aquecido até a temperatura à 350 °C. Esses ensaios de degradação térmica foram realizados em função do tempo de 0, 2, 6, 12, 24 e 36 horas, com a produção de amostras denominadas S_0 , S_2 , S_6 , S_{12} , S_{24} e S_{36} , respectivamente, conforme a **Figura 15**.

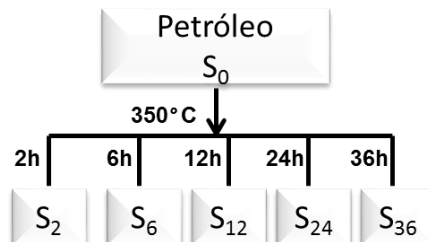


Figura 15. Esquema da degradação térmica para a amostra do óleo original submetido à temperatura de aquecimento de 350 °C durante 2, 6, 12, 24 e 36 horas.

Após os ensaios de degradação térmica a amostra foi novamente caracterizada por análises físico-químicas. Gráficos das propriedades físico-químicas *versus* tempo de degradação foram construídos e discutidos. Adicionalmente, foram realizadas análises do óleo, antes e após os ensaios de degradação, utilizando as técnicas de cromatografia a gás de alta temperatura, HTGC, de espectrometria de massas com ionização por eletrospray combinado a ressonância ciclotrônica de íons com transformada de *Fourier*, ESI(-)-FT-ICR MS, e de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e de carbono, RMN de ^1H e RMN de ^{13}C , respectivamente.

3.3.4 HTGC

As análises de HTGC foram realizadas conforme a metodologia descrita pela norma ASTM D 7169⁸². Todas as amostras do petróleo (petróleo original e oriundas do ensaio de degradação térmica) foram solubilizadas em sulfeto de carbono e injetadas em um cromatógrafo AC *Agilent 6890N Network GC System* equipado com um detector de ionização em chama (FID) e coluna capilar de liga metálica recoberta com dimetilpolisiloxano (5m x 0,53mm x 0,09µm espessura de fase). O injetor automático operou sob uma faixa de 50 a 430 °C com programação de 15 °C min⁻¹ e isoterma de 26 minutos. A temperatura do forno variou de 20°C à 430°C com programação de 10 °C min⁻¹ e isoterma de 5 min. O detector operou à 430°C. Utilizou-se hélio como gás de arraste (22,5 mL min⁻¹). Como padrão interno foi utilizado uma mistura de alcanos de C₅ a C₁₂₀ (*Analytical Controls – AC*). Os resultados foram tratados pelo *software SimDis32 version 7,2,0,0*.

3.3.5 RMN de ¹H e ¹³C

As análises foram realizadas através da dissolução de 20 mg de amostra em 600 µL de diclorometano deuterado (CD₂Cl₂). Foi utilizado tetrametilsilano (TSM) como padrão interno para ajustar a escala de desvio químico (0,0 ppm). Para as análises de RMN de ¹³C foi adicionado acetilacetato de cromo (III), Cr(acac)₃, como agente de relaxação. Os experimentos foram realizados em um espectrômetro da Varian-Agilent (VNMR400) operado sob um campo magnético de 9,4 T, por meio de uma sonda de 5 mm *Broad Band ¹H/¹⁹F/X*. Outras condições experimentais estão descritas na **Tabela 4**.

Tabela 4. Parâmetros das análises de RMN de ¹H e de ¹³C

Parâmetros	RMN de ¹ H	RMN de ¹³ C
Temperatura (°C)	25,0	25
Janela espectral (Hz)	6410,3	25000,0
Número de <i>scans</i>	32	5000
Pulso (°)	45	45
Tempo de aquisição (s)	4,99	0,64
Tempo de relaxação (s)	1,00	3,00
Frequência (MHz)	399,73	100,52

Neste estudo, a determinação das frações molares (% mol) de hidrogênio ligados a carbonos aromáticos e alifáticos (H_{ar} e H_{alk} , respectivamente), bem como as frações de carbonos aromáticos e alifáticos (C_{ar} e C_{alk} , respectivamente), foram realizados por meio do cálculo das integrais das regiões espectrais de deslocamento químico (δ) correspondentes a esses grupos de átomos.⁴⁰

3.3.6 ESI(-)-FT-ICR MS

As análises por espectrometria de massas foram realizadas em um espectrômetro de massas da marca *Bruker Daltonics*, Bremen, Alemanha, modelo 9,4 T *Solarix*, configurado para operar em uma faixa dinâmica de aquisição de íons na cela de ICR com m/z 200-2000.

Para cada análise de ESI(-)FT-ICR MS do petróleo, antes e após os ensaios de degradação, foi preparado soluções de concentrações a $\approx 1\text{ mg mL}^{-1}$ em tolueno: metanol (1:1) a 0,1% m/v de NH_4OH . A solução resultante foi injetada na fonte ESI(-) a um fluxo de $4\ \mu\text{L min}^{-1}$.

As análise foram realizadas com e sem adição de padrão interno (ácido esteárico a $0,500\ \mu\text{mol.L}^{-1}$) para demonstrar o efeito da acidez ou NAT nos perfis dos espectros.

As condições de operação da fonte de ESI(-) foram: pressão de gás nebulizador de 3 bar, voltagem no capilar de 3 kV e temperatura de transferência de íons de 250°C . As condições de aquisição foram: tempo de acumulação dos íons no hexapolo = 0,02-0,03 s e tempo de voo (TOF) = 0,9 V. Os espectros foram adquiridos por meio de 200 *scans* de sinais transientes de domínio de tempo de 4M (*mega-point*). Os dados foram processados pelo *software Composer* (Serra *Analytics*, *Pesadena*, CA, EUA) e foram determinadas as composições elementares através dos valores de m/z .

Para uma melhor interpretação dos dados, foram construídos gráficos de distribuição de classe dos compostos heteroatômicos, de DBE *versus* intensidade para a classe mais abundante (classe O_2) e DBE *versus* NC.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.4.1 Caracterização do petróleo

As principais características da amostra do óleo original (S) são mostradas na **Tabela 5**.

Tabela 5. Propriedades físico-químicas do petróleo original (S) antes da degradação térmica: Média dos desvios padrões (entre parêntese).

Propriedades	Petróleo bruto S ₀ (sd)*
Teor de água (v/v%)	0,700 (0,030)
Gravidade API à 60 °F	17,3 (1,0)
Ponto de fluidez (°C)	-12,0 (3,0)
TSI (mg.kg ⁻¹ NaCl)	71,985
NAT (mg KOH g ⁻¹ de óleo)	2,0404 (0,0017)
Enxofre total (wt%)	0,5756 (0,00082)
Mercaptanas (ppm)	29,99 (2,8)
Densidade a 20 °C (g cm ⁻³)	0,9476 (0,0001)
Viscosidade cinemática a 20 °C (mm s ⁻²)	2875,80 (5,2)
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm s ⁻²)	525,87
Viscosidade cinemática a 50 °C (mm s ⁻²)	266,20

*Desvio padrão

A **Figura 16a-b** mostra os valores das propriedades físico-químicas: densidade e gravidade API, **16a**, Fluidez e NAT, **16b**, em função do tempo de degradação (0, 2, 6, 12, 24 e 36 h) da amostra de petróleo. O processo de degradação térmica do petróleo promove um aumento da gravidade API (17 para 19) em função do tempo de degradação, **Figura 16a**. Este fenômeno é consequência da redução da densidade, a qual atinge um mínimo, no tempo de 36 h. Este resultado corrobora com a literatura, onde a degradação térmica de AN pode produzir espécies de cadeia curta com NC ≤ C₄.^{17,61}

A **Figura 16b** mostra que há uma significativa redução do ponto de fluidez (de -12,0°C para -36,0°C) após 36 h de degradação a 350 °C. Este comportamento é atribuído à redução no conteúdo de asfaltenos e resinas e um possível aumento do número de compostos aromáticos na amostra de petróleo. Uma vez que óleos com

maior concentração de hidrocarbonetos aromáticos apresentam pontos de fluidez menores que a temperatura ambiente (20°C) ou mesmo a valores negativos (< 0°C).³⁰ Esse comportamento demonstra uma melhoria nas características químicas do petróleo, uma vez que altos pontos de fluidez são indesejáveis, pois favorece a precipitação de parafinas e asfaltenos, que obstrui as tubulações durante a produção, processamento e refino do petróleo.^{30,84}

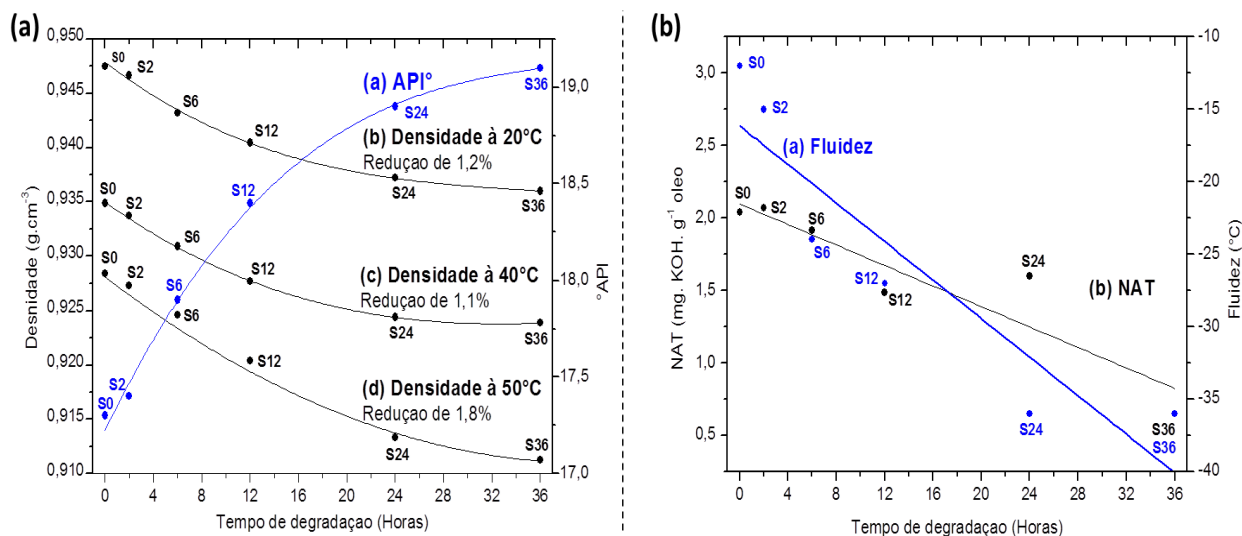


Figura 16. (a) Densidade à 20°C, 40°C e 50°C e gravidade API; (b) Fluidez e NAT do petróleo e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 350 °C (durante 2, 6, 12, 24 e 36 horas).

A **Figura 17a** apresenta o comportamento da viscosidade cinemática (a 20-50 °C) e a **Figura 17b** os valores de enxofre total e do teor de mercaptanas em função do tempo de degradação (0, 2, 6, 12, 24 e 36 h) da amostra de petróleo. A **Figura 17a** mostra uma relevante diminuição da viscosidade cinemática em diferentes temperaturas, chegando ao máximo de 86,5% para medições realizada à 20°C. Isso é esperado, uma vez que a viscosidade cinemática, por via de regra, reduz com aumento da gravidade API e o aumento da temperatura.⁸⁴

A diminuição da viscosidade cinemática e a redução de compostos polares, evidenciado pelas reduções da acidez e dos compostos de enxofre, mostram que o processo de degradação térmica favoreceu a redução dos teores de resinas e asfaltenos.¹⁷ Asfaltenos são compostos de estrutura complexa e correspondendo a fração mais pesada do petróleo, que resulta em uma série de preocupações para a indústria do petróleo, exigindo investimentos de capital para a remoção e prevenção da formação de seus depósitos.¹⁴ Neste contexto, a redução do NAT e dos valores de teor

total de enxofre em consequência da degradação térmica corrobora a ideia de que o petróleo tornou-se mais leve.¹⁸ No entanto, a sutil redução no teor total de enxofre em comparação com a redução do NAT pode ser atribuída à maior estabilidade térmica dos compostos de enxofre, em comparação com os compostos oxigenados.¹⁸

Em contraste com a redução do teor total de enxofre, a **Figura 17b** mostra que há um aumento na concentração das mercaptanas (RSH) que é um indicativo da transformação de compostos dissulfetos em sulfeto de hidrogênio, mercaptanas (grupos alquil e aril) e seus derivados.

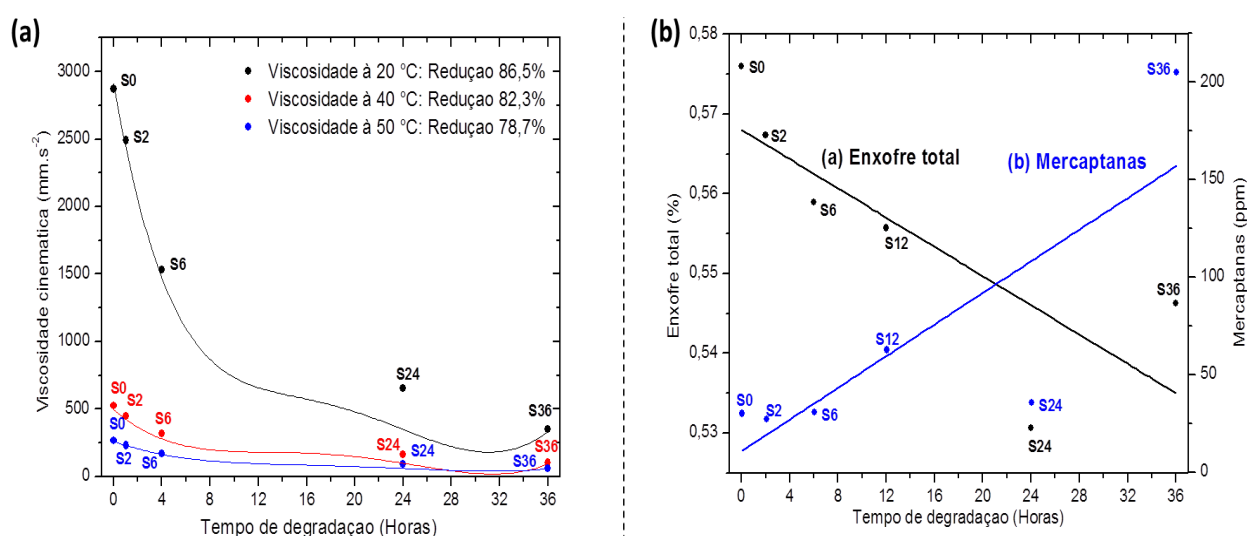


Figura 17. (a) Viscosidade cinemática à 20°C, 40°C e 50°C; **(b)** Enxofre total e mercaptanas do petróleo e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 350 °C (durante 2, 6, 12, 24 e 36 horas).

De uma maneira geral, a redução do enxofre total pode ser entendida como uma vantagem, porque a presença desses compostos contribui para o processo de corrosão e serem responsáveis pelo envenenamento de catalisadores nos processos de transformação na indústria petroquímica.¹⁰ Além disso, o impacto econômico produzido por compostos de enxofre em petróleo se estende desde o armazenamento, processamento, transporte, a qualidade do combustível gerado.⁷¹

3.4.2 Caracterização do petróleo

As análises de HTGC foram realizadas com o propósito de compreender o comportamento dos compostos parafínicos do petróleo e seus produtos de degradação em função do tempo. A **Figura 18** mostra que os perfis cromatográficos são semelhantes e apresentam baixa resolução para todos os casos (amostras S₀-S₃₆).

De modo geral, é possível observar um amplo aumento do número de linhas de compostos não resolvidos, pois as amostras de óleo apresentaram o comportamento típico de misturas complexas não resolvidas (*Unresolved Complex Mixture - UCM*).^{39,85} Normalmente, petróleos com baixos teores de *n*-alcanos apresentam essa dificuldade analítica. Além disso, há uma quantidade significativa de isômeros (hidrocarbonetos cíclicos e ramificados) que implicam uma limitada separação dos picos.^{39,85} Por outro lado, petróleos constituídos com mais de 50% de *n*-alcanos (petróleos parafínicos) apresentam seus perfis cromatográficos bem definidos, com picos igualmente espaçados, sendo típicos de série homóloga de parafinas lineares.³⁹ Em geral, não foi possível perceber alteração no comportamento dos *n*-alcanos durante o processo de degradação térmica.

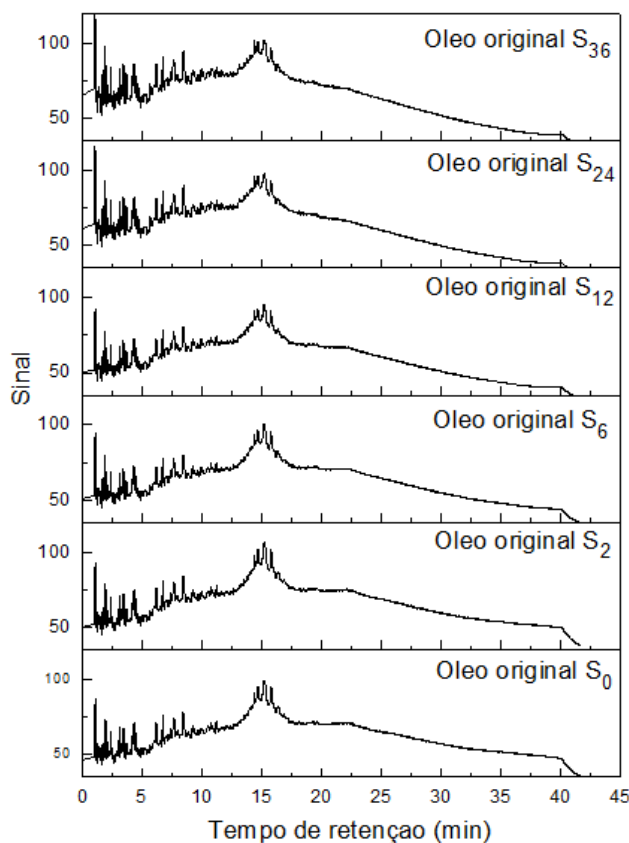


Figura 18. Cromatogramas de HTGC do petróleo e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 350 °C (durante 2, 6, 12, 24 e 36 horas).

3.4.3 RMN de ^1H

A **Figura 19** apresenta os espectros de RMN de ^1H obtidos do petróleo S_0 e seus produtos (S_2 , S_6 , S_{12} , S_{24} e S_{36}) de degradação térmica. Nota-se que os espectros são qualitativamente similares já que não é possível perceber visualmente diferenças relevantes entre eles. Ainda é possível notar a região dos hidrogênios alifáticos totais, deslocamento químico (δ) entre 0 e 4 ppm, que apresenta sinais mais intensos. Assim, a região entre 0,7 a 1,4 ppm é atribuída a sobreposições de grupamentos metílicos e metilênicos.⁸⁶ Os sinais correspondentes aos prótons de ácidos carboxílicos deveriam aparecer na faixa de 10,0 a 14,0 ppm, porém ligações de hidrogênio provocam o alargamento do sinal, dificultando a visualização deles nessa região. Logo, esse deslocamento não foi observado.⁸⁶ Entretanto, os hidrogênios adjacentes a carbonila dos AN podem ser identificados pelos sinais entre 2,1 a 2,5 ppm.⁸⁶

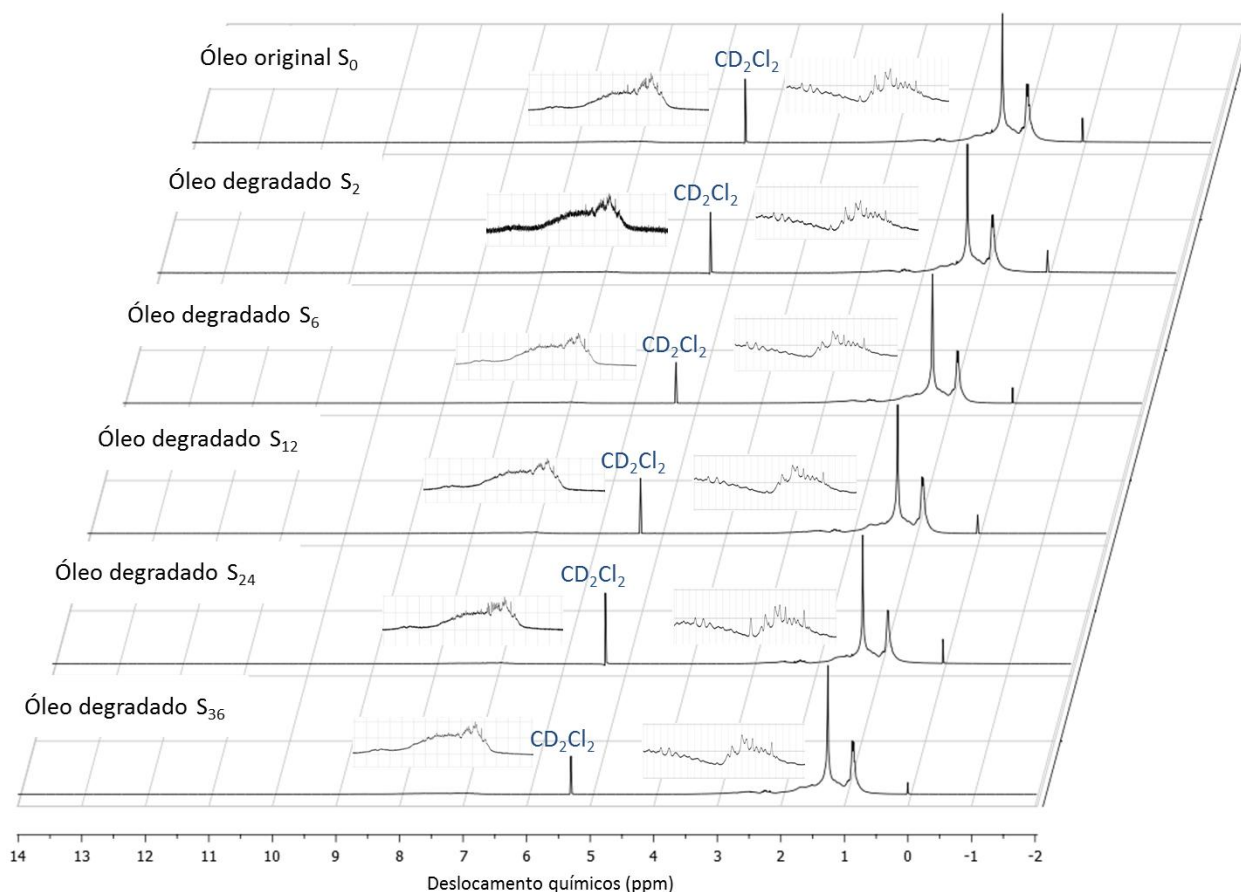


Figura 19. RMN de ^1H do petróleo e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 350 °C (durante 2, 6, 12, 24 e 36 horas). As expansões mostram: (i) sinais entre 2,1 e 2,5 ppm característicos a hidrogênios adjacentes a carbonila dos ácidos naftênicos; (ii) sinais entre 6,0 e 9,0 ppm que são atribuídos a hidrogênios aromáticos.

