



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Petroleômica por Espectrometria de Massas Orbitrap: Um Enfoque em Geoquímica

Taynara Rodrigues Covas

Orientador: Prof. Dr. Boniek Gontijo Vaz

Goiânia
2019

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS
DE TESES E
DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: ☒ **Dissertação** ☐ **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Nome completo do autor: Taynara Rodrigues Covas

Título do trabalho: Petroleômica por Espectrometria de massas Orbitrap: Um Enfoque em Geoquímica.

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento ☒ **SIM** ☐ **NÃO**¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Taynara Rodrigues Covas
Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo:

Bencek Santiago Vaz
Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 25 / 03 / 19

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente
- Submissão de artigo em revista científica
- Publicação como capítulo de livro
- Publicação da dissertação/tese em livro

²A assinatura deve ser escaneada.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Petroleômica por Espectrometria de massas Orbitrap: Um Enfoque em Geoquímica

Taynara Rodrigues Covas

Dissertação apresentada ao Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Boniek Gontijo Vaz

Goiânia

2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Rodrigues Covas, Taynara

Petroleômica por Espectrometria de Massas Orbitrap: Um Enfoque
em Geoquímica [manuscrito] / Taynara Rodrigues Covas. - 2019.
xvii, 68 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Boniek Gontijo Vaz.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Instituto
de Química (IQ), Programa de Pós-Graduação em Química, Goiânia, 2019.
Bibliografia. Anexos.

Inclui abreviaturas, símbolos, gráfico, tabelas, lista de figuras, lista
de tabelas.

1. Orbitrap. 2. FT-ICR . 3. Petroleômica. 4. Geoquímica. I. Gontijo
Vaz, Boniek, orient. II. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE QUÍMICA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ-IQ)

Ata da defesa de Dissertação de Mestrado de Taynara Rodrigues Covas, aluna regularmente matriculada no Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás, para a obtenção do título de Mestre em Química.

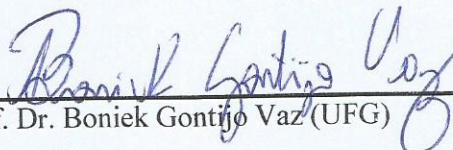
Aos dias 11 (onze) de fevereiro do ano de 2019 (dois mil e dezenove), com início às 09:00 hrs no Instituto de Química da UFG, reuniu-se a Banca Examinadora designada pela Coordenadoria do Programa de Pós-Graduação em Química da UFG, composta pelos seguintes doutores: Boniek Gontijo Vaz (UFG), Andréa Rodrigues Chaves (UFG) e Lucília Kato (UFG), sob a presidência do primeiro, para julgar a dissertação de Taynara Rodrigues Covas intitulada: "Petroleômica por espectrometria de massas Orbitrap: um enfoque em geoquímica". O presidente da Banca Examinadora abriu a sessão prestando esclarecimentos sobre os trâmites da avaliação e, em seguida, passou a palavra à candidata para que a mesma fizesse uma exposição do seu trabalho. Terminada a exposição, a candidata foi arguida pelos membros da Banca Examinadora e, após as arguições, foi determinado um intervalo de tempo para que a banca, em sessão fechada, procedesse ao julgamento do trabalho. O resultado do julgamento foi o seguinte:

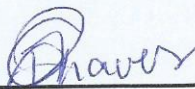
Prof. Dr. Boniek Gontijo Vaz: Aprovada

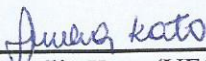
Prof. Dra. Andréa Rodrigues Chaves: Aprovada

Prof. Dra. Lucília Kato: Aprovada

A seguir, na presença do público e da candidata, o presidente da Banca Examinadora declarou que Taynara Rodrigues Covas, candidata ao título de Mestre em Química foi: Aprovada (); Reprovada (). Este resultado deverá ser homologado pela Coordenadoria de Pós-Graduação do Programa de Pós-Graduação em Química do IQ/UFG. Nada mais havendo a tratar, o senhor presidente cumprimentou a candidata e encerrou os trabalhos. E para constar, eu, Themerson Blenner Cavalcante Souza, lavrei a presente ata que segue assinada pelos membros da banca examinadora. Goiânia, 11 de fevereiro de 2019.


Prof. Dr. Boniek Gontijo Vaz (UFG)


Prof. Dra. Andréa Rodrigues Chaves (UFG)


Prof. Dra. Lucília Kato (UFG)



Aos meus pais, Claudia e Wilton. Aos meus avós, Izabel e João. A todos os meus amigos que me acompanharam nessa jornada.



AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Claudia de Azevedo Covas Rodrigues e Wilton Fernando Rodrigues da Silva, que sempre estiveram ao meu lado. Por todo apoio e carinho. Pela paciência e compreensão nos meus momentos mais difíceis, e por toda confiança depositada.

À minha irmã, Thâmara Rodrigues Covas, que sempre me apoiou e incentivou a continuar estudando. Além de sempre me ajudar a superar minhas dificuldades.

Ao meu orientador, Professor Dr. Boniek Gontijo Vaz, agradeço por ajudar nas minhas maiores dificuldades e pela paciência. Por sempre incentivar a me desenvolver na minha formação. Por aceitar me orientar. Muitíssimo obrigada.

Ao meu avô, João Rodrigues da Silva Filho, que sempre dizia que não teria a oportunidade de ver seus netos formados e agora além de ver a maioria formados está tendo a oportunidade de ver sua primeira neta mestra. Por todo apoio e carinho dedicados a mim.

A todos os meus colegas do laboratório por todas as horas de descontração. Por dar opinião e acrescentar ainda mais no meu aprendizado nessa jornada.

À minha amiga, Lilian Valadares Tose, que mesmo por ter chegado ao final dessa etapa me ajudou muito e sempre acreditou em mim. Por sempre me incentivar e estar ao meu lado. Por me incentivar a correr atrás dos meus objetivos. Você é mais do que uma amiga para mim, você se tornou minha irmã, que o destino me deu.