A **Tabela 6** apresenta as características moleculares a respeito da aromaticidade das estruturas presentes em cada uma das amostras do petróleo bruto e de seus produtos. O teor de hidrogênios aromáticos (%H_{ar}) foi medido por comparação da integral da região do espectro de RMN de ¹H que corresponde aos sinais de deslocamento químico atribuídos aos hidrogênios aromáticos (H_{ar}, δ: 6,0 - 9,0 ppm), com a soma das integrais da região aromática e da região que apresenta os sinais de deslocamento químico na região alifática (H_{alk}, δ: 0,0 - 4,0 ppm), com supressão do sinal do TMS. Não foi necessário a supressão do sinal característico do solvente (CD₂Cl₂), um tripleto próximo de δ = 5,3 ppm, na qual se encontra fora das regiões de interesse. Como esperado, o teor de hidrogênios alifáticos (%H_{alk}) é maior que o %H_{ar} em todas as amostras (S₀, S₂, S₆, S₁₂, S₂₄ e S₃₆). Contudo, ao longo da degradação térmica há um tênue aumento do número de hidrogênios aromáticos em relação ao petróleo original (amostra S₀), corroborando com o que foi previsto com a redução da fluidez, **Figura 16b**. Logo, isso ratifica, também, a hipótese da porção alifática existente na estrutura de asfaltenos e resinas.

Tabela 6. Classificação dos tipos de hidrogênios presentes nas amostras do petróleo S₀ e seus produtos termodegradados a 350°C (durante 2, 6, 12, 24 e 36 horas) obtidas por RMN de ¹H.^{40,87}

Parâmetro molecular / Faixa δ (ppm)	Quantidade relativa (%)					
	S ₀	S ₂	S ₆	S ₁₂	S ₂₄	S ₃₆
H _{ar} (6,0-9,0) ^a	4,5	5,0	4,8	4,9	5,1	5,7
H _{alk} (0,0-4,0) ^b	95,5	95,0	95,2	95,1	94,9	94,3

3.4.4 RMN de ¹³C

A **Figura 20** apresenta os espectros de RMN de ¹³C obtidos do petróleo e seus produtos de degradação térmica. Nota-se que os mesmos apresentam alguns sinais semelhantes, visto que apresenta um maior número de sinais na região dos carbonos alifáticos totais (C_{alk}, δ: 0,0 – 70,0). Este fato corrobora com os resultados anteriormente discutidos para RMN de ¹H, **Figura 19**. Quanto ao grupo da carbonila dos ácidos carboxílicos deveriam aparecer na região de δ = 160-185 ppm, porém estes sinais costumam ser pouco intensos em um espectro de RMN de ¹³C. Logo, eles não foram identificados.⁸⁶

^a Hidrogênios aromáticos totais.⁸⁷

^b Hidrogênios alifáticos totais.⁸⁷

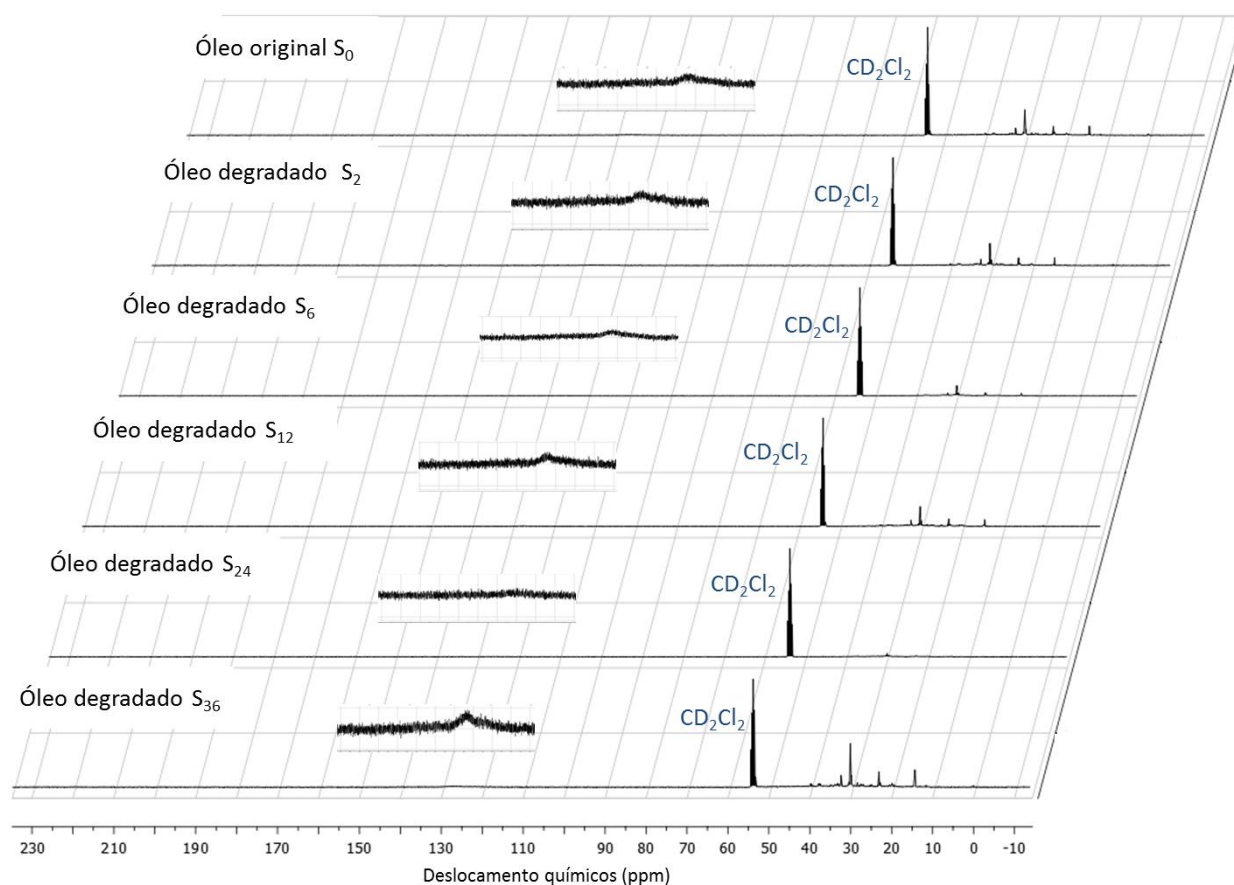


Figura 20. RMN de ^{13}C do petróleo e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a $350\text{ }^\circ\text{C}$ (durante 2, 6, 12, 24 e 36 horas). A expansão mostra os sinais entre 110,0 e 160,0 ppm que são atribuídos a carbonos aromáticos.

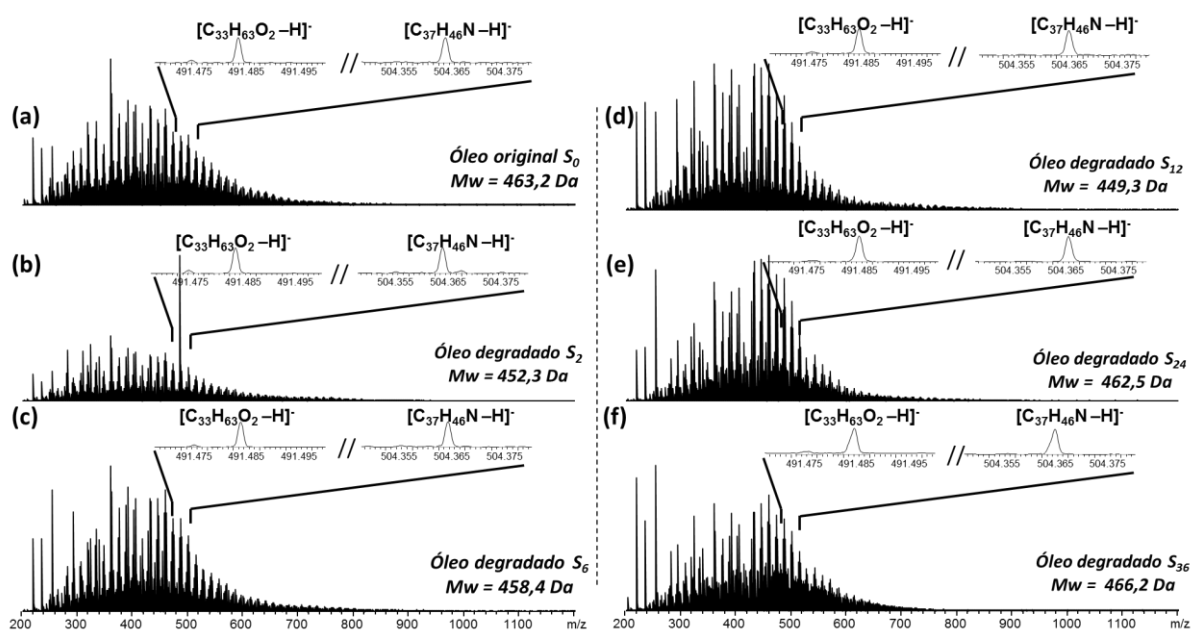
A **Tabela 7** apresenta as características moleculares a respeito da aromaticidade das estruturas presentes em cada uma das amostras do petróleo bruto e de seus produtos. A porcentagem de carbonos aromáticos ($\%C_{ar}$) foi calculada pela relação das integrais da região do espectro de RMN de ^{13}C na faixa de δ : 110,0 - 160,0 ppm com a soma das integrais da região dos carbonos alifáticos ($\%C_{alk}$) que apresenta os sinais de deslocamento químico na faixa de δ : 0,0 – 70,0 ppm, com supressão do sinal TMS. Os sinais relativos ao solvente (CD_2Cl_2) aparecem como um quintupletto próximo de δ : 53 ppm. De modo semelhante ao que foi observado para os dados de ^1H RMN, que a aromaticidade das amostras dos petróleos (S_0 , S_2 , S_6 , S_{12} , S_{24} e S_{36}) pouco variou ao longo da degradação térmica e o grau de aromaticidade mostra um ligeiro aumento para as amostras submetidas às tempos de degradação mais longos (amostras S_{24} e S_{36}), sugerindo que o processo de descarboxilação naftênica também favorece a desagregação de resinas e asfaltenos.

Tabela 7. Classificação dos tipos de carbonos presentes nas amostras do petróleo S e seus produtos termodegradados a 350°C (durante 2, 6, 12, 24 e 36 horas) obtidas por RMN de ^{13}C .^{40,87}

Parâmetro molecular / Faixa δ (ppm)	Quantidade relativa (%)					
	S	S ₂	S ₆	S ₁₂	S ₂₄	S ₃₆
C _{ar} (110,0 – 160,0) ^c	13,7	12,3	11,6	10,7	15,1	14,1
C _{alk} (0,0 – 70,0) ^d	86,3	87,8	88,4	89,3	84,9	85,9

3.4.5 ESI (-)-FT-ICR MS

A **Figura 21** mostra perfis gaussianos com m/z 200-800 similares para os espectros de ESI(-)-FT-ICR MS entre o petróleo original (S₀) e seus produtos de degradação (S₂, S₆, S₁₂, S₂₄ e S₃₆) com distribuição de massa molar média (M_w) variando de 466 a 450 Da. Nas expansões dos espectros nas regiões de 491 e 504 existe uma pequena redução da intensidade do íon $[\text{C}_{33}\text{H}_{63}\text{O}_2\text{-H}]^-$ de m/z 491,48590, em contrapartida, existe um aumento da intensidade do íon $[\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{N-H}]^-$ de m/z 504,36625 em função do tempo de degradação térmica. Isso pode ser atribuído ao processo de maturação do petróleo, que envolve quebra de ligações C-O durante a descarboxilação, além das reações de aromatização.¹⁵



^c Carbonos aromáticos.⁸⁷

^d Carbonos alifáticos.⁸⁷

Figura 21. Espectros de ESI(-)-FT-ICR MS do petróleo S_0 (a) e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 350 °C durante 2 horas, S_2 , (b), 6 horas, S_6 , (c), 12 horas, S_{12} , (d), 24 horas, S_{24} , (e) e 36 horas, S_{36} , (f). As expansões mostram os íons $[C_{33}H_{63}O_2-H]^-$ de m/z 491,48590 e $[C_{37}H_{46}N-H]^-$ de m/z 504,36625 que representam, respectivamente, espécies da classe O_2 e classe N.

Para realçar o efeito do NAT e melhorar a visualização dos perfis químicos exibidos nos espectros de ESI(-)-FT-ICR MS, as amostras de petróleo original (S_0) e seus produtos de degradação, foram dopadas com ácido esteárico 0,500 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (padrão interno, íon $[M - H]^-$ de $m/z = 283$), conforme pode ser observado na **Figura 22**. É possível notar que, em virtude da redução do NAT, o sinal de m/z 283 suprime o perfil gaussiano das amostras em função do tempo de degradação. Este efeito se destaca nos espectros das amostras submetidas a maiores tempo de degradação (amostras S_{24} e S_{36}), que possuem menores valores de NAT (1,6 e 0,6 mg KOH g^{-1} , respectivamente).

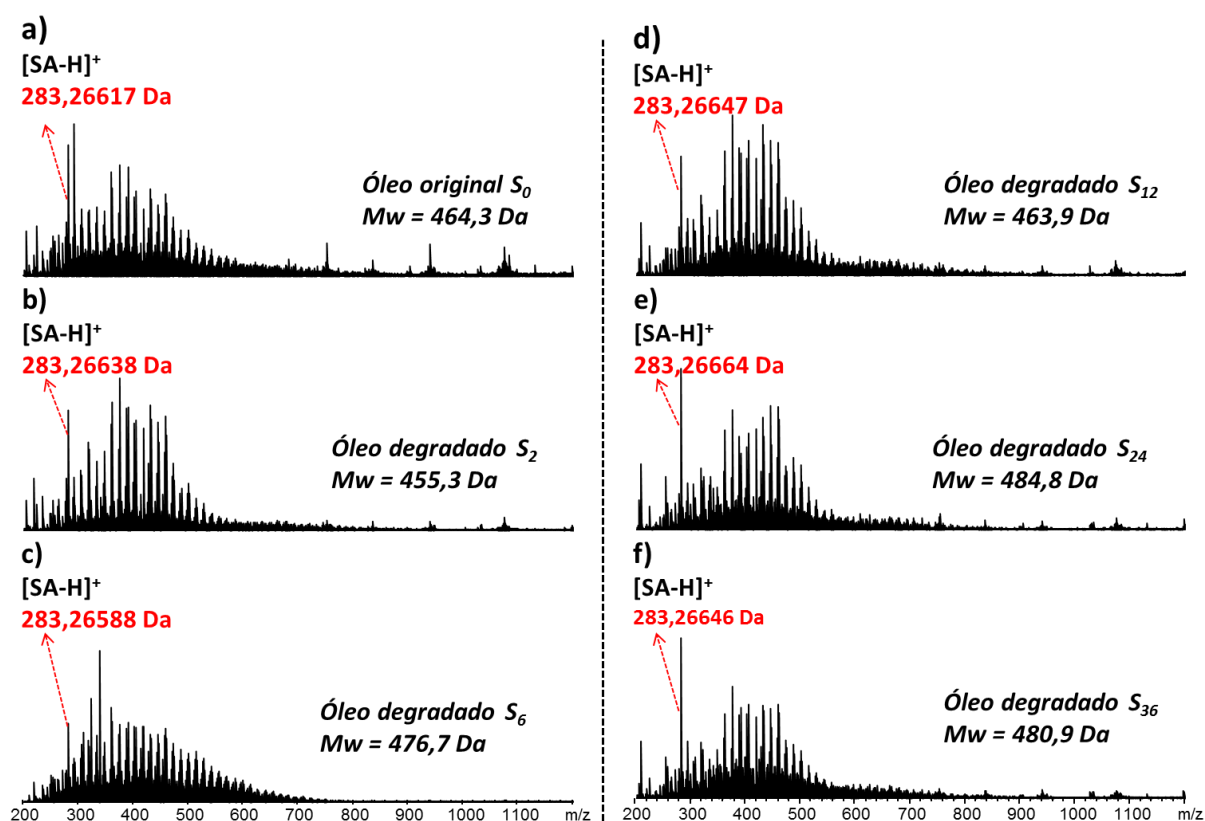


Figura 22. ESI(-)-FT-ICR MS do petróleo original (a) e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 350 °C durante 2 horas (b), 6 horas (c), 12 horas (d), 24 horas (e) e 36 horas (f) com adição de um padrão interno, ácido esteárico 0,500 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Para facilitar a compreensão foram construídos histogramas que retratam a porcentagem relativa das classes N e O₂ e a intensidade relativa dos tipos de compostos dentro da classe O₂.

Deste modo, a **Figura 23a-b** apresenta o histograma de classes (classe N e O₂) e DBE *versus* intensidade para a classe O₂ em função do tempo de degradação, que foi calculada a partir da soma das abundâncias da classe de compostos (N e O₂) em relação à abundância de todas as espécies. A fonte de ESI(-) favorece a ionização de compostos de valores de pKa menores, isto é, compostos da classe O₂ ou AN, em relação a segunda principal classe detectada, os compostos pirrólicos ou espécies nitrogenadas (classe N). Assim, foi possível observar, na **Figura 23a**, que para todos os períodos de degradação a classe O₂, composta em boa parte de AN, foi à classe mais abundante seguida da classe N.

A **Figura 23a** mostra, ainda que, inicialmente, para as amostras degradadas em 2, 6 e 12 horas tiveram um aumento de 8,1, 8,9 e 2,7%, respectivamente, dos compostos da classe O₂, em contrapartida da redução de compostos da classe N (14,2% para 2 h, 17,6% para 6 h e 5,4% para 12 h). Isto pode ser atribuído a processos de quebra de emulsões e microemulsões provenientes de processos oxidativos do meio e da desagregação de resinas e asfaltenos.⁸⁵ Posteriormente, para as amostras degradadas nos intervalos de 24 e 36 h proporcionaram uma redução de compostos da classe O₂ de 9,8 e 21,4%, respectivamente, frente um aumento de compostos da classe N (29,8% para 24 h e 53,7% para 36 h) que pode ser atribuído à diminuição da supressão iônica provocada pela classe O₂.

Observando o histograma da **Figura 23b**, é possível notar que há uma intensa redução da intensidade de compostos ao longo do eixo de DBE como função da degradação térmica, que é contínuo para todas as espécies de ANs presentes no

petróleo.

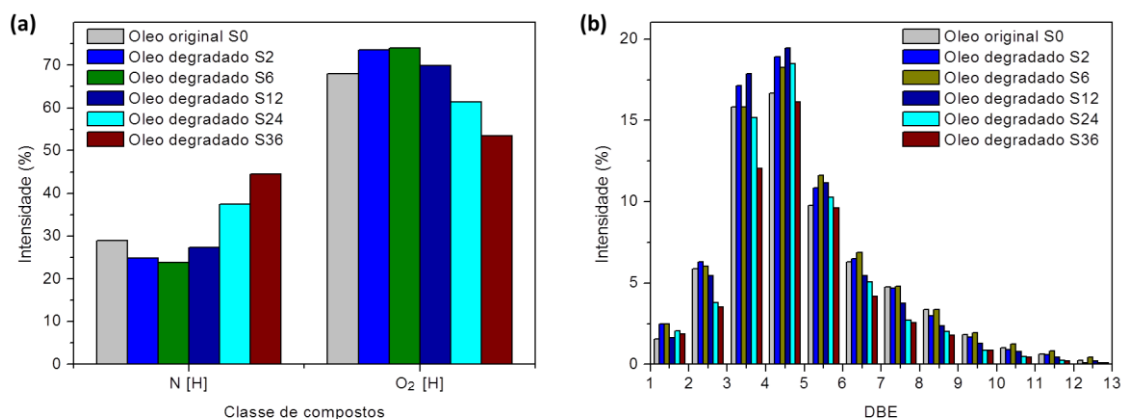


Figura 23. (a) Heteroátomo contendo a distribuição de classe dos compostos e (b) DBE *versus* abundância relativa da classe O₂ do petróleo e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 350 °C (durante 2, 6, 12, 24 e 36 horas).

Outra forma amplamente aplicada utilizada para interpretar espectros de petróleo bruto é o gráfico de DBE *versus* NC, no qual cada fórmula molecular pode ser representada como um ponto de código de cores de acordo com sua abundância relativa.⁶³ Assim, **Figura 24** apresenta os gráficos de DBE *versus* NC para classe O₂ do petróleo B e seus produtos da degradação. Esses gráficos mostram que as amostras são constituídas por compostos oxigenados de DBE que variam de 1 a 15 e o NC de C₉ a C₅₅, dos quais os mais abundantes possuem DBE = 4 e 5 (como foi observado na **Figura 23b**) com NC de C₂₄ para os óleos S₀, S₂ e S₆ e C₃₀ para os óleos S₁₂, S₂₄ e S₃₆.

Ainda analisando a **Figura 24**, é possível notar o aparecimento de sinais mais intensos nas regiões com NC mais baixos, entre C₁₆ e C₁₈ (**Figura 24b-f**), ao mesmo tempo e que existe uma redução na amplitude dos valores de DBE (de 1-15 para 1-13), devido à formação de ANs de cadeias mais curtas. Fato este que corrobora com a redução do NAT, que foram mais significativos para as amostras submetidas a maiores tempos de degradação (T > 24h).

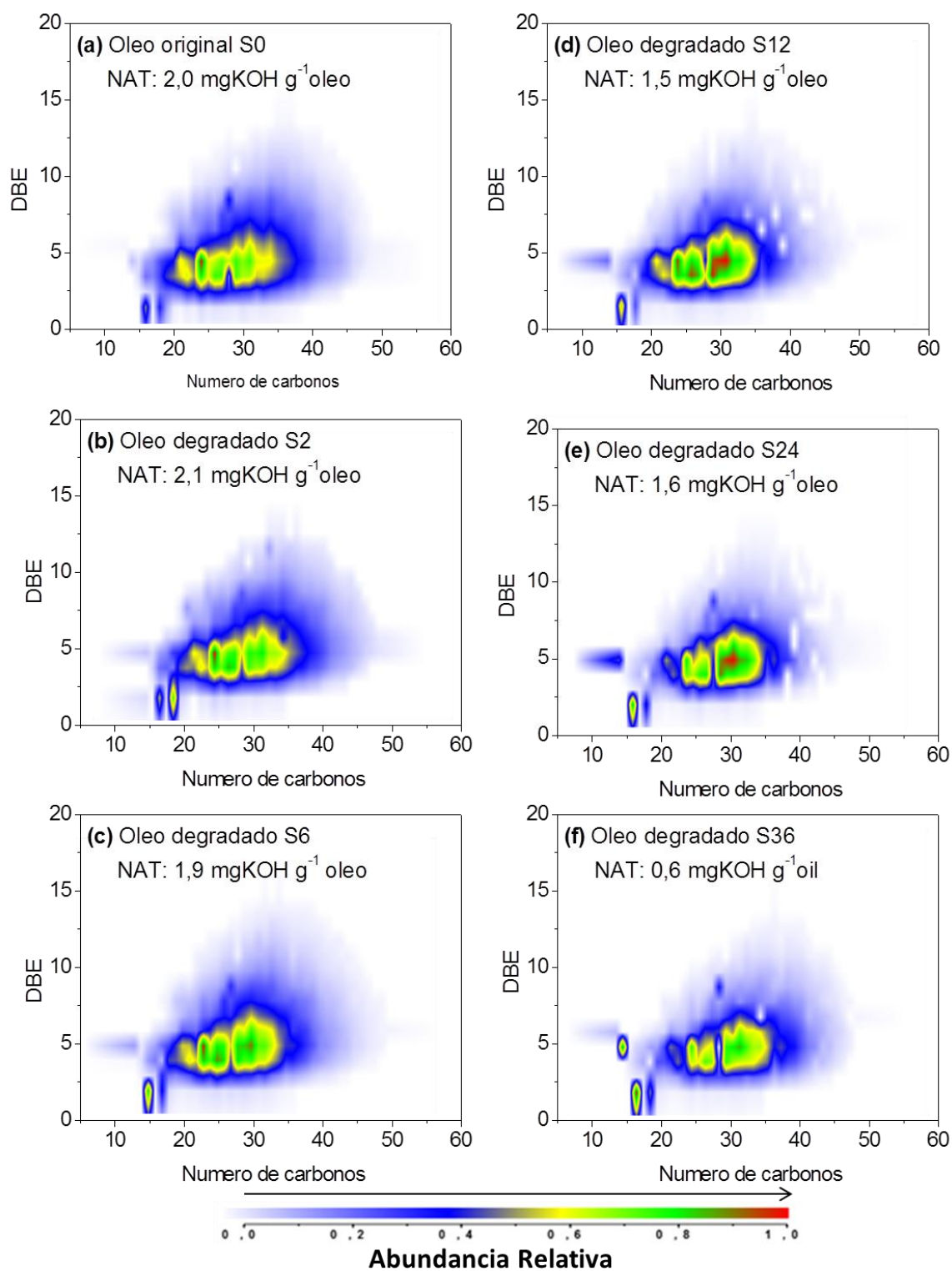


Figura 24. Gráficos de DBE *versus* NC para a classe O₂ do petróleo original S₀ (a) e de seus produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 350 °C durante 2 horas, S₂, (b), 6 horas, S₆, (c), 12 horas, S₁₂, (d), 24 horas, S₂₄, (e) e 36 horas, S₃₆, (f).

3.5 CONCLUSÃO

Este estudo mostrou que a degradação térmica de óleos pesados favoreceu a descarboxilação térmica dos ANs promovendo a melhoria das propriedades físico-químicas do óleo. Isto se justifica pela diminuição do número de acidez total (NAT) após 36 horas de degradação térmica, que atingiu uma redução de 68,3% do NAT em relação ao óleo original. Além disso, ocorreu um aumento da gravidade API (17 para 19) e as reduções do ponto de fluidez, redução de viscosidade cinemática e do teor de enxofre total.

Como um resultado da degradação ou craqueamento, a formação de compostos de cadeia curta foi promovido e as amostras submetidas a maiores tempos de degradação térmica apresentaram uma redução do teor de resinas e asfaltenos, de modo a apresentarem propriedades físico-químicas peculiares que caracterizam óleos considerados “leves”.

As análises de HTGC resultaram em perfis cromatográficos típicos de misturas complexas não resolvidas. As análises de RMN de ^1H e ^{13}C comprovaram que em todas as amostras que o teor de hidrogênios alifáticos é maior que o teor de aromáticos. No entanto, houve uma redução nos compostos alifáticos que foi observado ao final da degradação térmica de 36h.

Os resultados de FT-ICR MS mostraram que nas amostras degradadas até 12 horas houve um sutil aumento de compostos de classe O_2 (ANs) frente à redução de compostos da classe N. Isso pode ser atribuído aos processos oxidativos do meio e da desagregação de resinas e asfaltenos, que favorece a quebra de emulsões e microemulsões provenientes destes processos. Para as amostras degradadas nos intervalos de 24 e 36 horas ocorreu o oposto, devido à diminuição da supressão iônica provocada pela classe O_2 . Os espectros de massas reiteraram o fato que por meio da redução da distribuição de massa molar média (M_w), ao longo da degradação, houve eficiência da descarboxilação ou craqueamento térmico. De modo que a degradação térmica dos ANs foi contínua ao longo de todos os valores de DBE.

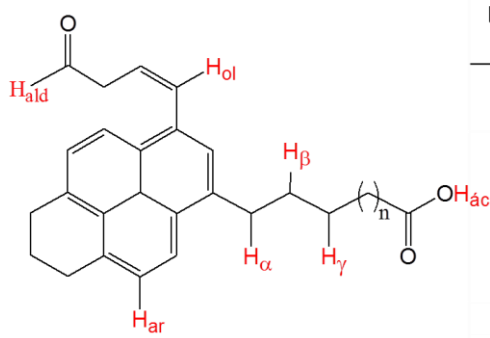
4 INVESTIGAÇÃO DAS ESPÉCIES ÁCIDAS PRESENTE NO PETRÓLEO TERMICAMENTE DEGRADADO

4.1 INTRODUÇÃO

Os ANs representam em média cerca de 2 a 4% (wt%) dos petróleos crus. São constituídos de misturas complexas de ácidos monocarboxílicos de fórmula geral $C_nH_{2n+z}O_2$, onde n representa o número de átomos de carbono e z indica a deficiência de hidrogênio perdidos na ciclização da estrutura, o valor de z pode ser igual a zero ou negativo. Algumas referências revelam que em única amostra de petróleo bruto contém cerca de 1.500 diferentes ácidos orgânicos.¹⁹ Desta forma, a identificação e caracterização dos ANs, em uma matriz de petróleo, tem se mostrado bastante desafiadora.

Atribuir parâmetros moleculares a matrizes complexas não é uma tarefa fácil, e tratando-se de amostras de petróleo não é praticável. A literatura sugere estimativas de parâmetros estruturais médios existentes na química analítica.^{40,87} Poveda *et al.*⁴⁰ publicaram um trabalho no qual apresentaram um conjunto completo de parâmetros moleculares médios de RMN úteis na caracterização química de amostras de petróleo. Com base na proposta de Poveda *et al.*⁴⁰, Corti⁸⁸ avaliou a composição média dos ANs por meio da técnica de RMN que mostrou ser uma técnica eficaz na distinção dos ácidos extraídos de amostras de petróleo cru ou de naftenatos.

A **Figura 25** correlaciona as regiões de assinalamento estrutural de cada tipo de hidrogênio presente em um modelo estrutural de um ácido naftênico.



Intervalos de ^1H	
Parâmetro molecular/ Faixa δ (ppm)	Assinalamento de hidrogênios
H_γ (0,5-1,0)	Hidrogênio parafínico do tipo CH_3 ligado ao sistema
H_β (1,0-2,0)	Hidrogênio parafínico e naftênico do tipo CH_2 ligado ao sistema aromático em posição β
H_α (2,0-4,5)	Hidrogênio parafínico e naftênico do tipo CH , CH_2 e CH_3 , ligado ao sistema aromático em posição α
H_{ol} (4,5-6,0)	Hidrogênios olefínicos
H_{ar} (6,0-9,0)	Hidrogênios aromáticos
H_{ald} (9,0-10)	Hidrogênio de aldeídos.
$\text{H}_{\text{ác}}$ (10,0-14,0)	Hidrogênio de ácidos carboxílicos

Figura 25. Estrutura geral de um modelo de ácido naftênico com destaque para os hidrogênios em estudo e os respectivos intervalos de integração no espectro de RMN de ^1H com base na proposta de Poveda *et al.*⁴⁰ (adaptado de ref. 40, 88)

Entretanto, para caracterização dos ANs é bastante comum o uso prévio de métodos de separação,^{16,21,38,89} dos quais se destacam a extração líquido-líquido e a extração em fase sólida (*solid phase extraction* - SPE).³⁸ Neste âmbito, Colati *et al.*¹⁶ propôs uma metodologia para isolar os ANs a partir de petróleos lavando-os com soluções hidroalcoólicas alcalinas, alcançando uma seletividade e eficiência de remoção dos ácidos em pH 14 em torno de 90%. Sob a outra perspectiva de extração, por SPE, Rowland *et al.*²⁶ propuseram uma metodologia de fracionamento dos ANs a partir de amostras de petróleo, utilizando-se de colunas de amino quaternária de sílica modificada para separar os ácidos orgânicos por diferença de polaridade, separando os ácidos em função das distintas faixas de massa molecular.

Diante disso, o presente capítulo investigou a composição química de espécies de ANs usando métodos de separação como SPE e extração líquido-líquido onde as frações produzidas foram caracterizadas pelas técnicas de RMN de ^1H e ESI(-)-FT-ICR MS). O espectro de RMN de ^1H de algumas frações de ANs foram comparados com padrões comerciais de ANs correspondendo a moléculas de cadeia linear, naftênicas e aromáticas.

4.2 OBJETIVOS

4.2.1 Objetivo geral

Investigar o comportamento estrutural e molecular das espécies ácidas presentes em uma amostra de petróleo pesado ácido em função de sua degradação térmica por meio das técnicas analíticas de alta resolução.

4.2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar padrões comerciais de ácidos carboxílicos de cadeias carbônicas lineares e não lineares por RMN de ^1H ;
- Isolar os ANs por diferentes técnicas e metodologias de extração a partir do petróleo original e de seus produtos submetidos a ensaios de degradação térmica;
- Caracterizar os ANs isolados usando as técnicas de ESI(-)FT-ICR MS e RMN de ^1H .
- Correlacionar a degradação naftênica com as propriedades moleculares da matriz de petróleo e seus produtos oriundos da degradação térmica.

4.3 METODOLOGIA

4.3.1 Materiais e reagentes

Todos os produtos químicos utilizados eram de grau analítico (com pureza superior a 99,5%): Hidróxido de potássio, tolueno, éter dietílico, e diclorometano foram fornecidos pela Vetec Fine Chemicals Ltda, Brasil; enquanto que éter de petróleo (30 - °C), metanol são fornecidos pela Dinâmica Química Contemporânea LTDA, Brasil; Ácido fórmico, diclorometano- d_2 (99,5% atom D, contendo 0,03%, em massa de TMS), e hidróxido de amônio correspondem a Sigma-Aldrich Chemicals, EUA.

4.3.2 Degradação térmica

Um petróleo bruto (A_0) originado de um campo de produção localizado na bacia sedimentar da costa brasileira, foi submetido a uma temperatura de 320 °C sob os tempos de degradação de 24 e 72 horas, com a produção de amostras denominadas A_{24} ,

e A₇₂. Os ensaios de degradação térmica foram realizados no Labpetro/UFES, de modo análogo ao descrito no capítulo anterior e proposto por Dias *et al*¹⁷.

4.3.3 Obtenção dos ANs

A partir das amostras A₀, A₂₄, e A₇₂ foram caracterizados os ANs pelas técnicas de ESI(-)FT-ICR MS e RMN de ¹H. O trabalho baseou-se na extração líquido-líquido proposto por Colati *et al.*¹⁶ e nos métodos de SPE proposto por Rowland *et. al*²⁶. A **Figura 26a-c** ilustra as extrações realizadas neste estudo.

Nas SPE foram omitidas as primeiras frações coletadas - CN₁ e CN₂ (**Figura 26b**); e MN₁ a MN₄ (**Figura 26c**) - resultantes das etapas de *clean up*, por conter majoritariamente hidrocarbonetos e espécies que não fazem parte do escopo deste trabalho.

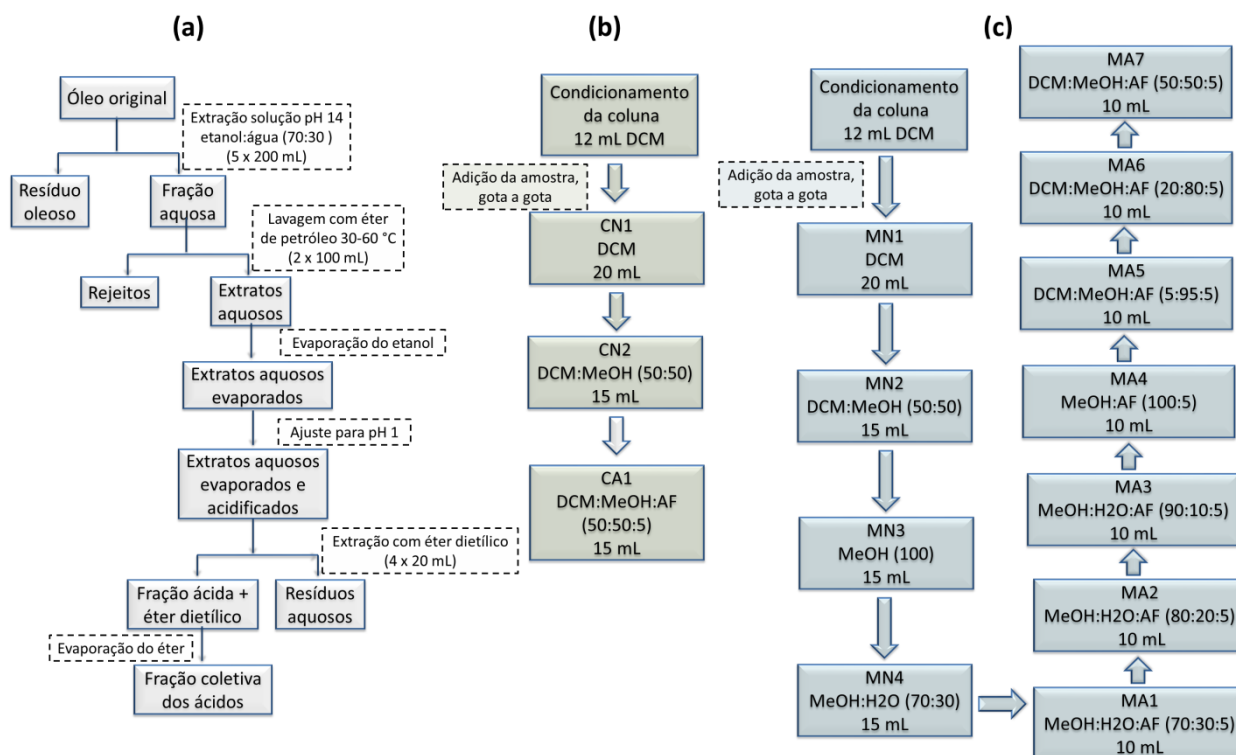


Figura 26. Extração dos ANs: **(a)** utilizando o método líquido x líquido; **(b)** utilizando o método SPE e; **(c)** em função da massa molecular. (adaptado de ref. 26, 16)

4.3.5 RMN de ^1H

Os espectros foram adquiridos em um espectrômetro da Varian (VNMRs 400), provido de uma sonda 5 mm *Broad Band* $^1\text{H}/^{19}\text{F}/\text{X}$ a 25,0 °C, que opera a 9,4 T.

As análises dos padrões de ácidos carboxílicos, obtidos comercialmente, foram dissolvidos 20 – 30 mg de amostra em 600 μL de diclorometano deuterado (CDCl_2). As análises foram realizadas sob as seguintes condições experimentais: frequência de 399,73 MHz; janela espectral de 6410,3 Hz; pulso de 90°; e tempo de aquisição de 3,8339 s; 64 *scans*; e TMS como padrão de referência.

As análises das amostras de petróleo cru e suas respectivas frações ácidas foram dissolvidas CDCl_2 , de modo análogo ao descrito na metodologia do capítulo 3. As análises foram realizadas sob as seguintes condições experimentais: frequência de 399,73 MHz; janela espectral de 6410,3 Hz; pulso de 90°; e tempo de aquisição de 2,5559 s; 512 *scans*; e TMS como padrão de referência.

4.3.6 ESI(-)-FT-ICR MS

As análises foram realizadas em um espectrômetro de massas da marca *Bruker Daltonics*, Bremen, Alemanha, modelo 9.4 T *Solarix*, configurado para operar em uma faixa dinâmica de aquisição de íons na cela de ICR com m/z 200-2000.

As análises de ESI(-)-FT-ICR MS de petróleo antes e após o processo de degradação foram realizadas de modo análogo aos ensaios descritos no capítulo 3.