Às professoras Andréa Rodrigues Chaves e Lucília Kato por todas as contribuições neste trabalho.

A todos que direta e indiretamente contribuíram para minha formação e conclusão deste trabalho.

À Petrobras pelo auxílio financeiro concedido e por cederem as amostras para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO	
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS	xiv
LISTA DE ABREVIATURAS	xv
RESUMO.....	xvi
ABSTRACT	xvii
1. INTRODUÇÃO	19
1.1. Petróleo	19
1.2. Petroleômica.....	23
1.3. Espectrometria de Massas	26
1.3.1. Espectrometria de massas de ressonância ciclôtrônica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR MS)	27
1.3.2. Espectrometria de massas Orbitrap.....	28
1.4. Cromatografia líquida de media pressão (MPLC).....	31
1.5. Geoquímica.....	32
2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS.....	34
2.1. Objetivo Geral.....	34
2.2. Objetivos Específicos	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1. Matérias, reagentes e padrões	36
3.2. Fracionamento por MPLC.....	36
3.3. Preparo das amostras para análises por ESI (±) FT-ICR MS	37
3.4. Preparo das amostras para análises por ESI (±) Orbitrap Q-Exactive... ..	37
3.5. Processamento de tratamento de dados	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	40
4.1. Análise de óleos e suas frações pela tecnologia Orbitrap Q-Exactive.. ..	40
4.2. Comparação do Orbitrap Q-Exactive com o FT-ICR MS frente à análise de óleos fracionados por MPLC	47
4.3. Correlação dos Dados de Espectrometria de Massas de Ultra-Alta Resolução com Parâmetros Geoquímicos	52
5. CONCLUSÕES	59
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62

ANEXOS	67
--------------	----

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Composição química elementar do petróleo. 19
- Figura 2.** Composição química do petróleo expressa em termo de proporção de hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos. 20
- Figura 3.** Esquema representativo da interrelação dos tipos de hidrocarbonetos presente no petróleo. 21
- Figura 4.** Exemplos de moléculas dos cinco grandes grupos dos compostos contendo enxofre. 22
- Figura 5.** Algumas moléculas exemplares dos nitrogenados básicos e não-básicos. 22
- Figura 6.** Exemplos dos principais compostos oxigenados presentes no petróleo. 23
- Figura 7.** Expansão na escala de massa ($m/z \sim 588$) do espectro de massa ESI FT-ICR do petróleo bruto da América do Sul. À direita, exibindo uma resolução de linha de base de 12 picos. Os dois picos numerados 10 e 11 denotam uma divisão em massa isobárica comumente encontrada (C_3 vs. SH_4 , 0,0034 Da) importante para aplicações na petroleômica. As composições elementares são marcadas de acordo com o seu conteúdo de heteroátomo (por exemplo, NS, NOS) e equivalência de ligação dupla (adaptado de Rodgers: Marshall, 2007). 24
- Figura 8.** Três gráficos sucessivos de informação de composição proporcionados pela análise de massa de um espectro de massa ESI FT-ICR de íon negativo do petróleo bruto sul-americano. Primeiro, o conteúdo de classe ou heteroátomo pode ser determinado para cada espécie identificada no espectro de massa. Para cada classe, a distribuição DBE correspondente (tipo) também pode ser determinada. Finalmente, para cada tipo de uma determinada DBE, a distribuição do número de carbono fornece uma medida da extensão da substituição de alquila (adaptado de Rodgers: Marshall, 2007). 25

Figura 9. Esquema dos componentes de um espectrômetro de massas.	26
Figura 10. Representação esquemática de uma cela de FT-ICR MS e do movimento ciclotrônico do íon e da excitação dos íons através do campo elétrico (Adaptado de SCHMID et al. 2000).	28
Figura 11. Ilustração do analisador Orbitrap.	29
Figura 12. Gráficos comparativo do Orbitrap e FT-ICR referente a distribuição de classes e grau deficiência de hidrogênio (DBE) do artigo de Pomerantz et al. (2011)	30
Figura 13. Configuração típica de um sistema de MPLC.	32
Figura 14. Cromatógrafo líquido de média pressão Margot Kohnen-Willsch, o MPLC.	36
Figura 15. Esquema das seis frações obtidas por MPLC para cada óleo.	37
Figura 16. Espectros de ESI ($\pm$) Orbitrap Q-Exactive do óleo A e suas frações. Além de conter o valor da massa média (M_w), o número de picos detectados (P) e o número de picos que foram atribuídos com fórmulas moleculares com o processamento (PA).	40
Figura 17. Espectros de ESI ($\pm$) Orbitrap Q-Exactive do óleo C e suas frações. Além de conter o valor da massa média (M_w), o número de picos detectados (P) e o número de picos que foram atribuídos com fórmulas moleculares com o processamento (PA).	41
Figura 18. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes do óleo bruto A obtidas a partir da análise do Orbitrap Q-Exactive.	42
Figura 19. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo A obtidas a partir da análise do Orbitrap Q-Exactive.	43

Figura 20. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações ácidas (AC) e básicas (BAS) do óleo A obtidas a partir da análise do Orbitrap Q-Exactive. 44

Figura 21. Possíveis fórmulas estruturais para compostos das classes NO, NO₂, NO₃ e NO₄ que possui sítios básicos e sítios ácidos. 44

Figura 22. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes do óleo bruto A obtidas a partir da análise do Orbitrap Q-Exactive. 45

Figura 23. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo C obtidas a partir da análise do Orbitrap Q-Exactive. 46

Figura 24. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações ácidas (AC) e básicas (BAS) do óleo C obtidas a partir da análise do Orbitrap Q-Exactive. 47

Figura 25. Espectros de ESI, (a) no modo negativo e (b) no modo positivo, por FT-ICR MS e Orbitrap Q-Exactive das frações do óleo A. 48

Figura 26. Expansão do espectro de ESI (-) na região de m/z 401 adquirido no FT-ICR MS e Orbitrap Q-Exactive da fração NSO BPOL do óleo A. 49

Figura 27. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo A obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 50

Figura 28. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo A obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 51

Figura 29. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo A obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 51

Figura 30. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo A obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. *N/A significa que por causa de interferentes não foi possível processar o espectro. 52

Figura 31. Gráficos de DBE *versus* número de carbono da classe O2 das frações ALTPOL dos óleos obtidas pela análise ESI (-) Orbitrap Q-Exactive. 53

Figura 32. Aromaticidade (%) relacionada as alterações da razão H/C para as frações de alta-polaridade na classe O2 obtidas a partir da análise de ESI (-) realizada no Orbitrap Q-Exactive (a); FT-ICR MS (b). 54

Figura 33. Diagrama ternário para as classes elementares (Nx, OX e NyOx) mais abundantes nas frações de alta-polaridade atribuídas aos resultados por ESI(-) a partir do Orbitrap Q-Exactive (a); FT-ICR MS (b). 55

Figura 34. Diagrama ternário para os DBE 5; 7 e 14 para as frações ALTPOL na classe O2 obtidas a partir da análise de ESI (-) realizada no Orbitrap Q-Exactive (a); FT-ICR MS (b). 56

Figura 35. Correlação da maturidade termal (TS/(TS+TM)) com a razão DBE para as frações de alta-polaridade na classe O2 obtidas a partir da análise de ESI(-) realizada no Orbitrap Q-Exactive (a); FT-ICR MS (b). 57

Figura 36. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes dos óleos brutos B, D, E e F obtidas a partir da análise do Orbitrap Q-Exactive. 67

Figura 37. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes do óleo bruto G obtidas a partir da análise do Orbitrap Q-Exactive. 67

Figura 38. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo B obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 68

Figura 39. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo B obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-

ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. *N/A significa que por causa de interferentes não foi possível processar o espectro. 68

Figura 40. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo B obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 69

Figura 41. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo B obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 69

Figura 42. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo C obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 70

Figura 43. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo C obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. *N/A significa que por causa de interferentes não foi possível processar o espectro. 70

Figura 44. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo C obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 71

Figura 45. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo C obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 71

Figura 46. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo D obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 72

Figura 47. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo D obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. *N/A significa que por causa de interferentes não foi possível processar o espectro. 72

Figura 48. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo D obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. *N/A significa que por causa de interferentes não foi possível processar o espectro. 73

Figura 49. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo D obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 73

Figura 50. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo E obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 74

Figura 51. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo E obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. *N/A significa que por causa de interferentes não foi possível processar o espectro. 74

Figura 52. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo E obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 75

Figura 53. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo E obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 75

Figura 54. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo F obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 76

Figura 55. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo F obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. *N/A significa que por causa de interferentes não foi possível processar o espectro. 76

Figura 56. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo F obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 77

Figura 57. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo F obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 77

Figura 58. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo G obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 78

Figura 59. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo G obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 78

Figura 60. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo G obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 79

Figura 61. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo G obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. 79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados da caracterização clássica (como origem, porcentagem de saturados, aromáticos e polares) de cada óleo.....	53
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS

APCI – *atmospheric pressure chemical ionization* (Ionização química à pressão atmosférica)

APPI – *atmospheric pressure photoionization* (fotoionização à pressão atmosférica)

DBE – *Double bond equivalent* (grau de insaturação da molécula)

ESI – *Electrospray ionization* (fonte de ionização por eletrospray)

FT-ICR MS – *Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometer* (Espectrômetro de massas de ressonância ciclônica de íons com transformada de Fourier)

GC – *Gas chromatography* (cromatografia a gás)

HPLC – *high performance liquid chromatography* (Cromatografia líquida de alta eficiência)

MALDI – *atmospheric pressure matrix-assisted laser desorption/ionization* (Ionização/dessorção a laser assistida por matriz à pressão atmosférica)

MPLC – *medium pressure liquid chromatography* (Cromatografia líquida de média pressão)

MS – *Mass Spectrometry* (Espectrometria de massas)

m/z – *Mass-Charge-Ratio* (Razão massa-carga)

NSO AC – Compostos polares ácidos

NSO ALTPOL – Compostos polares de alta polaridade

NSO BAS – Compostos polares básicos

NSO BPOL – Compostos polares de baixa polaridade

NSO INTPOL – Compostos polares de polaridade intermediária

NSO MPOL – Compostos polares de média polaridade

UHR-MS – *Ultra high resolution mass spectrometry* (Espectrometria de massas de ultra alta resolução)

RESUMO

A espectrometria de massas de ultra alta resolução (UHR-MS) destaca-se como método capaz de determinar a composição de matrizes complexas, especialmente dos compostos polares em amostras de petróleo assim como suas frações. O Orbitrap surge como uma nova tecnologia na UHR-MS e destaca-se como inovadora, principalmente devido a viabilidade econômica visto que utiliza um campo elétrico ao invés de um campo magnético (que necessita de um alto consumo de nitrogênio e hélio para resfriar o magneto). Uma das limitações do Orbitrap é seu poder de resolução para matrizes complexas, que é inferior ao do FT-ICR MS. Contudo, estudos recentes mostram que o Orbitrap pode ser empregado, em algumas situações, na petroleômica. Este trabalho tem como objetivo, avaliar a performance do sistema Orbitrap Q-Exactive na análise de óleos brutos e suas frações obtidas por MPLC, no que tange o número e perfil de componentes identificados. Além disso, verificar se as informações obtidas pelo Orbitrap Q-Exactive podem resolver questões geoquímicas e se levarão as mesmas conclusões obtidas pelas análises no FT-ICR MS. Os dados obtidos neste trabalho sugerem que é possível prever tendências e avaliar parâmetros geoquímicos para diferentes óleos fracionados, e assim comparar os dados por FT-ICR MS. Desse modo, o uso do Orbitrap mostrou-se viável para solucionar questões geoquímicas via UHR-MS.