Para a análise da amostra oriunda da extração líquido-líquido: foram dissolvidos 2 mg de amostra em 1 mL de tolueno. Em seguida, 0,5 mL desta solução fora dissolvida em 0,5 mL de metanol (1:1) a 0,1% m/v de NH_4OH , de modo semelhante a descrita por Colati *et al.*¹⁶ Já para as amostras da extração SPE as frações foram dissolvidas em até 1 mg/mL e diluídas com metanol 0,25% m/v de NH_4OH , de modo análogo a descrita por Rowland *et al.*²⁶

As condições de operação da fonte de ESI(-) foram: pressão de gás nebulizador de 1,5 bar, voltagem no capilar de 3,9 kV e temperatura de transferência de íons de 250°C. As condições de aquisição foram: tempo de acumulação dos íons no hexapolo 0,100 s e tempo de voo (TOF) = 0,9 V. Os espectros foram adquiridos por meio de 200 *scans*

de sinais transientes de domínio de tempo de 4M (*mega-point*). Os dados foram processados pelo *software Composer* (Serra Analytics, Pesadena, CA, EUA) e foram determinadas as composições elementares através dos valores de m/z .

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.4.1 Análise de RMN de ^1H dos padrões de ácidos carboxílicos

Os resultados de RMN de ^1H dos padrões mostram que é possível distinguir de modo semiquantitativo os ácidos lineares, cíclicos e aromáticos, com base em seus deslocamento químicos.

Assim, os espectros de RMN de ^1H dos padrões de ácidos lineares estudados (ácido decanóico, ácido pentadecanóico, ácido esteárico e ácido araquídico) apresentam algumas similaridades entre si, **Figura 27**. Nessa conformidade os quatro sinais observados atendem uma estrutura básica de um ácido carboxílico com cadeia do tipo $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_a(\text{CH}_2)_b(\text{CH}_2)_c(\text{CH}_3)_d$, onde n representa o número de metilenos ($-\text{CH}_2-$) presentes na estrutura da molécula. Desta forma, é possível identificar quatro regiões principais: **(a)** δ entre 2,1 e 2,5 ppm: Hidrogênio adjacentes ao grupo carbonila;⁸⁶ **(b)** $\delta \approx 1,65$ ppm: que é atribuído a absorção de hidrogênios ligados a carbono β ;⁸⁶ **(c)** δ entre 1,2 e 1,4: sobreposição das absorções de hidrogênios de metilenos (CH_2) em cadeias longas⁸⁶ e; **(d)** δ entre 0,7 e 1,3 ppm: hidrogênios de grupo metila (CH_3) são frequentemente identificados como um sinal isolado e agudo, um duplete ou um tripleto⁸⁶. Contudo, foi possível observar um sinal entre 10,0 e 14,0 ppm apenas para o ácido decanóico que é característico de prótons de ácidos carboxílicos em geral, para os demais ácidos não foram identificados devido a ligações de hidrogênio que provocaram o alargamento do sinal, dificultando a visualização deles nessa região.

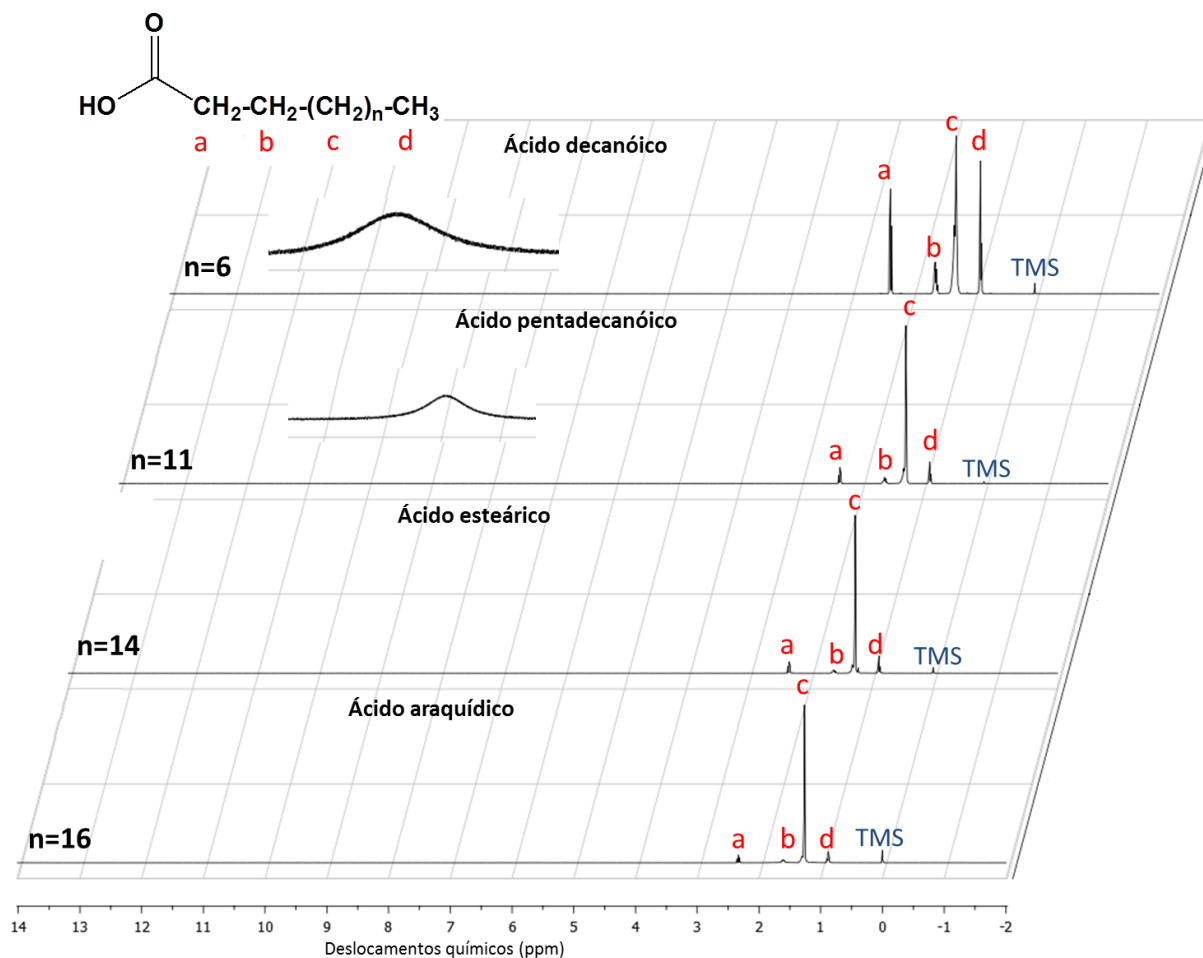


Figura 27. Espectro de RMN de ^1H de padrões de ácidos carboxílicos lineares. A fórmula estrutural apresenta a estrutura básica de um ácido carboxílico linear, $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_a(\text{CH}_2)_b(\text{nCH}_2)_c(\text{CH}_3)_d$, na qual n representa o número de metilenos ($-\text{CH}_2-$) presente na estrutura da molécula. A expansão mostra: (i) uma banda larga, observada apenas para o ácido decanóico, na região entre δ 10,0 e 14,0 ppm que é característico do próton ligado a carboxila dos ácidos; (ii) um sinal relativamente largo na região dos aromáticos.

Entretanto, a fim de sugerir estimativas de parâmetros estruturais médios dos padrões de acordo com a **Figura 25**, construiu-se a **Tabela 8** que apresenta as características moleculares obtidas pela integração dos espectros da **Figura 27**, por RMN de ^1H dos padrões lineares. A tabela foi construída a partir da região de assinalamento dos sinais dos hidrogênios com a soma das integrais de todas as regiões estudadas e exclusão do sinal residual do solvente (triplete próximo de $\delta = 5,3$ ppm).

Os resultados atestaram a presença alquílica nas estruturas. Devido ao baixo teor de H_α aliado aos expressivos teores de H_γ e H_β encontrados. Isso também pôde ser confirmado pelos teores de H_{ol} e H_{ar} , que indicaram a ausência de insaturações nas

estruturas moleculares. As integrações dos espectros acusaram uma possível contaminação durante as análises, uma vez que apontaram um pequeno teor de H_{ol} e H_{ar} para os ácidos pentadecanóico e araquídico, como também uma pequena quantidade de H_{ald} nos ácidos decanóico, pentadecanóico e araquídico.

Tabela 8. Distribuição percentual dos tipos de hidrogênios presentes nos padrões de ácidos carboxílicos lineares por RMN de 1H agrupados de acordo com a faixa de deslocamento químico.

Parâmetro molecular/ Faixa δ (ppm)	Quantidade relativa (%)			
	Ácido decanóico	Ácido pentadecanóico	Ácido esteárico	Ácido araquídico
H_γ (0,5-1,0)	14,7	9,3	8,5	8,8
H_β (1,0-2,0)	71,9	80,4	85,6	86,2
H_α (2,0-4,5)	10,4	7,3	5,9	4,5
H_{ol} (4,5-6,0)	0,0	0,0	0,0	0,1
H_{ar} (6,0-9,0)	0,0	1,7	0,0	0,2
H_{ald} (9,0-10)	0,6	1,3	0,0	0,2
$H_{ác}$ (10,0-14,0)	2,4	0,1	0,0	0,0

A **Figura 28a-e** mostra os espectros de RMN de 1H para os padrões de ANs não lineares (aromáticos e cíclicos saturados). Os perfis espectrais dos padrões dos ANs ciclopentanocarboxílico, ciclohexano-1,1-dicarboxílico e 3-ciclohexano propiônico, **Figura 28a-c**, são completamente diferentes entre si, principalmente quando comparamos aos perfis espectrais de ANs lineares. A **Figura 28a-c** mostra δ entre 2,1 e 2,5 ppm que corresponde a hidrogênios adjacentes (hidrogênio ligados a carbono α) ao grupo carbonila.⁸⁶ Entretanto, o espectro do ácido ciclohexano-1,1-dicarboxílico (**28b**) mostrou-se um pouco diferente, com sinais mais tênues nas mesmas regiões que os demais ácidos cíclicos saturados. Por outro lado, o sinal característico dos ácidos carboxílicos (δ entre 10,0 e 14,0 ppm) foi identificado apenas no espectro do ácido ciclopentanocarboxílico (**28a**).

É possível observar que os perfis dos dois padrões de ácidos aromáticos (ácido naftóico, **28d**, e ácido naftênico acético, **28e**) apresentam perfis espectrais bastante distintos dos demais. Eles apresentam δ entre 6,5 e 8,0 ppm típicos de ácidos aromáticos atribuídos a prótons ligados ao anel.⁸⁶ Contudo somente o espectro dos ácidos ciclopentanocarboxílico e naftênico acético (**28a**, **28e**) indicou uma banda entre 10,0 e 14,0 ppm característico dos ácidos carboxílicos.

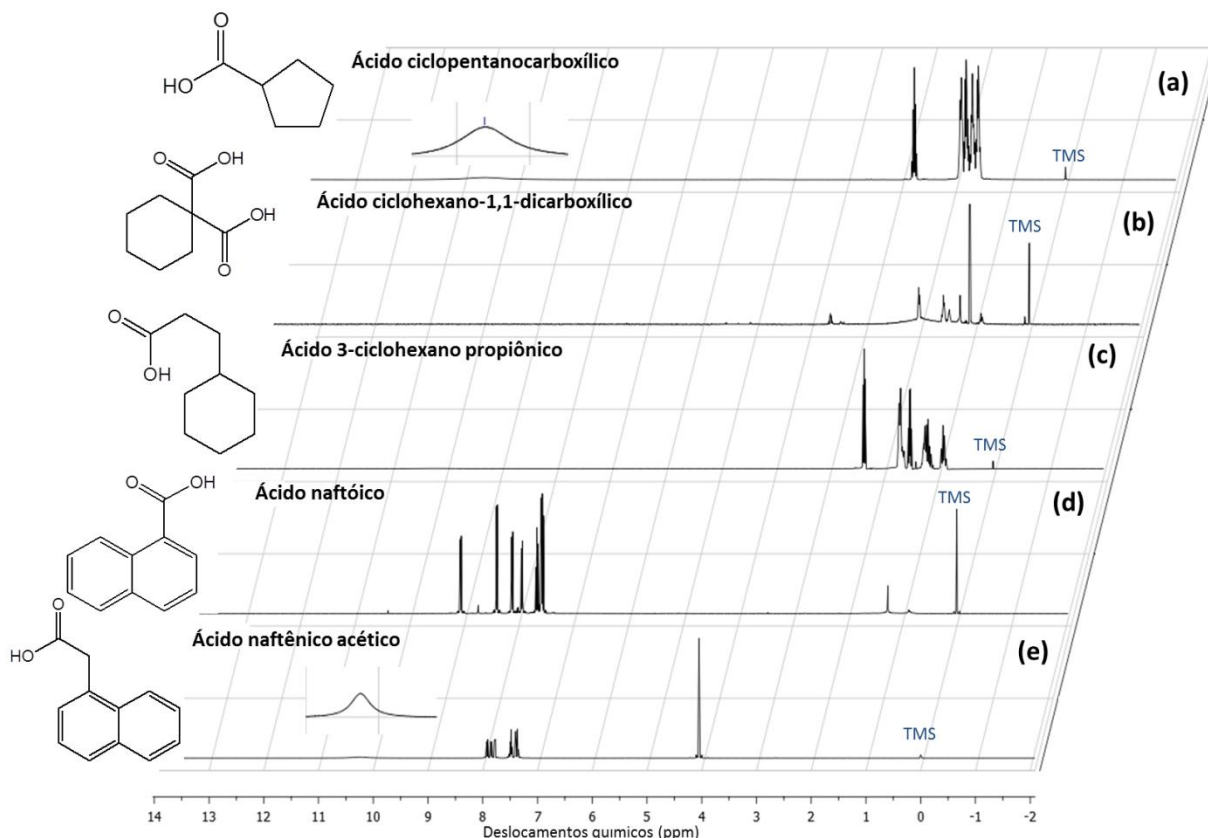


Figura 28. Espectro de RMN de ^1H de padrões de ácidos carboxílicos não lineares. A expansão mostra: (i) uma banda larga, observada apenas para os ácidos ciclopentanocarboxílico e naftênico acético, na região entre δ 10,0 e 14,0 ppm que é característica ao próton ligado a carboxila dos ácidos.

A **Tabela 9** indica as características moleculares obtidas pela integração dos espectros, segundo Poveda *et al.*⁴⁰ Para os ANs cíclicos e não aromáticos (ácidos a, b e c) verifica-se a presença majoritária alquílica nas estruturas, ratificado pelos teores altos de H_α , H_γ e H_β . Já para os ANs aromáticos, como ácidos naftenóico e naftênico acético, é quantificado um expressivo teor de H_{ar} . Nota-se que existe um significativo teor de H_α para o ácido naftênico acético, o que indica uma quantidade maior de hidrogênios próximos ao anel aromático.

Tabela 9. Distribuição percentual dos tipos de hidrogênios presentes nos padrões de ANs não lineares por RMN de ^1H agrupados de acordo com a faixa de deslocamento químico.

Parâmetro molecular/ Faixa δ (ppm)	Quantidade relativa (%)				
	Ác. ciclopentanoc arboxílico	Ác. ciclohexano-1,1-dicarboxílico	Ác. 3-ciclohexano propiônico	Ác. naftenóico	Ác. naftênico acético
H_γ (0,5-1,0)	0,2	4,5	11,3	2,1	0,0
H_β (1,0-2,0)	81,0	70,8	68,5	5,5	0,1
H_α (2,0-4,5)	10,2	24,2	15,3	0,1	21,6
H_{oi} (4,5-6,0)	0,2	0,1	0,5	0,5	0,4
H_{ar} (6,0-9,0)	0,0	0,0	0,2	79,6	67,3
H_{ald} (9,0-10)	0,8	0,2	1,4	12,1	1,4
$\text{H}_{\text{ác}}$ (10,0-14,0)	7,6	0,1	2,7	0,2	9,3

Os espectros de RMN de ^1H dos padrões de ácidos carboxílicos apresentaram perfis úteis para o presente estudo, de maneira que as análises corroboraram com o reconhecimento das estruturas previsto com a literatura e com os perfis espectrais e, ainda, com as análises semiquantitativas obtidas pelas integrações dos espectros.

4.4.2 Extração líquido-líquido *versus* SPE

Para compararmos a eficiência dos métodos (líquido-líquido, **Figura 26a**, e SPE, **Figura 26c**) construiu-se a **Figura 29** que apresenta os espectros de ESI(-)-FT-ICR MS e os seus respectivos histogramas de classe dos compostos, para o petróleo original (A_0) e de suas respectivas frações coletivas dos ANs obtidas por extração líquido-líquido e SPE.

O espectro de ESI(-)-FT-ICR MS do petróleo original (A_0), **Figura 29a**, apresenta um perfil gaussiano com m/z 200-800 e $M_w = 447,4$ Da. Nota-se que o valor de M_w apresentou um aumento de 472,3 e 480,4 Da com a extração SPE com relação a líquido-líquido. O método de extração SPE mostrou-se mais eficiente, visto que a gaussiana obtida pela extração líquido-líquido apresentou m/z 200-500 bastante diferente do perfil gaussiano da fração ácida oriunda da SPE, na qual apresentou uma distribuição de m/z maior, variando de 200-800 perfil semelhante ao perfil do petróleo original A_0 .

Os diagramas de classes, (*inset* **Figura 29b-c**), mostram a existência de seletividade dos métodos de extração dos ANs, pois em ambos os processos a classe

O₂ é predominante, alcançando valores superiores a 92,0 % para extração líquido-líquido e 99,4 % para a SPE. A classe N (compostos análogos do pirrol) é apenas observada para o óleo original sendo a segunda mais abundante. A eficiência nos processos de extração também é evidente, uma vez que a abundância relativa dos compostos da classe O₂ aumenta significativamente do óleo original (82,7%) para os extratos ácidos nos dois métodos.

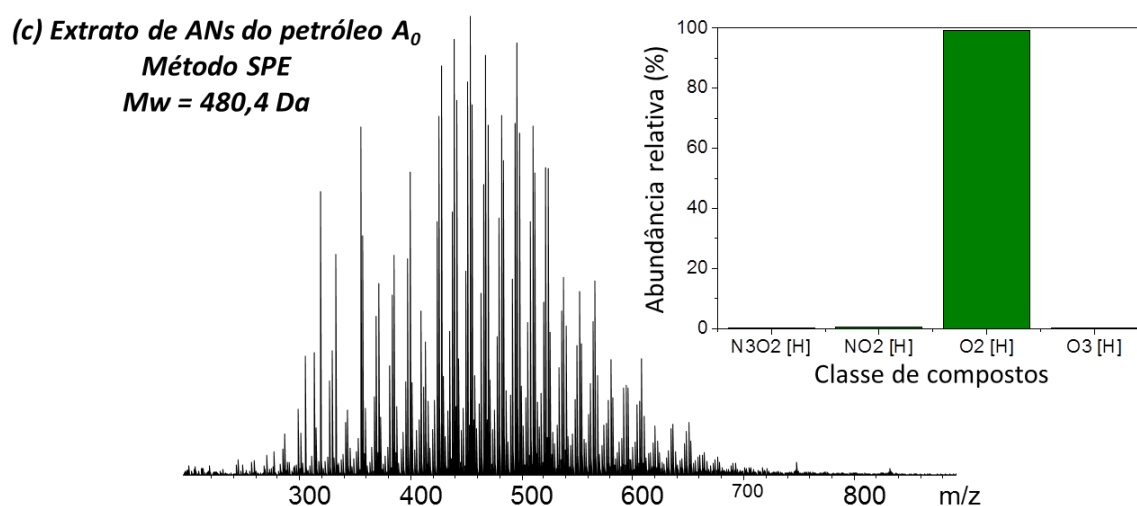
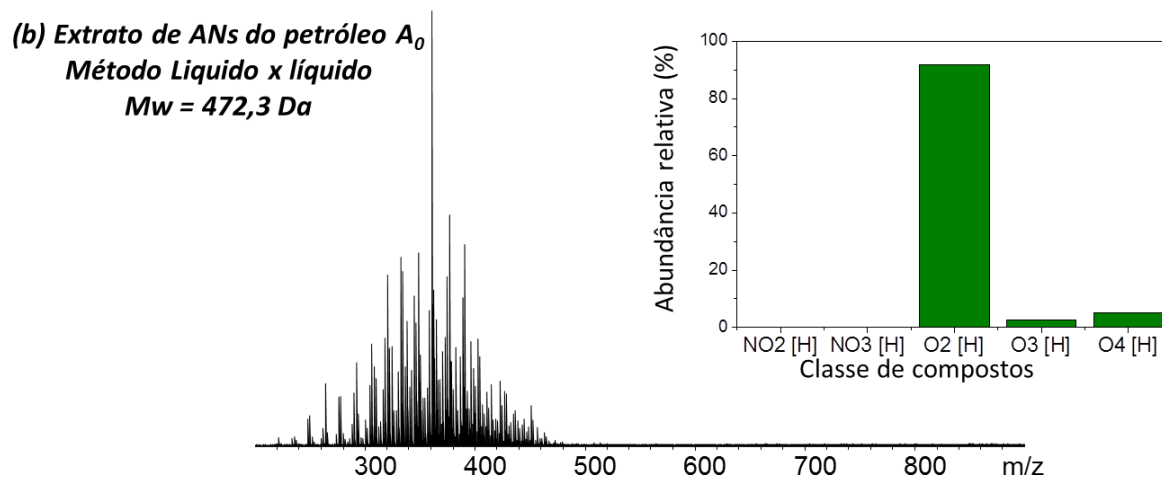
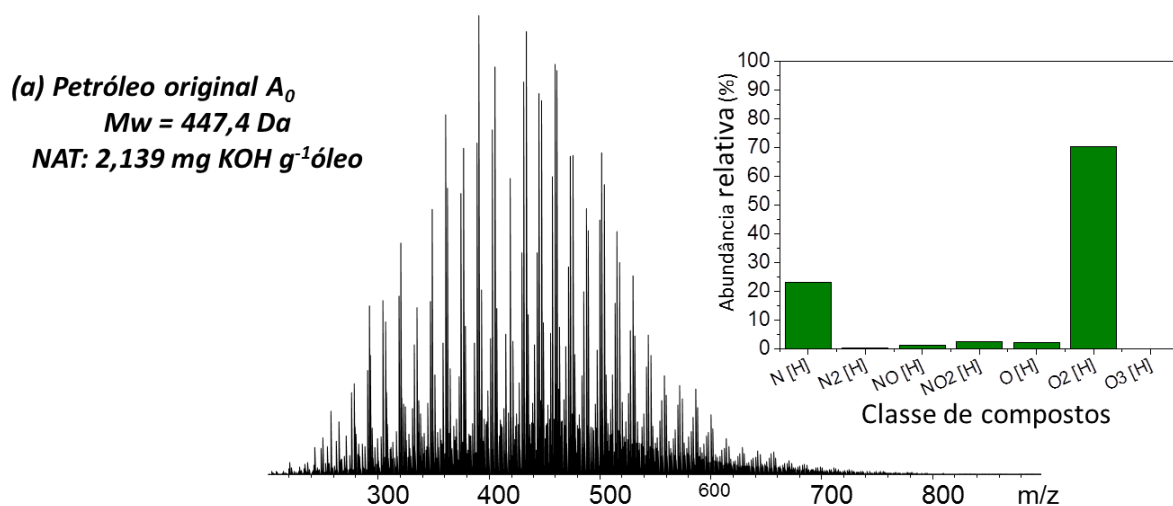


Figura 29. Espectros de massas ESI(-)-FT-ICR e histogramas de classe dos compostos do petróleo original A_0 e de seus extratos coletivos de ANs **(a)**; por extração líquido-líquido **(b)** e; por extração em fase sólida (SPE) **(c)**.