ABSTRACT

Ultra-high-resolution mass spectrometry (UHR-MS) stands out as a method capable of determining the composition of complex matrices, especially polar compounds in petroleum samples as well as their fractions. Orbitrap emerges as a new technology in the UHR-MS and stands out as innovative, mainly due to the economic viability since it uses an electric field instead of a magnetic field (that requires a high consumption of nitrogen and helium to cool the magnet). One of the limitations of Orbitrap is its resolving power for complex matrices, which is lower than FT-ICR MS. However, recent studies show that Orbitrap can be used, in some situations, in petroleomics. This study aims to evaluate the performance of the Orbitrap Q-Exactive system in the analysis of crude oils and their fractions obtained by MPLC, regarding the number and profile of identified components. In addition, to verify if the information obtained by Orbitrap Q-Exactive can resolve geochemical issues and will carry on the same conclusions obtained by the analyzes in the FT-ICR MS. The data obtained in this study suggest that it is possible to predict trends and evaluate geochemical parameters for different fractionated oils, and thus compare the data by FT-ICR MS. Thus, the use of Orbitrap was shown to be feasible to solve geochemical issues via UHR-MS.

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1. Petróleo

O petróleo, ou óleo cru, é relatado como a mistura mais complexa da natureza, contendo milhares de compostos distintos [5,12,22]. Em termos elementares, o petróleo é composto essencialmente por carbono (83 a 87%) e hidrogênio (10 a 14%). Além de, enxofre (0,05 a 6%), oxigênio (até 0,05 a 1,5%), nitrogênio (0,1 a 2%) e traços de outros elementos (por exemplo: níquel, vanádio, entre outros) [26], como é ilustrado na figura 1.

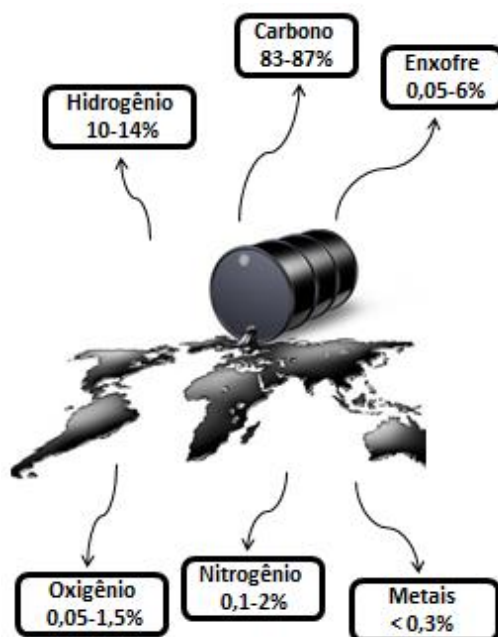


Figura 1. Composição química elementar do petróleo.

Além de classificar em termos elementares, os compostos no petróleo, também, podem ser classificados em termo de proporção de classes de hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos, ilustrado na figura 2. Visto que, os hidrocarbonetos são constituídos pelas parafinas, naftênicos e aromáticos, e os não-hidrocarbonetos são representados pelos compostos polares, resinas e asfaltenos [7].

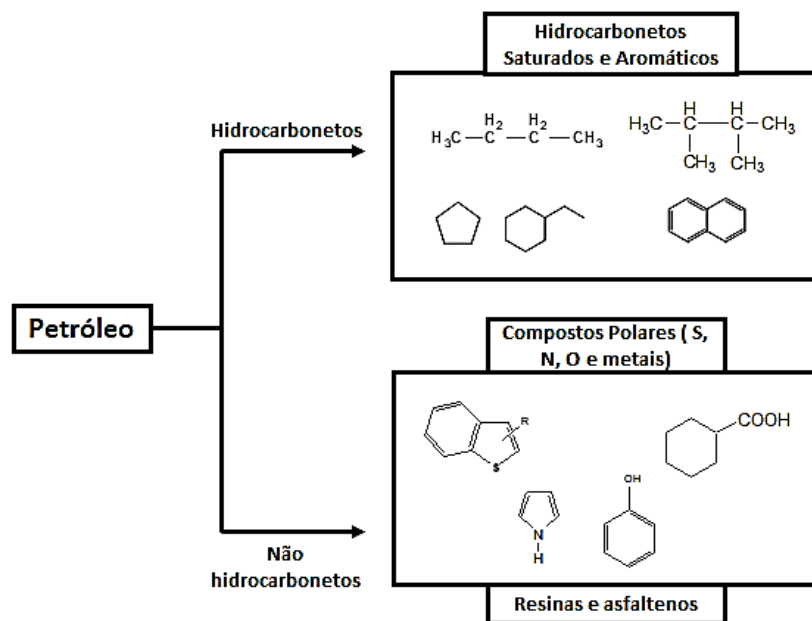


Figura 2. Composição química do petróleo expressa em termo de proporção de hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos.

A figura 3 ilustra estruturas moleculares gerais de hidrocarbonetos, que são constituídos, exclusivamente, por carbono e hidrogênio. As parafinas são hidrocarbonetos saturados com fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. No qual, apresentam desde compostos simples, com poucos números de carbono, a moléculas complexas, com até 70 átomos de carbono, ligados somente por ligações simples com cadeias lineares (n-parafinas) ou ramificadas (iso-parafinas). A proporção exata dos compostos parafínicos na composição do petróleo varia de acordo com a origem, evolução térmica e alterações secundárias do petróleo. Além, de sua proporção no petróleo, normalmente, diminui com o aumento da massa molecular [28].

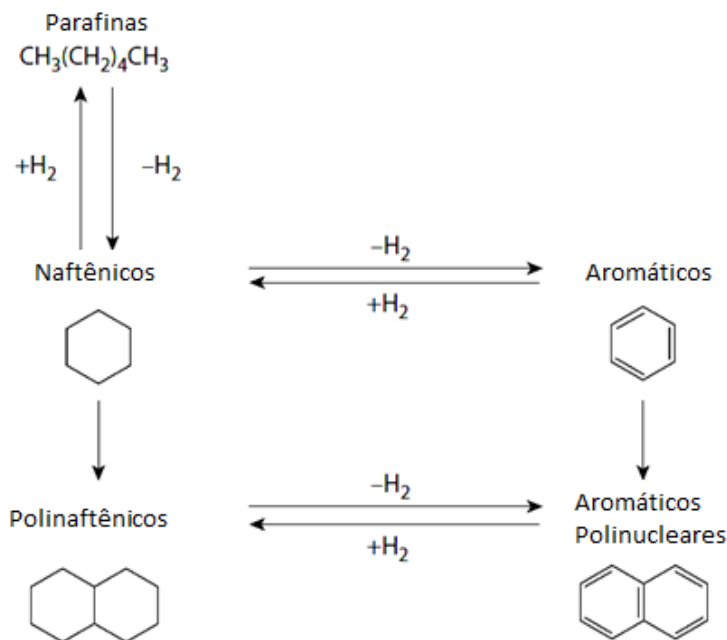


Figura 3. Esquema representativo da interrelação dos tipos de hidrocarbonetos presente no petróleo.

Os naftênicos são hidrocarbonetos saturados e cíclicos, contendo um ou mais anéis, com fórmula geral C_nH_{2n} . Normalmente, os naftênicos são constituídos de anéis de cinco ou seis átomos de carbono [28].

Por fim, os aromáticos são hidrocarbonetos com um ou mais anéis aromáticos, como: benzeno, fundidos ou ligados. Apresentam como fórmula geral C_nH_n . Os quais, podem estar ligados a anéis naftênicos e cadeias parafínicas. Além disso, no petróleo, a sua proporção aumenta à medida que a temperatura de ebulição da fração aumenta [28].

Os não-hidrocarbonetos são classificados em asfaltenos, resinas e compostos polares, onde são compostos que contém heteroátomos. Ou seja, são compostos que são constituídos por espécies contendo nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S) com sistemas aromáticos e naftênicos e estão majoritariamente em frações com alto ponto de ebulição, asfálticas, aromáticas e em resinas. Ou seja, estes, em geral, estão distribuídos em toda faixa de destilação do petróleo [27].

Os compostos contendo S são divididos em cinco grandes grupos: tióis, sulfetos, dissulfetos, sulfóxidos e tiofenos, como ilustra a figura 4. Em alguns casos,

os sulfurados podem conter suas estruturas combinadas com outros heteroátomos, como: oxigênio e nitrogênio. Assim, formando compostos SO, NS, NOS, entre outros.

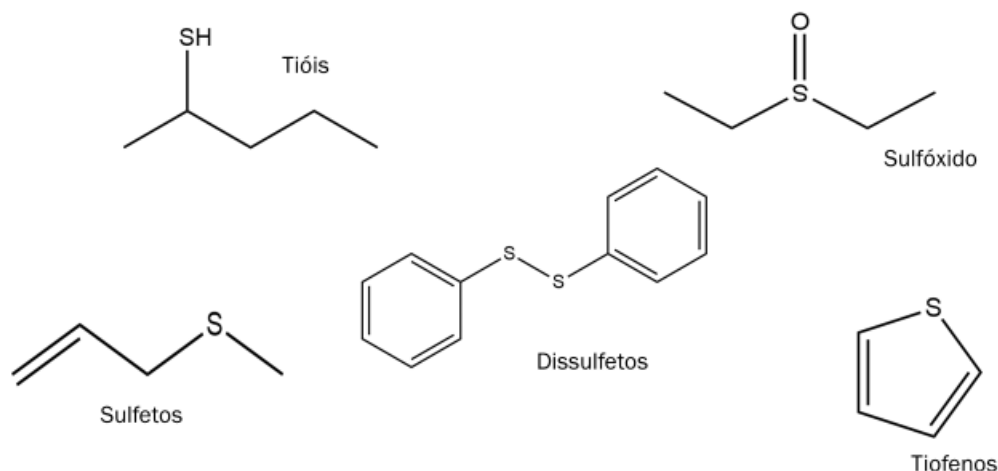


Figura 4. Exemplos de moléculas dos cinco grandes grupos dos compostos contendo enxofre.

Já os compostos nitrogenados são classificados em dois grandes grupos: básicos e não-básicos, como ilustra na figura 5. Os compostos nitrogenados básicos são representados por piridinas, alguns pirróis, azo, aminas primárias, entre outros. Já os compostos nitrogenados não-básicos são representados por indóis, carbazóis, porfirinas e pirróis.

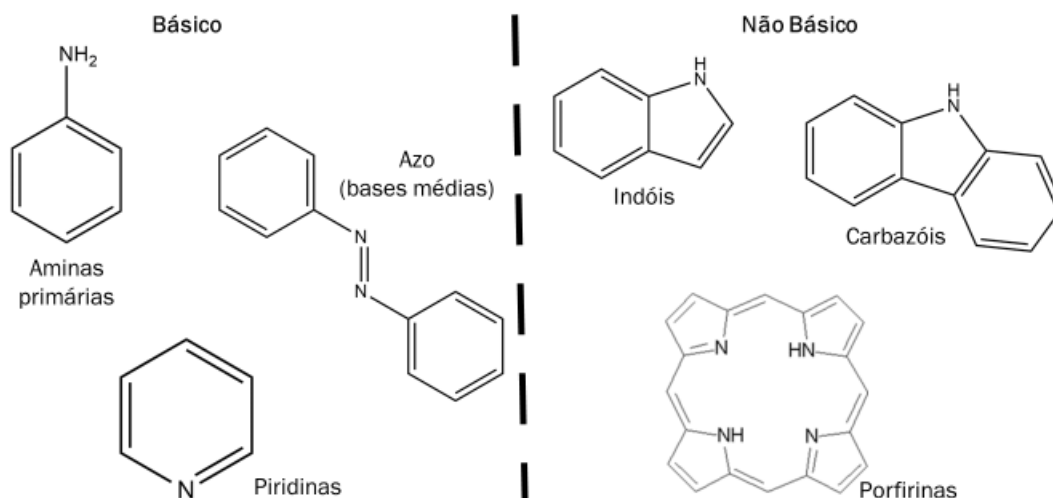


Figura 5. Algumas moléculas exemplares dos nitrogenados básicos e não-básicos.