Gráficos de DBE *versus* NC são ferramentas úteis para a diferenciação de misturas orgânicas complexas baseadas na composição química. Já foi demonstrado que estes

gráficos permitem a apresentação de todos os sinais de uma classe específica de forma simples e prática. Por este motivo, para comparar qualitativamente o petróleo e seu extrato ácido, gráficos de DBE *versus* NC (**Figura 30**) foram elaborados, mostrando a distribuição de todos os componentes da classe O₂. Cada linha horizontal do diagrama na **Figura 30** representa uma série homóloga com um valor de DBE específico. Na **Figura 30a** nota-se que existem compostos com DBEs variando de 1 a 15 e NC variando de C₁₀ a C₇₀, sendo que os compostos mais abundantes são C₃₂ e C₃₆ com DBE de 3 e 4.

A **Figura 30b** mostra que a fração de ANs, obtida pelo método de extração líquido-líquido, é constituída por compostos oxigenados de DBE que variam de 1 a 9 e o NC de C₁₅ a C₃₀, dos quais os mais abundantes são os que possuem C₂₅ e DBE 3. A **Figura 30c**, mostra que o método de obtenção de ANs por SPE é mais eficiente, pois há um aumento na amplitude de observação no gráfico de abundância. Logo, existem compostos com NC variando de C₁₅ a C₅₀ e valor de DBE variando de 1 a 12, sendo que os compostos mais abundantes são C₃₀ e C₃₆ e DBE 3 a 5. Em geral, das 8000 espécies presentes no petróleo bruto, 7000 foram detectadas na fração ácida SPE, correspondendo a uma porcentagem de extração de 85 %. Para o óleo original foram encontradas 1396 fórmulas moleculares sendo 351 relativas à classe O₂. Na fração ácida SPE foram encontradas 253 fórmulas moleculares sendo que 217 são atribuídas a compostos pertencentes a classe O₂.

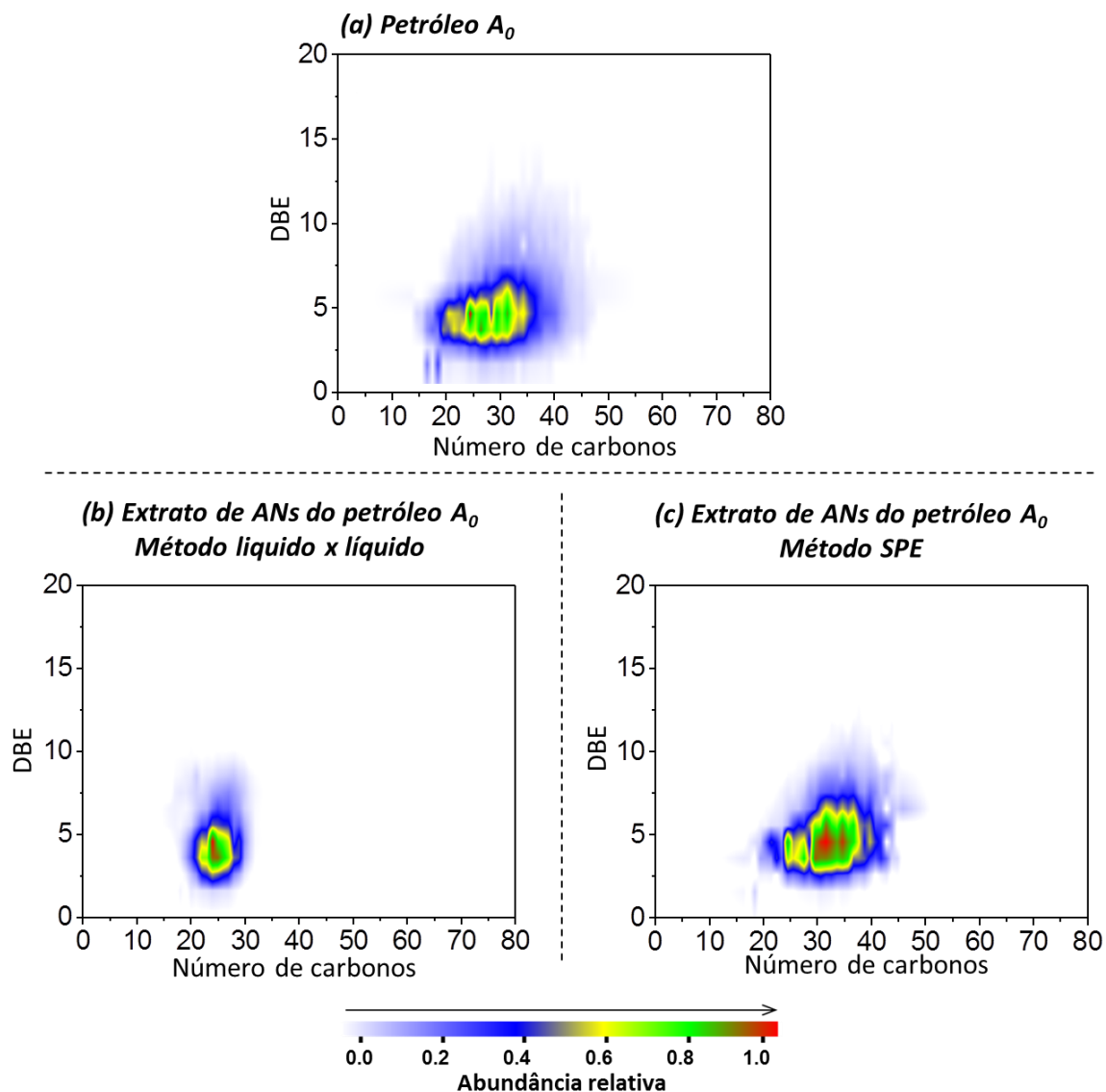


Figura 30. Gráficos de DBE *versus* Número de carbonos do petróleo original A₀ e de seus respectivos extratos coletivos de ANs (a); por extração líquido-líquido (b) e; por extração em fase sólida (c).

4.4.3. SPE dos ANs a partir do petróleo A₀

4.4.3.1 RMN

A **Figura 31** indica o espectro de RMN de ¹H do óleo A₀ e sua respectiva fração ácida obtida por SPE, **Figura 26b**. O deslocamento químico mostra a presença de dois sinais majoritários ($\delta = 0,5 - 2,0$ ppm) sendo a única diferença observada entre as amostras, a detecção de deslocamento químico mais intenso para a fração de SPE, $\delta = 2,1$ a $2,5$ ppm, que configura a presença de hidrogênios adjacentes a carbonila dos ANs.⁸⁶

Análises de RMN de ^1H também foram realizadas para o método de extração da **Figura 26c** usando a técnica de SPE, que produziu diversas frações de ANs com diferentes tamanhos de ANs (frações MA₁-MA₇) e valores de massa molecular, **Figura 32**. Desse modo, se observa claramente agora três sinais bem definidos na região de $\delta = 0,5- 2,0$ ppm.

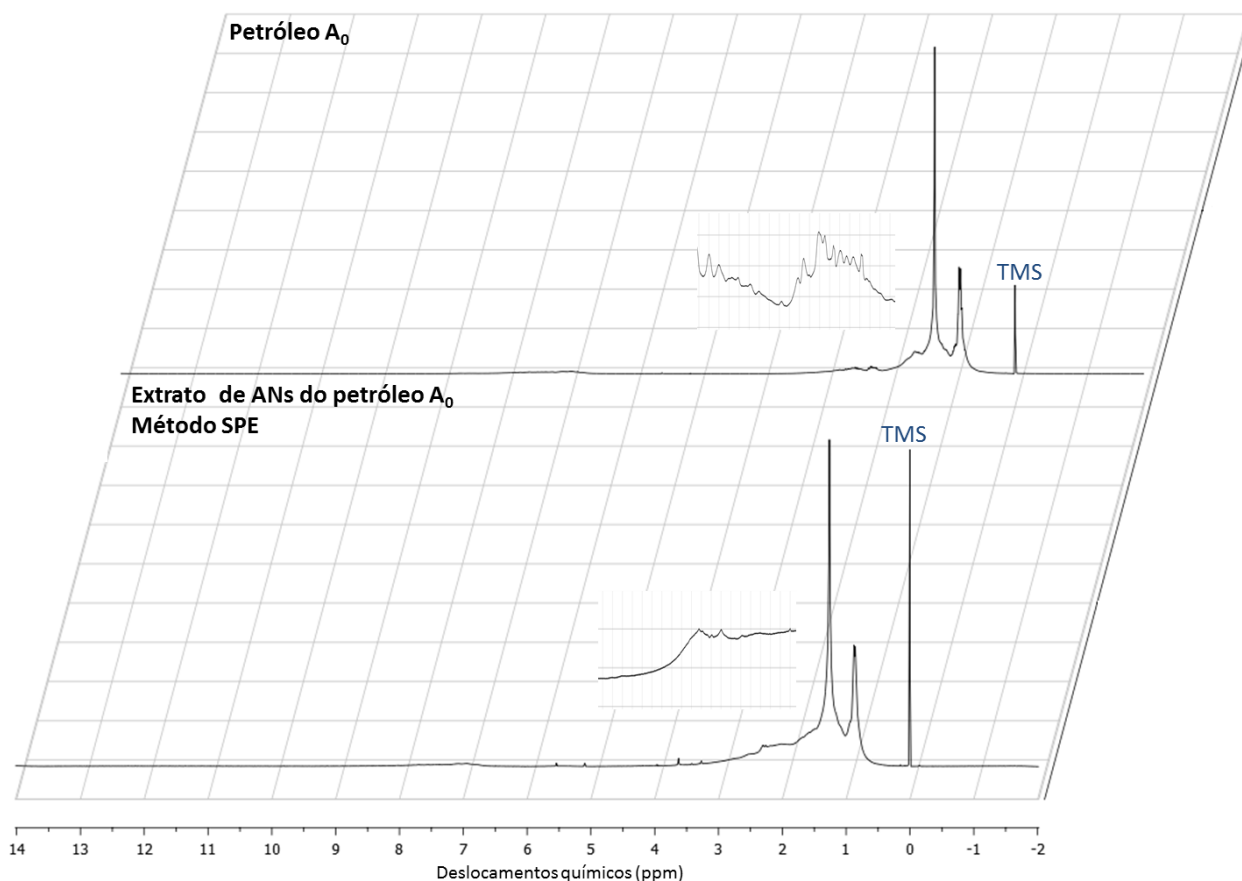


Figura 31. Espectros de RMN de ^1H do petróleo original A₀ e de seus extratos coletivos de ANs. As expansões mostram os sinais nas regiões entre 2,1 e 2,5 ppm característicos a hidrogênios adjacentes a carbonila dos ácidos naftênicos.

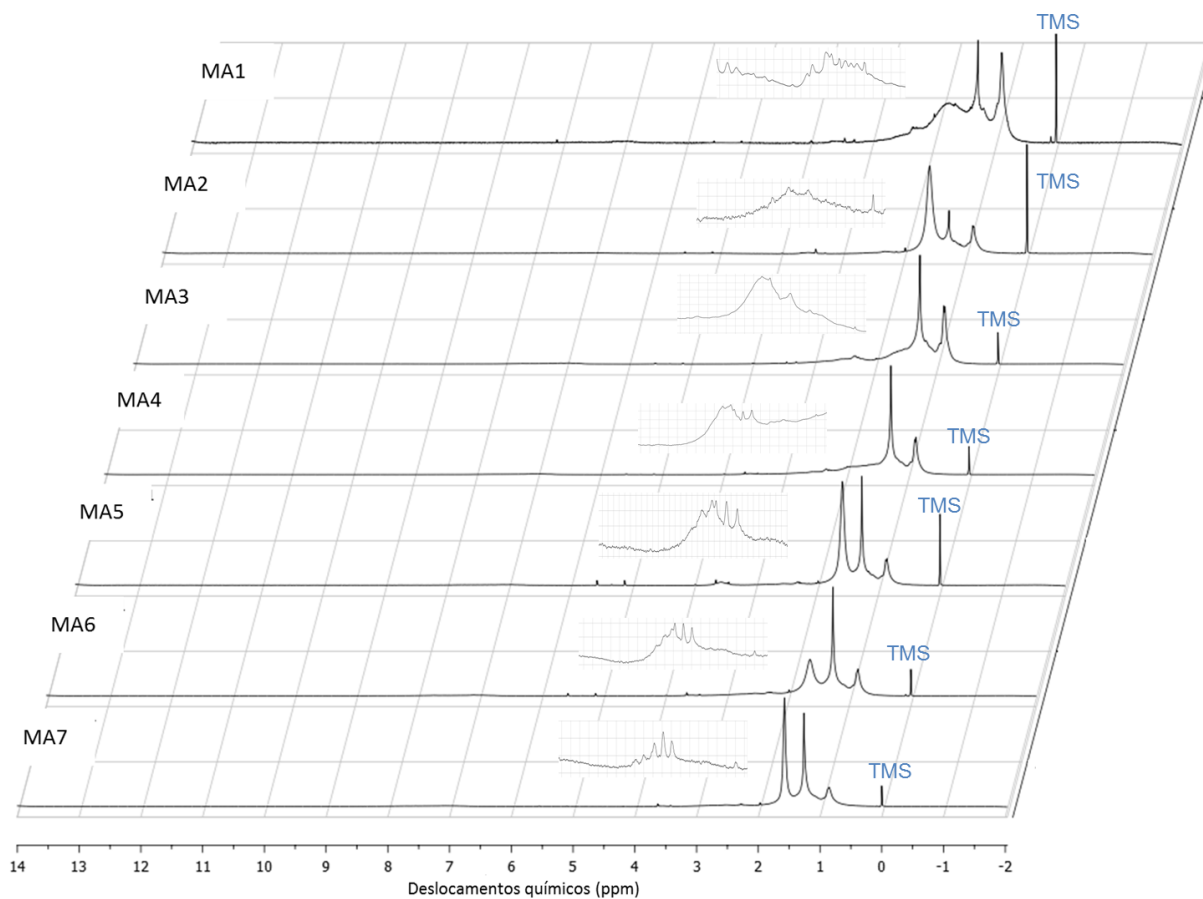


Figura 32. Espectros de RMN de ¹H das respectivas frações ácidas (MA₁-MA₆) obtidas pela extração dos ANs em função da massa molecular a partir do petróleo A₀. As expansões mostram os sinais nas regiões entre 2,1 e 2,5 ppm característicos a hidrogênios adjacentes a carbonila dos ácidos naftênicos.

Uma avaliação semiquantitativa dos prótons ligados as estruturas foi adquirida a partir da integração da região dos espectros de RMN de ¹H, das **Figuras 31 e 32**, que correspondem aos sinais dos hidrogênios com a soma das integrais de todas as regiões estudadas e exclusão do sinal residual do solvente (triplete próximo de $\delta = 5,3$ ppm) é mostrada na **Tabela 10**.

Tabela 10. Distribuição percentual dos tipos de hidrogênios presentes nas amostras do petróleo original A₀ e seus respectivos extratos de ANs obtidos por RMN de ¹H agrupados de acordo com a faixa de deslocamento químico.

Parâmetro molecular/ Faixa δ (ppm)	Quantidade relativa (%)								
	Petróleo A ₀	Fração coletiva dos ácidos	MA ₁	MA ₂	MA ₃	MA ₄	MA ₅	MA ₆	MA ₇
H _γ (0,5-1,0)	26,4	19,7	20,7	15,6	23,8	20,1	13,5	15,5	15,3
H _β (1,0-2,0)	58,0	58,6	61,6	81,1	58,2	62,7	78,1	71,2	75,2
H _α (2,0-4,5)	10,2	18,9	16,3	1,7	16,5	15,2	7,1	10,9	5,8
H _{oi} (4,5-6,0)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H _{ar} (6,0-9,0)	5,3	2,8	1,4	1,5	1,6	2,0	1,3	2,4	3,6
H _{ald} (9,0-10)	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
H _{ác} (10,0-14,0)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

As integrações das regiões dos alifáticos totais (δ : 0,0-4,0) e aromáticos totais (δ : 6,0-9,0) indicam que, em todas as amostras, o teor de aromáticos é expressivamente menor que o teor de alifáticos. Resultados análogos foram obtidos por Saab *et al.*,²¹ que desenvolveu um processo de separação de ácidos orgânicos de amostras de petróleos através de uma resina de troca iônica, os resultados encontrados para análise de RMN de ¹H da fração ácida mostraram uma baixa aromaticidade.²¹ Em geral o teor de aromático aumentou da MA₁ para a fração MA₇.

Os resultados salientaram ainda, uma grande diversidade estrutural dos compostos presentes devido à variação das diferentes espécies de hidrogênios. A presença significativa de H_β e H_γ, além de confirmar a predominância alquílica, sugere que os compostos apresentam cadeia longa e ramificada.⁸⁸ As frações com menor proporção de H_α (MA₅-MA₇) apresentam maior complexidade estrutural, uma vez que compostos com menor quantidade de H_α possuem cadeias mais longas e mais substituídas.⁸⁸ A presença majoritária de H_β, em todas as amostras, indica a presença de ramificações confirmando a complexidade das estruturas. Também é possível observar a inexistência de compostos de olefinicos em praticamente todas as amostras estudadas neste capítulo.

De maneira geral, pode-se notar claramente a presença da banda na região entre 2,1 a 2,5 ppm característica de hidrogênios adjacentes a carbonila, principalmente para as frações resultantes da extração em função da massa molecular. Isso revela que este

método de extração reduz a complexidade da amostra de forma que os sinais nesta região não foram suprimidos por núcleos oriundos de outras estruturas moleculares.

4.4.3.2 ESI(-)-FT-ICR MS

(a) Extração dos ANs utilizando o método SPE para petróleo termicamente degradado

Para melhor visualização dos espectros de FT-ICR MS do petróleo original em relação à degradação, construiu-se a **Figura 33a-f** que exhibe os espectros de ESI(-)-FT-ICR MS do petróleo original (A_0), dos produtos de degradação (A_{24} e A_{72}) e de seus respectivos extratos de ANs obtidos por SPE. Nota-se um espectro de FT-ICR MS mais limpo os extratos de ANs com m/z 200 a 800 e com M_w variando de 480 a 520 Da.

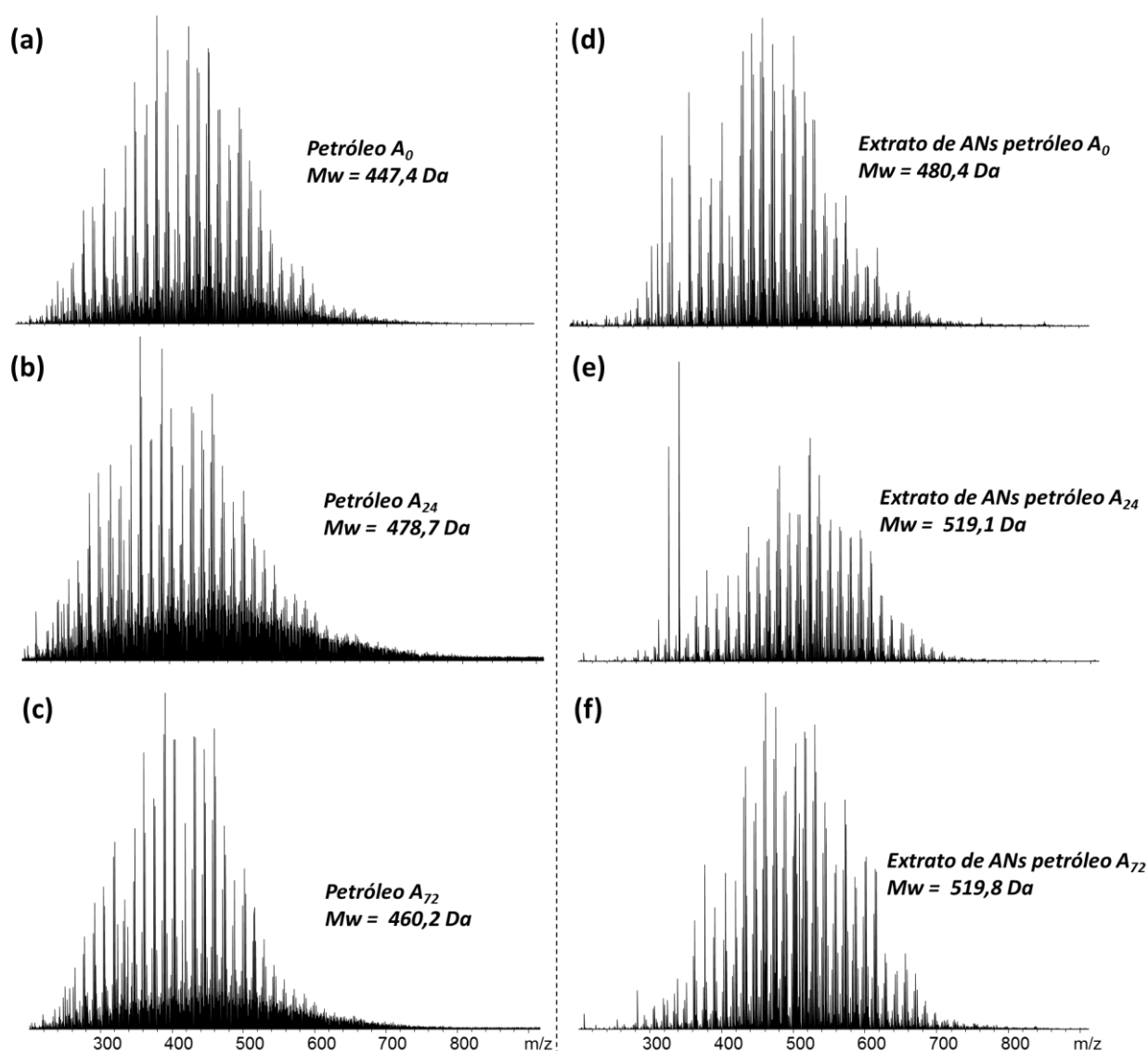


Figura 33. Espectros de ESI(-)-FT-ICR MS do petróleo A_0 (**a**); dos produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 320 °C durante 24 horas, A_{24} , (**b**); e 72 horas, A_{72} , (**c**); e de seus respectivos extratos de ANs por SPE (**d, e, f**).

A **Figura 34a-f** ilustra a distribuição das classes de compostos majoritários presentes nas amostras do petróleo original (A_0), dos produtos de degradação (A_{24} e A_{72}) e de seus respectivos extratos de ANs obtidos por SPE. Nota-se que a classe predominante é a classe O_2 a qual é diminuída com a degradação térmica, o que é explicado pela descarboxilação naftênica e redução do NAT. O processo de extração mostrou-se eficiente uma vez que nas frações ácidas, a classe O_2 corresponde a quase 100% de todo o processamento. Em relação a classe dos compostos nitrogenados, classe N, ela é a segunda mais abundante e apenas observada para as amostras de petróleo A_0 , A_{24} e A_{72} .

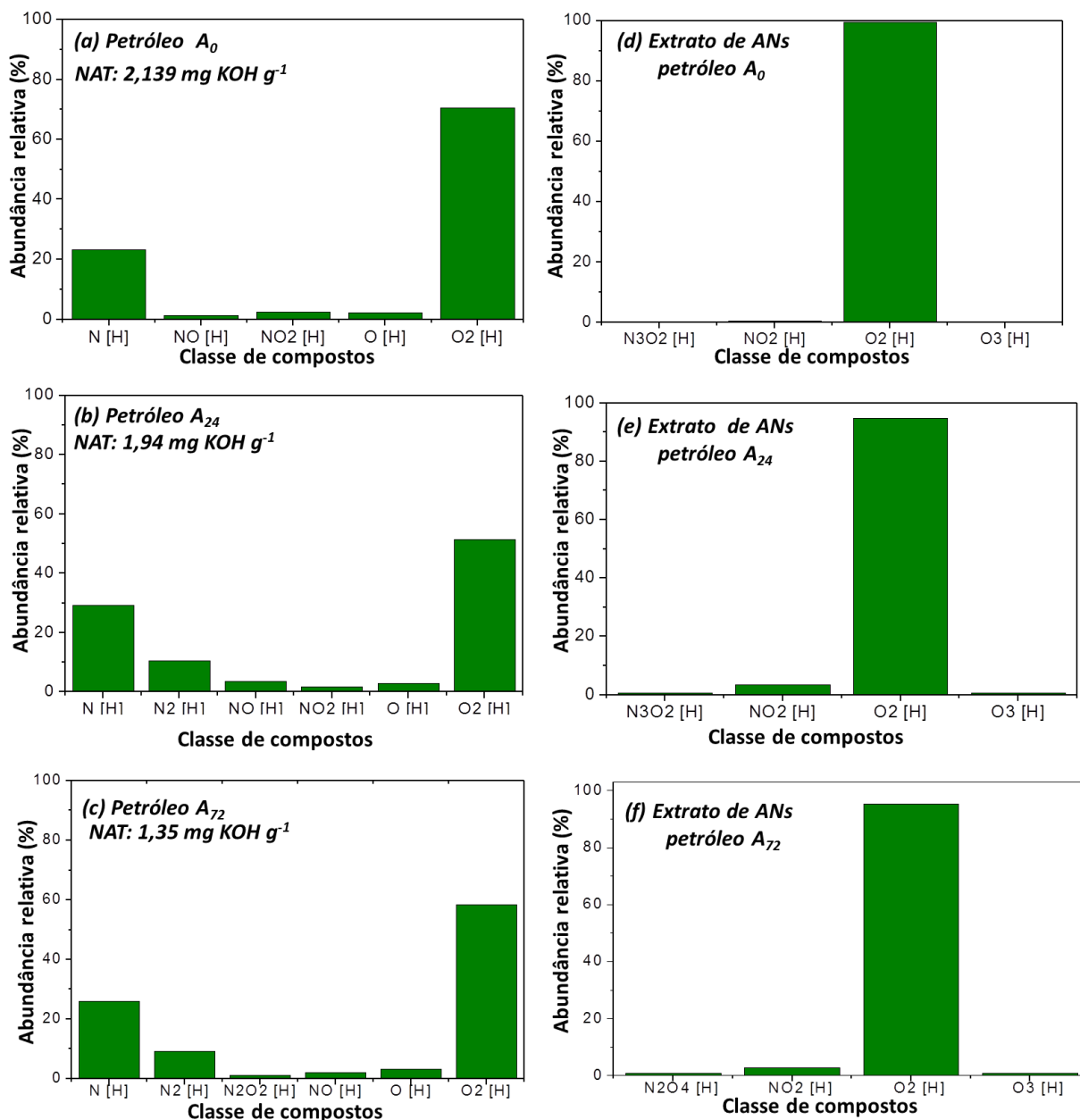


Figura 34. Heteroátomo contendo a distribuição de classe dos compostos do petróleo original A_0 , (a); dos produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a $320\text{ }^\circ\text{C}$ durante 24 horas, A_{24} , (b); e 72 horas, A_{72} , (c); e de seus respectivos extratos de ANs por SPE (d, e, f).

A **Figura 35** apresenta o diagrama de distribuição do DBE *versus* a intensidade de abundância relativa para a classe dos ANs (classe O_2) do petróleo original (A_0), dos produtos de degradação (A_{24} e A_{72}) e de seus respectivos extratos de ANs obtidos por SPE.

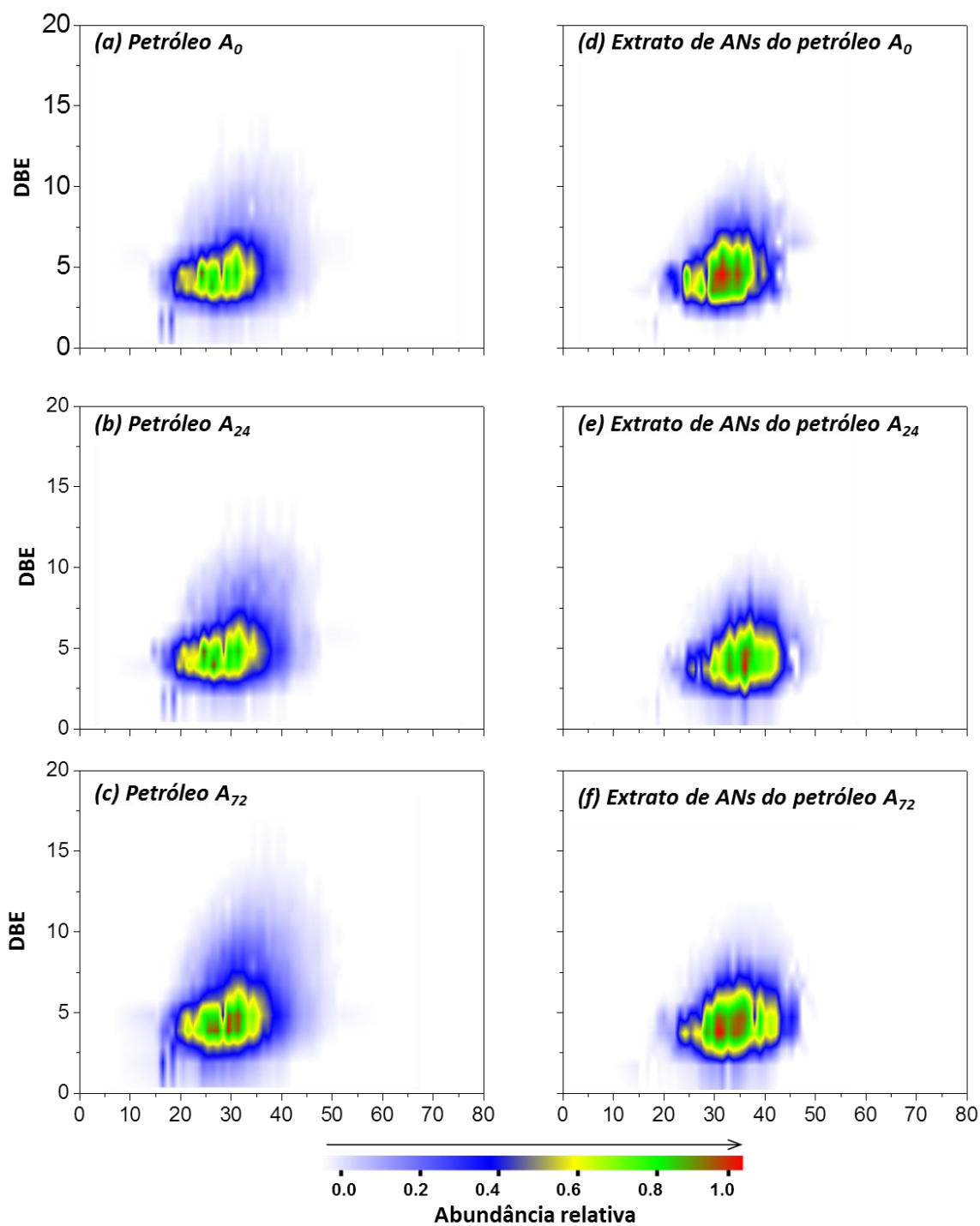


Figura 35. Gráficos de DBE *versus* NC para a classe O₂ do petróleo original A₀, **(a)**; dos produtos obtidos a partir dos ensaios de degradação térmica a 320 °C durante 24 horas, A₂₄, **(b)**; e 72 horas, A₇₂, **(c)**; e de seus respectivos extratos de ANs por SPE **(d, e, f)**.

Em suma, as informações obtidas pelos gráficos de DBE *versus* NC e para uma melhor compreensão construiu-se a **Tabela 11**. Na maior parte dos casos, para as amostras de petróleo (A₀, A₂₄ e A₇₂, **Figura 35a-c**), os compostos oxigenados variaram o DBE de 1 a 15 e uma redução do NC da cadeia em função da degradação, partindo

da variação de 40 carbonos ($C_{10} - C_{50}$, no petróleo A_0) para 29 carbonos ($C_{18} - C_{47}$, no petróleo A_{72}). Quanto à abundância predominante dos ANs foram os compostos de DBE = 3 a 4 e NC de C_{24} e C_{26} para o petróleo A_0 ; DBE = 4 e NC de C_{24} , C_{26} e C_{31} para o petróleo A_{24} e DBE = 4 a 5 e NC de C_{25} à C_{33} para o petróleo A_{72} . Em relação aos extratos de ANs (**Figura 35d-f**), os compostos oxigenados apresentaram variação de DBE e do NC similares de 1 a 12 com redução da cadeia carbônica de 32 carbonos (C_{18} à C_{50} , no extrato de ANs A_{24}) para 29 carbonos (C_{18} e C_{47} , no extrato de ANs A_{72}). Estes resultados corroboram com o que foi previsto no capítulo 3 desta dissertação de mestrado, uma vez que ficou comprovado que a degradação térmica favorece a quebra da cadeia dos compostos formando compostos de cadeias menores.

Tabela 11. Resumo das informações obtidas por ESI(-)-FT-ICR MS do petróleo original A_0 , dos produtos de degradação durante 24 horas (A_{24}) e 72 horas (A_{72}) e de suas respectivas frações ácidas.

Amostra	Variação		Abundância	
	DBE	NC	DBE	NC
Petróleo A_0	1 a 12	C_{10} à C_{50}	3 a 4	C_{24} e C_{26}
Extrato de ANs do petróleo A_0	2 a 12	C_{14} à C_{48}	4 a 5	C_{30} e C_{36}
Petróleo A_{24}	1 a 12	C_{10} à C_{50}	4	C_{24} , C_{26} e C_{31}
Extrato de ANs do petróleo A_{24}	1 a 10	C_{18} e C_{50}	3 a 5	C_{32} e C_{35}
Petróleo A_{72}	1 a 15	C_{10} e C_{50}	4 a 5	C_{25} e C_{33}
Extrato de ANs do petróleo A_{72}	1 a 10	C_{18} e C_{47}	4 a 5	C_{31} e C_{37}

(b) Extração dos ANs em função da massa molecular para petróleo termicamente degradado

As **Figuras 36, 37 e 38** exibem os espectros de ESI(-)-FT-ICR MS para as frações de ANs ($MA_1 - MA_6$) em função da massa molecular para o petróleo original (A_0) e seus produtos de degradação térmica (A_{24} e A_{72}), respectivamente. Os espectros de FT-ICR MS mostram perfis gaussianas típicas de frações ácidas (MA_1 a MA_6). No entanto, para os óleos degradados (A_{24} e A_{72}) não foi possível obter a sexta fração ácida (MA_6), o que sugere o craqueamento de espécies maiores com a degradação térmica.

Ao compararmos os espectros da **Figura 36** com os obtido pela extração coletiva dos ácidos (**Figura 29c**) notamos que o fracionamento pela massa molecular reduziu a complexidade da amostra, ampliando a faixa de massa observada (que passou de ~800 Da para 1200 Da) e o número de fórmula elementares atribuídos.

Os resultados revelaram, ainda, que para todas as amostras (A_0 , A_{24} e A_{72}) há um crescimento gradativo dos valores de m/z (200 a 1200) em função da redução do gradiente de polaridade. De forma que foi possível observar compostos de maiores massas moleculares, devido a remoção sucessiva de moléculas com menores valores de pK_a , o que reduziu o efeito de supressão iônica sobre as espécies de maiores massas moleculares (com acidez menor).

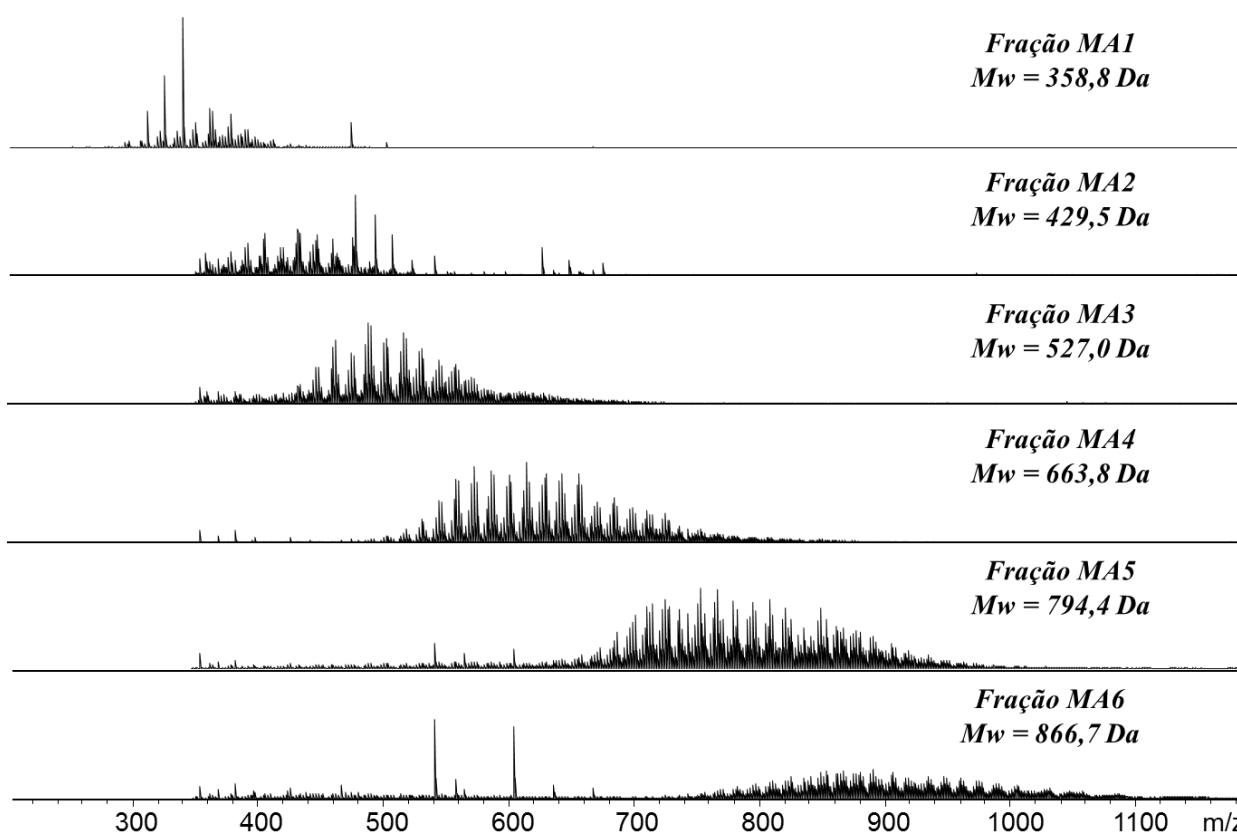


Figura 36. ESI(-)-FT-ICR MS das respectivas frações ácidas (MA_1 - MA_6) obtidas pela extração dos ANs em função da massa molecular a partir do petróleo A_0 .