Por fim, os compostos oxigenados ocorrem com diferentes funções orgânicas no petróleo. Sendo que as principais são os ácidos carboxílicos e fenóis, como ilustra a figura 6.

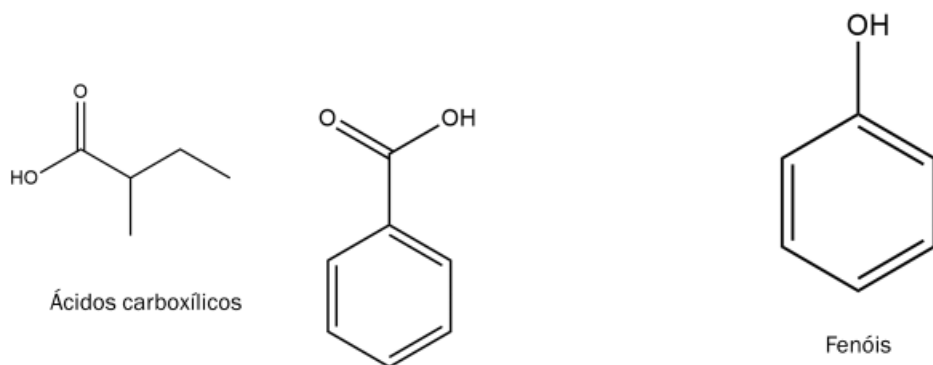


Figura 6. Exemplos dos principais compostos oxigenados presentes no petróleo.

1.2. Petroleômica

A caracterização dos componentes do petróleo é essencial, visto que, a partir desses dados é possível prever sua origem geoquímica, evolução térmica, estimar suas propriedades químicas e físicas, discriminar suas frações, ademais permitir antecipar qual método será o mais adequado no processo de refino [9]. Tradicionalmente, a caracterização do petróleo é realizada por cromatografia gasosa (GC – do inglês *gas chromatography*). Entretanto, com nesta técnica é capaz de analisar apenas os compostos voláteis e não polares, como as n-parafinas. Além disso, como a amostra de petróleo apresenta uma grande quantidade de isômeros, poderia ocorrer a co-eluição destes compostos, de tal forma que interfere diretamente na identificação das espécies [17]. Sendo assim, uma parte da composição do petróleo, por exemplo, frações pesadas e frações polares, não eram possível serem caracterizadas.

O advento e avanço da espectrometria de massas de ultra alta resolução (UHR-MS – do inglês *Ultra High Resolution Mass spectrometry*), através da espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR MS – do inglês *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometer*), permitiu a caracterização de outras frações do petróleo, como as frações pesadas e as frações polares [14]. Com isso, surge uma área da ciência

conhecida como petroleômica, que visa a caracterização abrangente dos compostos presentes no petróleo e como estes afetam sua propriedade e reatividade. O objetivo principal da petroleômica é a caracterização abrangente para prever as propriedades e o comportamento do petróleo a partir da sua composição com finalidade de resolver problemas e fornecer respostas para diversas questões em toda cadeia petrolífera, desde a exploração ao refino, além de assegurar a quantidade dos combustíveis [10,21].

A petroleômica necessita da utilização da UHR-MS, em virtude de que esses analisadores possui uma elevada resolução e exatidão de massas. De tal forma que a elevada resolução destes analisadores permite a separação de massas muito próximas, que normalmente é encontrado no petróleo. Por exemplo, a diferença de massas de 3,4 mDa entre isóbaros com diferenças na composição elementar por C3 *versus* SH4, ambos com uma massa nominal de 36. Além disso, a elevada exatidão de massas permite atribuir fórmulas moleculares para picos de razão massa / carga (m/z) com erros em ppm [20]. A elevada resolução e exatidão de massas estão ilustradas na figura 7.

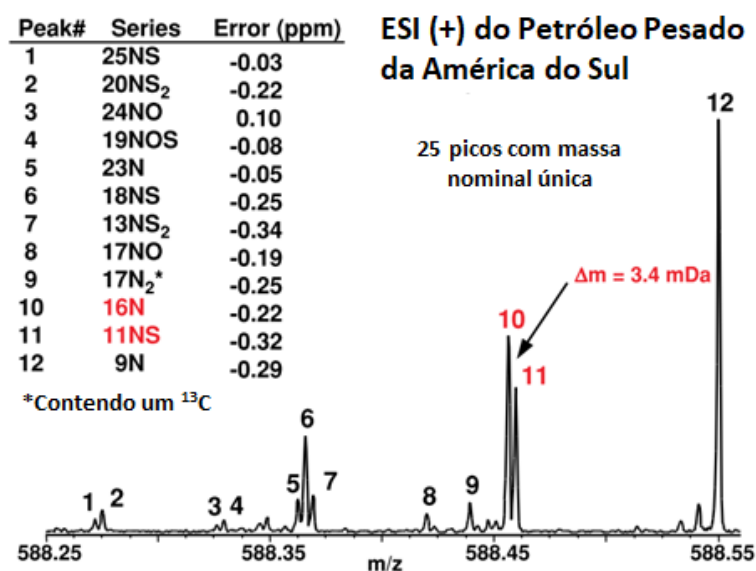


Figura 7. Expansão na escala de massa ($m/z \sim 588$) do espectro de massa ESI FT-ICR do petróleo bruto da América do Sul. À direita, exibindo uma resolução de linha de base de 12 picos. Os dois picos numerados 10 e 11 denotam uma divisão em massa isobárica comumente encontrada (C3 vs. SH4, 0,0034 Da) importante para aplicações na petroleômica. As composições elementares são marcadas de acordo com o seu conteúdo de heteroátomo (por exemplo, NS, NOS) e equivalência de ligação dupla (adaptado de Rodgers: Marshall, 2007).