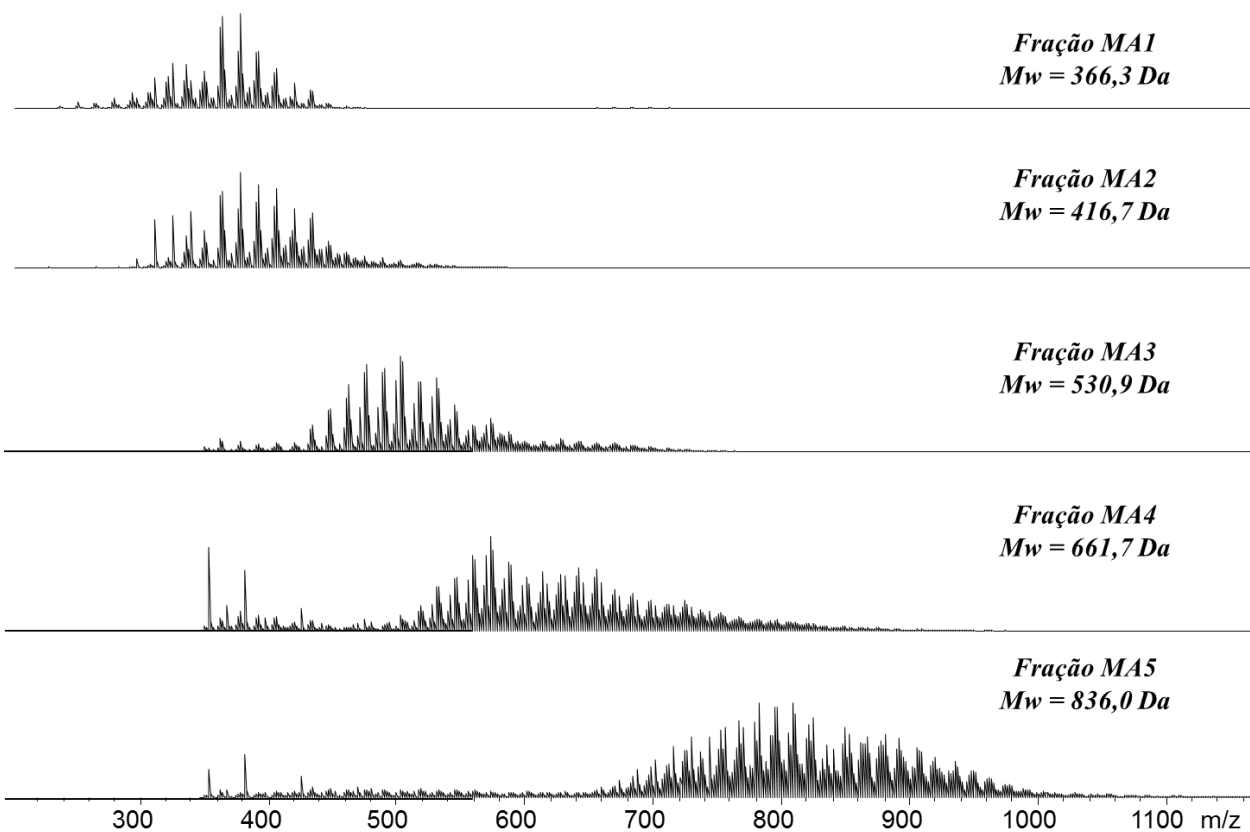


Figura 37. ESI(-)-FT-ICR MS das respectivas frações ácidas (MA₁-MA₅) obtidas pela extração dos ANs em função da massa molecular a partir do petróleo A₂₄.

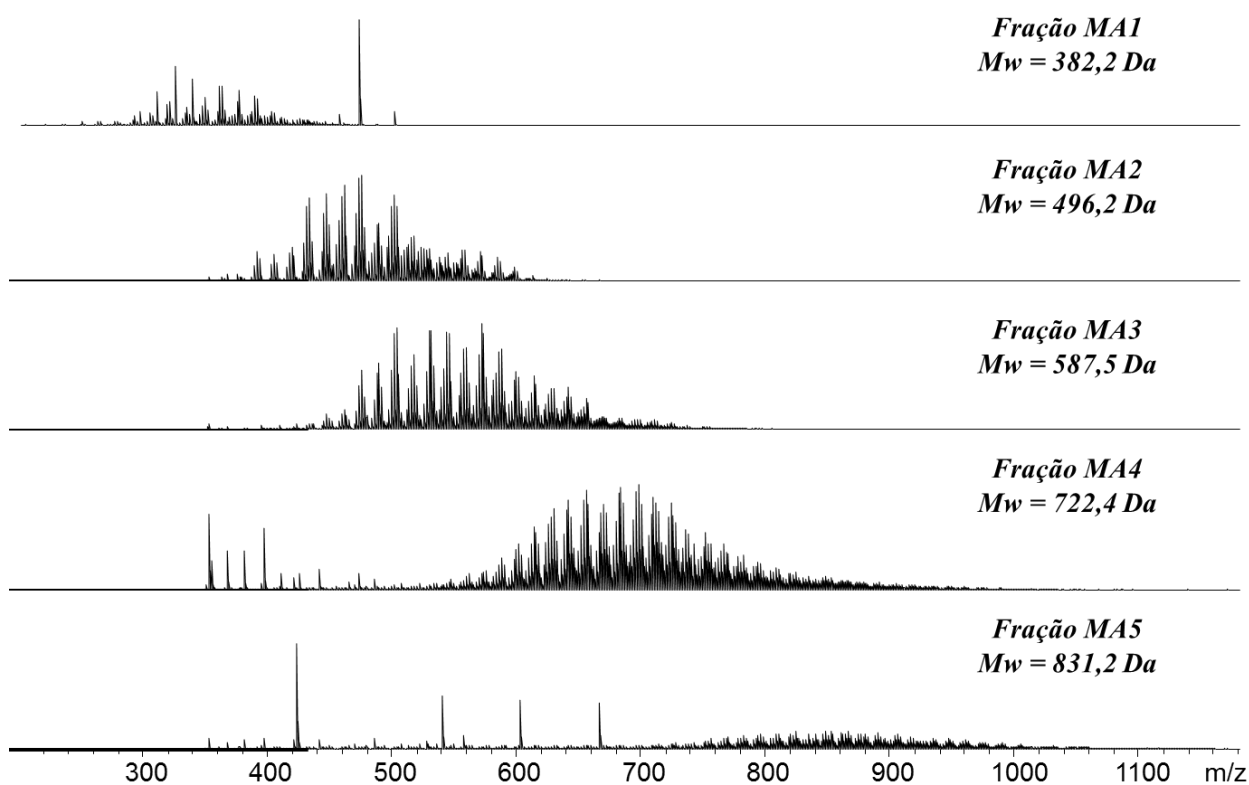


Figura 38. ESI(-)-FT-ICR MS das respectivas frações ácidas (MA₁-MA₅) obtidas pela extração dos ANs em função da massa molecular a partir do petróleo A₇₂.

A **Figura 39** apresenta a distribuição das classes de compostos majoritários presentes nos extratos que foram obtidas por fracionamento dos ácidos em função das massas moleculares a partir das amostras de petróleo (A_0 , A_{24} e A_{72}). É possível observar que, além da classe O_2 , as classes mais abundantes nas frações ácidas são a $N[H]$, $N_2[H]$ e $NO_2[H]$. Observa-se em relação às amostras A_{24} e A_{72} , uma maior abundância da classe O_2 para as frações MA_1 - MA_7 , o que comprova a seletividade e eficiência do método de extração naftênica desenvolvido.

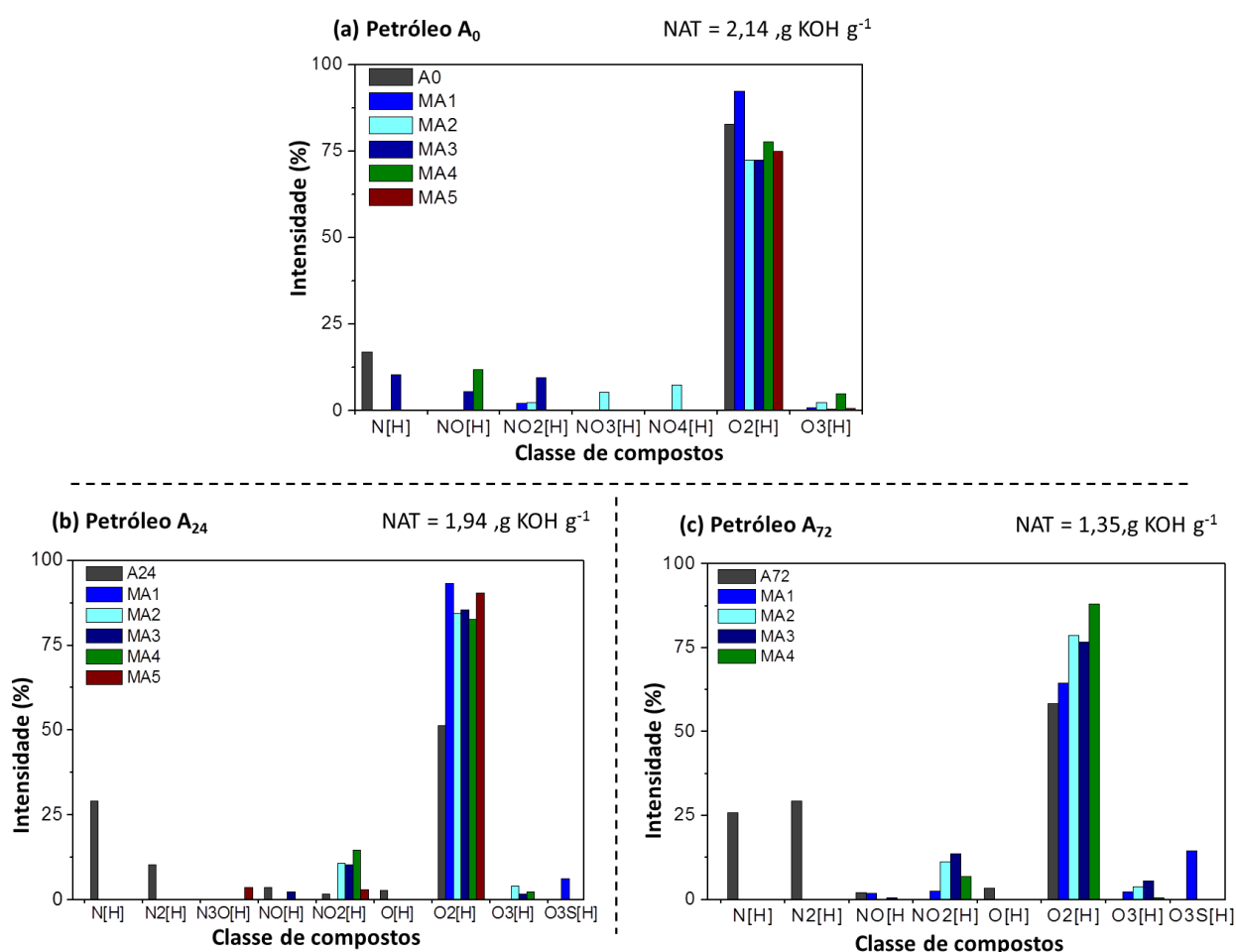


Figura 39. Heteroátomo contendo a distribuição de classe dos compostos presentes nos extratos que foram obtidos por fracionamento dos ANs em função da massa molecular a partir das amostras de petróleo (a); A_{24} (b) e; A_{72} (c).

A **Figura 40** apresenta o diagrama de distribuição de abundância do DBE *versus* o NC dos extratos, que foram obtidos por fracionamento dos ácidos em função da massa molecular a partir das amostras de petróleo A_0 , A_{24} e A_{72} . Para resumir as informações obtidas pelos gráficos de DBE *versus* NC e uma melhor compreensão construiu-se a **Tabela 12**. Diante disso, nota-se que ao longo das extrações ($MA_1 \rightarrow MA_6$) há um

aumento do DBE. Isso aponta um incremento do número de ciclizações ao longo da degradação.

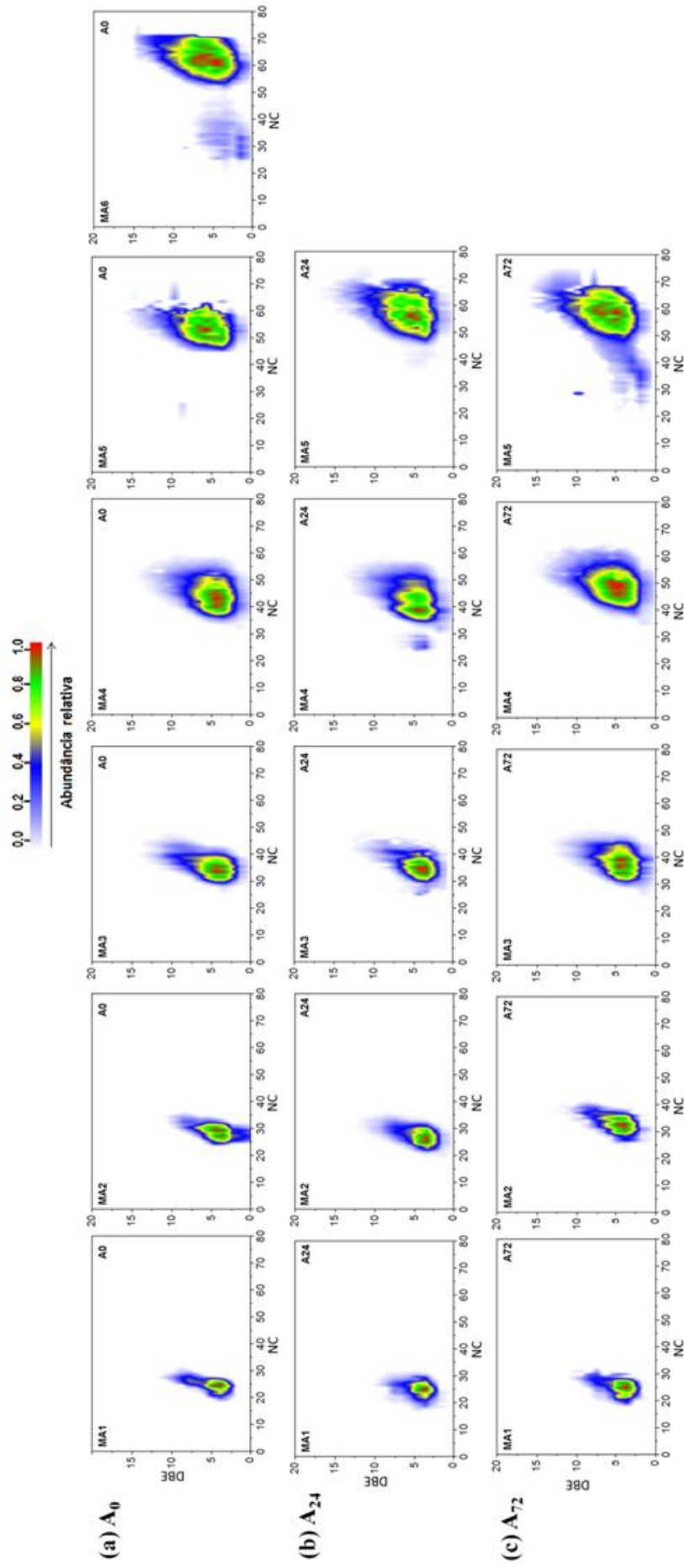


Figura 40. Gráficos de DBE versus NC para a classe O_2 dos extratos que foram obtidos por fracionamento dos ANs em função da massa molecular a partir das amostras de petróleo A_0 (a); A_{24} (b) e; A_{72} (c).

Tabela 12. Resumo das informações obtidas por ESI(-)-FT-ICR MS das respectivas frações ácidas obtidas por fracionamento dos ácidos em função da massa molecular por SPE a partir do petróleo A₀, A₂₄ e A₇₂.

Amostra	Variação		Abundância	
	DBE	NC	DBE	NC
Petróleo A ₀	1 a 15	C ₁₅ à C ₅₀	3 a 4	C ₃₀ e C ₃₁
MA ₁	1 a 11	C ₁₉ à C ₃₀	4 a 5	C ₂₅
MA ₂	1 a 11	C ₁₉ à C ₃₀	4 a 5	C ₂₇ e C ₂₉
MA ₃	1 a 14	C ₃₈ à C ₄₅	4 a 5	C ₃₀ , C ₃₃ e C ₃₅
MA ₄	1 à 13	C ₃₃ à C ₅₅	4 a 5	C ₃₈ a C ₄₅
MA ₅	1 à 16	C ₄₅ à C ₇₀	5 a 7	C ₄₈ e C ₅₄
MA ₆	1 à 15	C ₁₄ à C ₄₅ e C ₄₉ à C ₇₁	4 a 8	C ₁₄ à C ₄₅
Petróleo A ₂₄	1 a 12	C ₁₇ à C ₄₇	4	C ₂₄ , C ₂₆ e C ₃₁
MA ₁	1 a 10	C ₁₇ à C ₃₁	4 a 5	C ₂₄ a C ₂₆
MA ₂	1 a 12	C ₂₁ à C ₃₄	4 a 5	C ₂₄ a C ₂₈
MA ₃	1 a 13	C ₂₄ a C ₄₅	4 a 6	C ₃₂ a C ₃₅
MA ₄	1 a 14	C ₂₄ a C ₅₈	4 a 6	C ₃₈ a C ₄₀
MA ₅	1 a 16	C ₄₀ a C ₄₅	5 a 6	C ₄₀ a C ₇₀
Petróleo A ₇₂	1 a 10	C ₁₈ e C ₄₇	4 a 5	C ₃₁ e C ₃₇
MA ₁	2 a 11	C ₁₇ e C ₃₂	4 a 5	C ₂₃ e C ₂₆
MA ₂	1 a 12	C ₂₄ e C ₄₀	4 a 6	C ₂₉ e C ₃₃
MA ₃	1 a 13	C ₂₆ e C ₅₀	4 a 6	C ₃₄ a C ₃₉
MA ₄	1 a 15	C ₃₄ e C ₆₃	4 a 6	C ₄₃ a C ₅₀
MA ₅	1 a 16	C ₂₅ e C ₇₈	4 a 8	C ₅₅ e C ₆₅

4.5 CONCLUSÃO

As metodologias de extrações aplicadas para a investigação do comportamento das espécies ácidas mostraram-se bastantes seletivas para remoção dos ANs, as quais apresentaram em seus extratos teores superiores a 90 % de compostos da classe O₂. O método de obtenção de ANs por SPE mostrou-se mais eficiente, com relação a extração líquido-líquido, visto que houve um aumento na amplitude de observação dos compostos ácidos nas análises de ESI(-)-FT-ICR MS.

As análises de RMN de ¹H revelaram que o método de extração em função da massa molecular reduziu a complexidade da amostra, de maneira que a banda na região dos hidrogênios adjacentes a carbonila ($\delta = 2,1$ a $2,5$ ppm) foi observada, claramente, para todos os extratos ácidos, em especial para a primeira fração (MA1).

As integrações espectrais indicaram que o teor de compostos aromáticos é expressivamente menor que o teor de alifáticos, fato que se confirmou pela presença significativa de H_{β} e H_{γ} , que ratifica a predominância alquílica e sugere que os compostos apresentam cadeias longas e ramificadas.

Em termos gerais, as análises de ESI(-)-FT-ICR MS das frações coletivas dos ácidos do petróleo em função da degradação térmica, revelaram que a classe dos compostos nitrogenados ocorreram apenas nas amostras de petróleo A_0 , A_{24} e A_{72} , como a segunda classe mais abundante. A presença majoritária entre as classes de compostos foi a classe O_2 , principalmente para frações ácidas, que além de confirmar a eficiência de extração, apresentou uma redução em função da degradação, devido a descarboxilação naftênica e resultando na redução do NAT.

As análises por ESI(-)-FT-ICR MS das frações ácidas em função da massa molecular das amostras degradadas revelaram um crescimento gradativo dos valores de m/z (200 a 1200) em função da redução do gradiente de polaridade, confirmando a redução da complexidade das frações em função da massa molecular, ampliando a faixa de massa observada. Devido a remoção sucessiva de moléculas com maiores valores de pK_a , que diminuiu o efeito de supressão iônica sobre as espécies de maiores massas moleculares⁸⁹.

Nas análises de ESI(-)-FT-ICR MS dos extratos em função da massa molecular ao longo da degradação térmica, foram produzidos espectros com gaussianas típicas das frações ácidas (MA_1 a MA_6). No entanto, para os petróleos degradados (A_{24} e A_{72}) não foi possível obter o espectro a partir da sexta fração ácida (MA_6), sugerindo que o craqueamento reduziu o número de espécies ácidas para os tempos de maiores degradação. Os resultados mostraram ainda que, seguida da classe O_2 , as classes mais abundantes nos extratos ácidos foram $N[H]$, $N_2[H]$ e $NO_2 [H]$. Os gráficos de DBE x NC evidenciaram que ao longo da degradação há um aumento do DBE sugerindo um aumento do número de ciclizações ao longo da degradação térmica.

5. CONCLUSÃO GERAL

No presente estudo, a aplicação de técnicas analíticas clássicas e modernas de alta resolução possibilitou a elucidação do comportamento estrutural, molecular e físico-químico de amostras de petróleos pesados ácidos diante a descarboxilação naftênica, provocada pela degradação térmica em função do tempo. Em termos gerais, a degradação térmica das amostras de petróleos favoreceu a descarboxilação térmica dos ácidos naftênicos promovendo a redução do NAT e melhoria das propriedades físico-químicas dos óleos, que apresentarem características peculiares dos petróleos considerados “leves”.

O acréscimo de tempo de degradação térmica favorece a formação de compostos de cadeias mais curtas e apesar da porção alquílica majoritária em todas as amostras de petróleo, as análises de RMN de ^1H e ^{13}C exibiram um aumento de compostos aromáticos que pode contribuir para a redução da fluidez e do teor de resinas e asfaltenos.