A petroleômica utiliza algumas ferramentas gráficas para facilitar a interpretação dos dados obtidos na análise de petróleo. Por exemplo, uma dessas ferramentas é o gráfico de distribuição de classes, que são de acordo com a quantidade e o tipo heteroátomo de cada composto, como ilustra a figura 8. Isto é, se uma molécula possui dois átomos de oxigênio, ela pertence a classe O2.

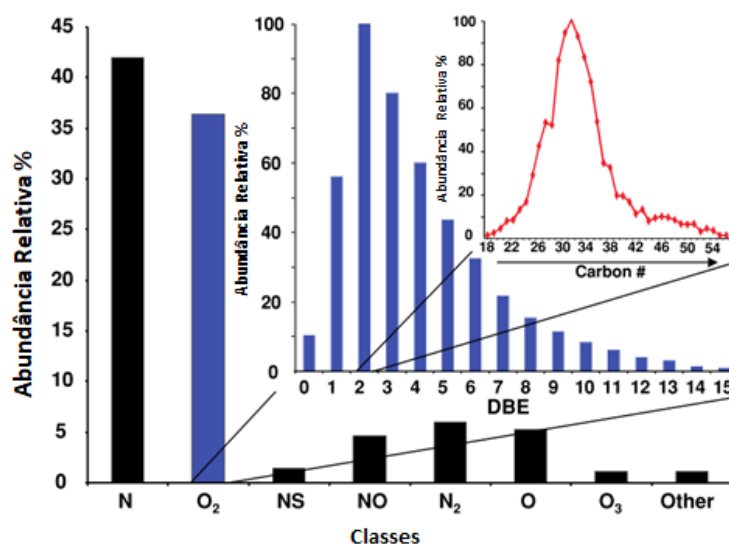


Figura 8. Três gráficos sucessivos de informação de composição proporcionados pela análise de massa de um espectro de massa ESI FT-ICR de íon negativo do petróleo bruto sul-americano. Primeiro, o conteúdo de classe ou heteroátomo pode ser determinado para cada espécie identificada no espectro de massa. Para cada classe, a distribuição DBE correspondente (tipo) também pode ser determinada. Finalmente, para cada tipo de uma determinada DBE, a distribuição do número de carbono fornece uma medida da extensão da substituição de alquila (adaptado de Rodgers: Marshall, 2007).

Dentro de uma classe, também, é realizado o outro gráfico de acordo com o grau de insaturação da molécula (DBE – do inglês *Double Bond Equivalence*). O DBE é calculado de acordo com a equação 1. Por fim, dentro de um DBE é possível separar as moléculas de acordo com o número de carbono. Todos estes gráficos representam a distribuição das abundâncias relativas de cada classe, DBE ou número de carbono dos compostos identificados.

$$DBE(CcHhNnOoSs) = c - \frac{h}{2} + \frac{n}{2} + 1 \quad (\text{equação 1})$$

1.3. Espectrometria de Massas

A análise composicional do petróleo e seus derivados avançou, expressivamente, com o advento e avanços que ocorreram na espectrometria de massas (MS – do inglês *mass spectrometry*). Esta técnica destaca-se devido a capacidade de estimar, a nível molecular, a composição química do petróleo e seus derivados [9,17].

O espectrômetro de massas, representado na figura 9, da mede a razão m/z de íons gasosos. Com isso, o espectrômetro de massas consiste de uma fonte de ionização, um ou mais analisador de massa, um detector e um sistema para processar o sinal. A fonte de ionização tem como propósito de gerar íons na fase gasosa a partir da amostra. Estes íons são encaminhados para o analisador de massa que tem como finalidade de discriminar os íons com sua razão m/z . Por fim, os pacotes de íons serão detectados pelos detectores que emitirão sinais elétricos para os sistemas de processamento de dados, que tem como objetivo converter o sinal elétrico em espectros de massas [3].

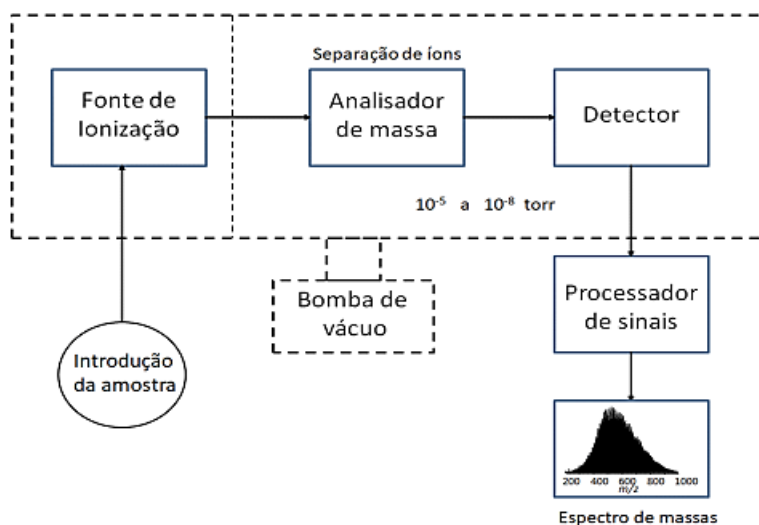


Figura 9. Esquema dos componentes de um espectrômetro de massas.

A fonte de ionização é o componente de extrema importância na espectrometria de massas, sendo que é nele que os íons gasosos são gerados e, desse modo, sem íons não é possível realizar análises na espectrometria de massas [4]. Existem vários tipos de fonte de ionização, como: ionização por

eletrospray (ESI) , ionização química a pressão atmosférica (APCI – do inglês *atmospheric pressure chemical ionization*) , fotoionização a pressão atmosférica (APPI – do inglês *atmospheric pressure photoionization*), dessorção/ionização a laser auxiliada por matriz (MALDI – do inglês *matrix assisted laser desorption/ionization*), entre outras [15]. Por outro lado, ionização por ESI é a mais utilizada na análise de petróleo, visto que, é uma fonte de ionização robusta e por ser excelente em ionização de compostos polares [14].