A eficiência da descarboxilação naftênica, durante a degradação, foi também atestada pelos resultados de ESI(-)FT-ICR MS, devido a redução da distribuição de massa molar média (M_w) e do contínuo decréscimo da classe O_2 ao longo de todos os valores de DBE.

A aplicação dos métodos de extração para investigar as estruturas moleculares das espécies ácidas, presentes em amostras de petróleo e seus produtos de degradação térmica, apresentaram seletividade para remoção dos ANs superiores a 92%, com destaque para a SPE que exibiu resultados próximos a 100% com aumento na amplitude de observação dos compostos ácidos nos espectros de massa e no gráficos de DBE *versus* NC.

Novamente, as integrações dos espectros de RMN de ^1H frações ácidas em função da massa molecular salientaram a expressiva presença de compostos alquílicos. Além reduzir a complexidade da amostra com a separação dos ácidos em função M_w . Devido as remoções sucessivas dos ácidos de cadeias carbônicas menores (com maiores valores de pK_a) reduziu a supressão iônica sobre as espécies de maiores. Isso foi comprovado o aparecimento da banda na região dos hidrogênios adjacentes a

carbonila ($\delta = 2,1$ a $2,5$ ppm) para todas as frações ácidas (MA_1 - MA_6) nos diferentes tempos de degradação do petróleo.

No capítulo 4, a obtenção de espectros de ESI(-)FT-ICR MS das frações com maiores massas moleculares (a partir de MA_6) apenas para amostra de petróleo original, confirmou a existência do craqueamento das espécies de cadeias maiores, o que não foi observado para as amostras submetidas a maiores tempo de degradação. Confirmando as conclusões prévias realizadas no capítulo 3. Fato este, confirmado pelo aparecimento de sinais mais intensos nas regiões com menores NC nos gráficos de abundância de DBE.

O acréscimo do número de ciclizações confirmaram os resultados prévios quanto o aumento do teor de aromáticos apontando, novamente, a redução do teor de resinas e asfaltenos em decorrência da degradação térmica, que sugere “transformação” do petróleo pesado em petróleos considerados mais “leves”.

6. REFERÊNCIAS

1. BRASIL. AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO – ANP. Lei n. 9.478, de 06 de agosto de 1998. Disponível em: <<http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/leis/1997/lei%209.478%20-%201997.xml>>. Acesso em: 17 Maio 2015.
2. SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. 2. ed. New Jersey: John Wiley and Sons, 2002. 2-25p.
3. SHREVE, R. N.; BRINK JR., J.A. **Indústrias de processos químicos**. 4 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A. 1997.
4. KILLOPS, S.; KILLOPS, V. **Introduction to Organic Geochemistry**. 2. ed. United Kingdom: Blackwell Publishing, Ltd, 2013. 147p.
5. THOMAS, J. E. *et al.* **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 5-20p.
6. TISSOT, 1984, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**. 2. ed. Berlin: Verlag, 1984. 399p.
7. SPEIGHT, J. G., **Heavy Oil Production Processes**. Laramie: Gulf Professional Publishingn, 2013. 20p.
8. LIBES, S. M. **Introduction to Marine Biogeochemistry**. 2. ed. San Diego: Academic Press, 2009. 760p.
9. HUGHEY, C. A; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G.; QIAN, K.; ROBBINS, W. K. Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Organic Geochemistry**, n. 33, p. 743-759, 2002.
10. MERDRIGNAC, I.; ESPINAT, D. Physicochemical characterization of petroleum fractions: the state of the art. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 62, n. 1, p. 7–32, 2007.
11. MAPOLELO, M. M.; RODGERS, R. P.; BLAKNEY, G. YEN, A. T.; ASOMAING, S., MARSHALL, A. G. Characterization of naphthenic acids in crude oils and naphthenates by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. **International Journal of Mass Spectrometry**, n. 300, p. 149–157, 2011.
12. HUGHEY, C. A; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G.; WALTERS, C. C.; QIAN, K.; MANKIEWICZ, P. Acidic and neutral polar NSO compounds in smackover oils of different thermal maturity revealed by electrospray high field Fourier transform ion

- cyclotron resonance mass spectrometry. **Organic Geochemistry**, n. 35, p. 863-880, 2004.
13. PAWELEC, B.; NAVARRO; MARTIN, J. M. C.; FIERRO, J. L. G. Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review. **Catalysis Science & Technology**, n. 1, p. 23-42, 2011.
14. SPEIGHT, J. G. **High Acid Crudes**. Laramie: Gulf Professional Publishing, 2014. 19p.
15. VAZ, B.G. **Petroleômica por FT-ICR MS: Desvendando a composição de polares do petróleo e derivados**. Tese (Doutorado Química). Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2011.
16. COLATI, K. A. P.; DALMASCHIO, G. P.; CASTRO, E. V. R.; GOMES, A. O.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Monitoring the liquid/liquid extraction of naphthenic acids in brazilian crudeoil using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry (ESI FT-ICR MS). **Fuel**, n. 108, p. 647-655, 2013.
17. 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.; FLEMING, F. P. F.; AQUIJE, G. M. F. V.; ROMÃO, W. Monitoring the degradation and the corrosion of naphthenic acids by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and atomic force microscopy. **Fuel**, n. 126, p. 85-5, 2014.
18. DALMASCHIO, G. P.; MALACARNE, M. M.; ALMEIDA, V. M. D. L.; PEREIRA, T. M. C.; GOMES, A. O.; CASTRO, E. V. R.; GRECO, S. J.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Characterization of polar compounds in a true boiling point distillation system using electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. **Fuel**, n. 115, p. 190-202, 2014.
19. TERRA, L. A.; FILGUEIRAS, P. R.; TOSE, L. V.; ROMÃO, W.; SOUZ, D. D.; CASTRO, E. V. R.; OLIVEIRA, M. S. L.; DIAS, J. C. M.; POPPI, R. Petroleomics by electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry coupled to partial least squares with variable selection methods: prediction of the total acid number of crude oils. **Analyst**, n. 139, p. 4908-4916, 2014.
20. FAFET, A.; KERGALL, F.; SILVA, M.; BEHAR, F. Characterization of acidic compounds in biodegraded oils. **Organic Geochemistry**, n. 38, p. 1235-1242, 2008.
21. SAAB, J.; MOKBEL, A. C. RAZZOUK, N. A.; ZYDOWICZ, N.; JOSE, J. Quantitative extraction produce of naphthenic acids contained in crude oils. Charecterization with different spectroscopic methods. **Energy Fuels**, n. 19, p. 525-531, 2005.

22. DIAS, H. P. **Estudos da corrosão natftênica por espectrometria de massa de altíssima resolução e exatidão (ESI-FT-ICR MS) e microscopia de força atômica**. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.
23. REBAK, R. B. Sulfidic corrosion in refineries – a review. **Corros Rev**, n. 29, p. 123-133.
24. LAREDO, G. C.; LÓPEZ, C. R.; ALVAREZ, R. E.; CANO, J. L. Naphthenic acids, total acid number and sulfur content profile characterization in Isthmus and Maya crude oils. **Fuel**, n. 83, p.1689-1895, 2004.
25. SLAVCHEVA, E.; SHONE, B.; TURNBULL, A. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining. **British Corrosion Journal**, v. 34, n. 2, p. 125-131, 1999.
26. ROWLAND, S. M.; ROBBINS, W. K.; CORILO, Y. E.; MARSHALL, A. G. RODGERS, R. P. Solid-Phase Extraction Fractionation To Extend the Characterization of naphthenic acids in crude oil by electrospray ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry. **Energy Fuels**, p. 28, n. 5043-5048, 2014.
27. SMITH, D. F.; RODGERS, R. P.; RAHIMI, P.; TECLEMARIAM, A.; MARSHALL, A. Effect of Thermal Treatment on Acidic Organic Species from Athabasca Bitumen Heavy Vacuum Gas Oil, Analyzed by Negative-Ion Electrospray Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance (FT-ICR) Mass Spectrometry. **Energy Fuels**, n. 23, p. 314-319, 2009.
28. DIAS, H. P.; DIXINI, P. V.; ALMEIDA, L. C. P.; VANINI, G. CASTRO, E. V. R.; AQUIJE, G. M. F. V.; GOMES, A. O.; MOURA, R. R.; LACERDA JR, V.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. Evidencing the crude oil corrosion by Raman spectroscopy, atomic force microscopy and electrospray ionization FT-ICR mass spectrometry. **Fuel**, n. 139, p. 328-336, 2015b.
29. YANG, B.; XU, C.; ZHAO, S.; HSU, C. S.; CHUNG, K . H; SHI, Q. Thermal transformation of acid compounds in high TAN crude oil. **Science China Chemistry**, v. 56, n. 7, p. 848-855, 2013.
30. TOZZI, F. C.; SAD, C. M. S.; BASSANE, J. F. P.; SANTOS, F. D.; SILVA, M.; FILGUEIRAS, P. R.; DIAS, H, P. D.; ROMÃO, W. CASTRO, E. V. R.; LACERDA JR.; V. Improving the physicochemical properties of Brazilian onshore and offshore crude oils using the production of blends. **Fuel**, n. 159, p. 607-613, 2015.

31. FU, X.; DAI, Z.; TIAN, S.; LONG, J.; HOU, S.; WANG, X. Catalytic Decarboxylation of petroleum acids from high acid crude oils over solid acid catalysts. **Energy Fuels**, n. 22, p. 1923-1929, 2008.
32. SHUKRI, N. M.; BAKAR, W. A. W. A.; JAAFAR, J.; MAJID, Z. A. Removal of naphthenic acids from high acidity Korean crude oil utilizing catalytic deacidification method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, n. 28, p. 110-116, 2015.
33. DIAS, H. P.; GONÇALVES, G. R.; FREITAS, J. C. C.; GOMES, A. O.; CASTRO, E. V. R.; VAZ, B. G.; AQUIJE, G. M. F. V.; ROMÃO, W. Catalytic decarboxylation of naphthenic acids in crude oils. **Fuel**, n. 158, p. 113-121, 2015a.
34. NIASAR, H. S.; LI, HANNING, L.; KASANNENI, T. V. R.; RAY, M. B.; XU, C. Surface amination of activated carbon and petroleum coke for the removal of naphthenic acids and treatment of oil sands process-affected water (OSPW). **Chemical Engineering Journal**, n. 293, p. 189-199, 2016.
35. ANDERSON, K.; GOODRICH, P.; HARDACRE, C.; HUSSAIN, D. W.; WASSELL, R. D. Removal of naphthenic acids from crude oil using amino acid ionic liquids. **Fuel**, n. 108, p. 715-722, 2013a.
36. ANDERSON, K.; ATKINS, M. P.; GOODRICH, P.; HADACRE, C.; HUSSAIN, A. S.; PILUS, R.; ROONEY, D. W. Naphthenic acid extraction and speciation from Doba crude oil using carbonate-based ionic liquids. **Fuel**, n. 146, p. 60-68, 2015b.
37. SHAH, S. N.; CHELLAPPAN, L. K.; GONFA, G.; MUTALIB, M. I. A.; PILUS, R. B. M.; BUSTAM, M. A. Extration of naphthenic acid from highly acid oil using phenolate base ionic liquids. **Chemical Engineering Journal**, n. 284, p. 487-493, 2016.
38. GRUBER, L. D. A.; DAMASCENO, F. C.; CAMARÃO, E. B.; JACQUESI, R. A.; GELLER, A. M.; CAMPOS, M. C. V. Ácidos naftênicos no petróleo. **Química nova**, v. 35, n. 7, p. 1423-1433, 2012.
39. DAMASCENO, F. C.; GRUBER, L. D. A.; GELLER, A. M.; CAMPOS, M. C. V.; GOMES, A. O.; GUIMARÃES, R. C. L.; PÉRES, V. F.; JACQUES, R. A.; CAMARÃO, E. B. Characterization of naphthenic acids using mass spectroscopy and chromatographic techniques: study of technical mixtures. **Analytical Methods**, n. 6, p. 807-816, 2014.
40. POVEDA, J. C.; MOLINA, D. R.; J. PETROL. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, n. 84-85, p. 1-7, 2012.

41. MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. **Petroleomics: the next grand challenge for chemical analysis.** *Accounts of chemical research*, v. 37, n. 1, p. 53-59, 2004.
42. 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*, n. 27, p. 1873 – 1880, 2013.
43. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; ENGEL, R. G. **Química orgânica experimental: técnicas de escala pequena.** 2 Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 769, 770, 779, 780 p.
44. SKOOG, D. A.; HOOLER, F. G.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental.** 6. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1056 p.
45. OLIVEIRA, E. C. SILVA. **Estudo de agregação em asfaltenos por ressonância magnética nuclear de alto campo** Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.
46. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação Espectrométrica de Compostos.** 7. Ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2007. 1-13, 123-125 p.
47. MAZZOLA, A. A. **Ressonância magnética: princípios de formação da imagem e aplicações em imagem funcional.** *Revista brasileira de física médica*, n. 3, p. 117-129, 2009.
48. VOGEL, A. *et al.* **Análise Química Quantitativa.** 6 Ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2002. 317-320p.
49. BURROWS, A. E. A. **Química: introdução à química inorgânica, orgânica e físico-química.** Rio de Janeiro: LTC, v. 2, 2012. 194p.
50. VOLLHARDT, P.; SCHORE, N. **Química orgânica, estrutura e função.** 6 Ed. Ed. Porto Alegre: Bookman, 2013. 390-390p.
51. SOLOMONS, W. G. FRYHLE, C. B. **Química orgânica.** v. 1. 10 Ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos, 2015. 390-391 p.
52. WATSON, J. T.; SPARKMAN, O. D. **Introduction to mass spectrometry: instrumentation, applications and strategies for data interpretation.** 4 Ed. New York: Wiley, 2007. 3p.
53. HOFFMAN, E.; STROOBANT, V. **Mass spectrometry: principles and applications.** 3 Ed. New York: Wiley, 2007. 157-158p.

54. ROMÃO, W. **Novas aplicações da espectrometria de massas em química forense**. Tese (Doutorado em química), Departamento de Química Orgânica, Unicamp, Campinas, 2010.
55. COLATI, K. A. P. **Extração e caracterização de ácidos naftênicos por espectrometria de massas de altíssima resolução e exatidão (ESI-FT-ICR MS)**. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.
56. 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. **Química nova**, v. 29, n. 2, p. 287-292, 2006.
57. ROMÃO, W.; VAZ, G.B.; MORAES, L.A.B.; **Fundamentos e aplicações da espectrometria de massas**.
58. HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 8 Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015. 538p.
59. SMITH, R. M. **Understanding mass spectra: a basic approach**. 2 Ed. John Wiley and Sons, 2004. 4p
60. BARROW, M. O. Research in mass spectrometry. Disponível em: <<http://homepages.warwick.ac.uk/staff/M.P.Barrow/petroleum.html>> Acesso em: 04 Maio 2016.
61. PEREIRA, T. M. C. **Aplicações da espectrometria de massas de ressonância de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS) em petroleômica**. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.
62. Esquema da partícula carregada em um campo magnético. Disponível em: <<http://www.pstcc.edu/nbs/WebPhysics/Chapter21.htm>> Acesso em: 04 Maio 2016.
63. CHO, Y. AHMED; ISLAM, A.; KIM, S. Developments in FT-ICR MS instrumentation, ionization techniques, and data interpretation methods for petroleomics. **Mass spectrometry reviews**, n.34, p. 248-263, 2015.
64. BARROW, M.; HEADLEY, J. V.; PERU, K. M.; DERRICK, P. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry of principal components ion oil sands naphthenic acids. **Journal of chromatography**, n. 1058, p.51-51, 2004.

65. Esquema da frequência de ressonância ciclotrônica de íons com m/z diferentes. Disponível em: <http://panomics.pnnl.gov/training/tutorials/ft_ocr_tutorial.stm> Acesso em: 04 Maio 2016.
66. PEREIRA, T. M. C. **Aplicações da espectrometria de massas de ressonância de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS) em petroleômica**. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2013.
67. MICHALSKI, A. **Overcoming challenges of shotgun proteomics**. Tese (Doutorado em Química). Tese (Doutorado). Faculdade de Química e Farmácia. Universidade Ludwig Maximilian, Munique, 2012
68. BARROW, M. P.; BURKITT, W. I. DERRICK, P. J. Principles of Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry and its application in structural biology. **Analyst**, n. 130, p.18-28, 2005.
69. High-Resolution Mass Spectrometry Studies of Heterogeneous Catalytic Reactions . Disponível em: <<http://what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/high-resolution-mass-spectrometry-studies-of-heterogeneous-catalytic-reactions-part-1-nanotechnology/>> Acesso em: 04 Maio 2016.
70. ISLAM A.; CHO, Y.; AHMED, A.; KIM, S. Data interpretation methods for petroleomics. **Mass Spectrometry Letters**, v. 3, n. 3, p.63-67, 2012.
71. YÉPEZ, O. Influence of different sulfur compounds on corrosion due to naphthenic acid. **Fuel**, n. 84, p. 97–104, 2005.
72. ASTM International. ASTM D4377. **Standard Test Method for Karl Fischer in Crude Oil**. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2006.
73. International Organization for Standardization (ISO). ISO 12185:1996. **Crude Petroleum and Petroleum Products—Determination of Density—oscillating U-tube Method**. ISO: Geneva, Switzerland, 1996.
74. ASTM International. ASTM D5853. **Standard Test Method for Pour Point of Crude Oils**. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2011.
75. MORIGAKI, M. K.; CHIMIN, R.Q.F.; SAD, C.M.S; FILGUEIRAS, P.R.; CASTRO, E.V.R.; DIAS, J.C.M. Salinity of crude oil: optimization of methodology and new method for extraction of salt in petroleum. **Química Nova**, n. 33, p. 607–12, 2010.
76. ASTM International. ASTM D6470. **Standard Test Method for salt in crude oils (Potentiometric Method)**. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2004.

77. ASTM International. ASTM D664. **Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration**. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2011.
78. ASTM International. ASTM D4294. **Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry**. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2010.
79. ASTM International. ASTM D7042. **Standard Test Method for Dynamic Viscosity and Density of Liquids by Stabinger Viscometer (and the Calculation of Kinematic Viscosity)**. ASTM International: West Conshohocken, PA, 2012.
80. DIAS, J. C. M.; AGUIAR, P. F.; SANTOS, M. F. P. Critério estatístico de aceitação da curva de viscosidade e temperatura de petróleos. In: SEMINÁRIO DE QUÍMICA. 8; Rio de Janeiro: Petrobras, 2004.
81. UOP, Inc. Method 163. **Hydrogen Sulfide and Mercaptan Sulfur in Liquid Hydrocarbons by potentiometric titration**. UOP, Inc: West Conshohocken, PA, 2010.
82. ASTM International. ASTM Standard D 7169-11. **Standard Test Method for Boiling Point Distribution of Samples with Residues Such as Crude Oils and Atmospheric and Vacuum Residues by High Temperature Gas Chromatography**. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2014.
83. SAD, C. M. S.; LACERDA JR., V.; FILGUEIRAS, P.R.; RIGONI, V.S.; BASSANE, J.F.P.; CASTRO, E.V.R. Limitations of the pour point measurement and the influence of the oil composition on its detection using principal component analysis. **Energy Fuel**, n. 28, p.1686–1691, 2014.
84. RIAZI, M. R. **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**. 1. ed. Philadelphia: ASTM International, 2005.
85. MAROTTA, E.; AQUINO NETO, R.; AZEVEDO, D. A. Separação e determinação quantitativa dos alcanos lineares e dos cíclicos/ ramificados em petróleos brasileiros por aduto de ureia e cromatografia gasosa: um estudo de caso revisitado. **Química Nova**, v. 37, n. 10, p. 1692-1698, 2014
86. PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução a espectroscopia**. 4 ed. São Paulo: Cengage Learnig, 2010, 197 – 201 p.
87. HASAN, M. U.; ALI, M. F.; BUKHARI, A. Structural characterization of Saudi Arabian heavy crude oil by NMR spectroscopy. **Fuel**, n. 62, p. 518 – 523, 1983.

88. CORTI, M. M. **Comparação de ácidos naftênicos por ressonância magnética nuclear e outras técnicas analíticas**. Dissertação (Mestrado em Química). Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2016.
89. VASCONCELOS, G. A.; PEREIRA, R. C. L.; SANTOS, A. F.; CARVALHO, V. V.; TOSE, L. V.; ROMÃO, W.; VAZ, B. G. Extra Extraction and Fractionation of Basic Nitrogen Compounds in Vacuum Residue by SPE and Characterization by Ultra-High Resolution Mass Spectrometry (UHR-MS). Int. **International Journal of Mass Spectrometry**, 2016.
90. FLEGO, C.; GALASSO L.; MONTANARIA, GENNARO, M. E. Evolution of Naphthenic acids during the corrosion process. **Energy Fuels**, n.28, p.1701-1708, 2013.