Como as fontes de ionização, os analisadores possuem uma variedade. Porém, em petroleômica é necessário um analisador de alta resolução e exatidão de massas, devido a necessidade de analisar milhares de compostos que apresentam massas muito semelhantes, tais como os isóbaros, em uma mesma amostra [21]. Estes equipamentos permitiram que a composição do petróleo fosse amplamente estudada e compreendida contribuindo imensamente para o desenvolvimento da petroleômica. Os espectrômetros de massas com maior resolução exatidão disponíveis atualmente são o FT-ICR MS [25] e o *Orbitrap* [2].

1.3.1. Espectrometria de massas de ressonância ciclôtrônica de íons com transformada de Fourier (FT-ICR MS)

O desenvolvimento do FT-ICR MS, no início da década de 70, tornou possível obter espectros de massas em segundos com elevado poder de resolução. Uma vez que o poder de resolução pode ser determinado com um pico isolado usando-se a largura do pico Δm a 50% da altura do pico. A equação 2 ilustra como é feito o cálculo do poder de resolução [4,8,20].

$$R = \frac{m}{\Delta m(50\%)} \quad (\text{equação 2})$$

No FT-ICR MS, a cela do analisador (ICR), representado na figura 10, está localizada em uma região em que um forte campo magnético ($B^{\rightarrow}$) atua. Os íons são injetados radialmente ao campo magnético e então são confinados e forçados a iniciar o movimento ciclôtrônico, movimento cíclico resultante da ação $B^{\rightarrow}$ sobre a cela. Um campo elétrico também é aplicado com a finalidade de maximizar a velocidade e o raio dos íons. Íons com diferentes m/z irão oscilar com diferentes

frequências ciclôtrônicas gerando um sinal (transiente) para cada grupo de íons com a mesma m/z . Com aplicação de equações da transformada de Fourier, os transientes são então transformados para gerar o espectro de massas [23].

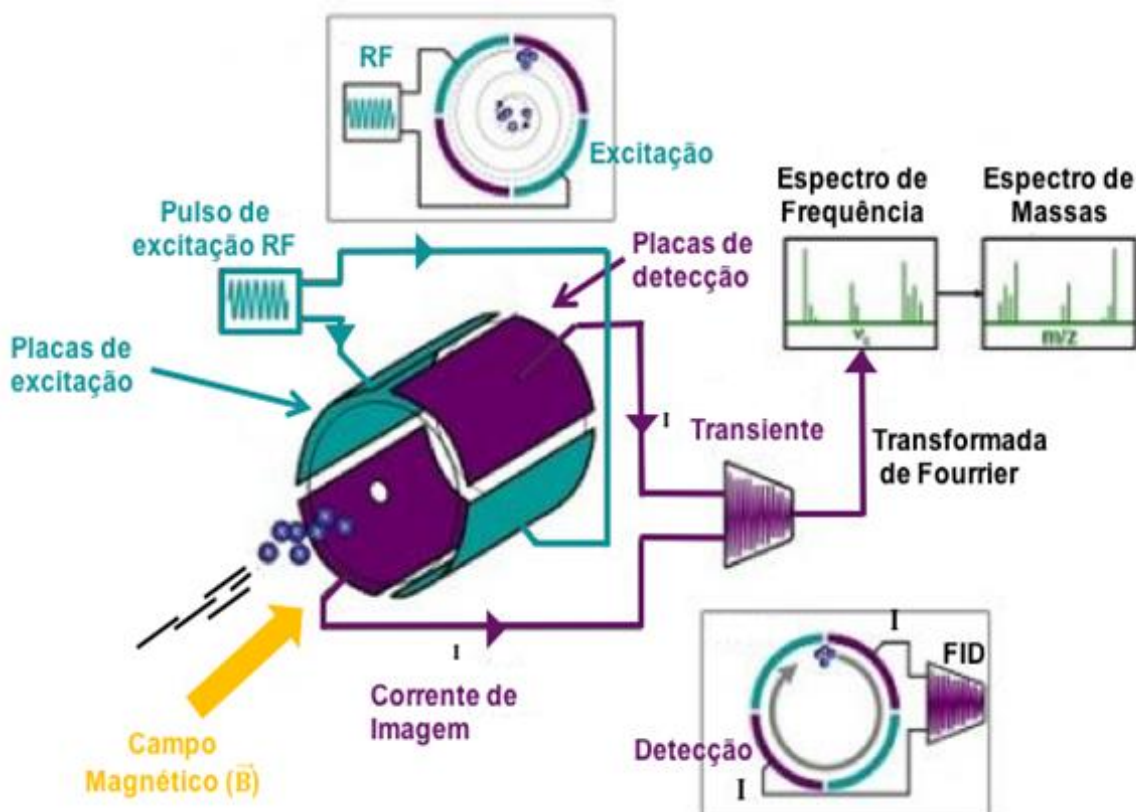


Figura 10. Representação esquemática de uma célula de FT-ICR MS e do movimento ciclôtrônico do íon e da excitação dos íons através do campo elétrico (Adaptado de SCHMID et al. 2000).

1.3.2. Espectrometria de massas Orbitrap

Em 2005, o espectrômetro de massas Orbitrap emergiu como uma alternativa mais acessível, pois compartilha vários recursos semelhantes do FT-ICR MS. Em ambos os analisadores, os íons são presos em vácuo ultra alto para garantir um caminho livre muito longo (dezenas ou até centenas de quilômetros). A detecção de íons em ambos os instrumentos também é baseada na medição da imagem de corrente induzida pelo movimento coerente de íons, e o uso de transformada de Fourier do sinal no domínio do tempo para gerar a frequência e depois espectros de massa. Entretanto, o princípio de funcionamento do Orbitrap baseia-se no aprisionamento de íons utilizando campo eletrostático. Por consequência, o seu

custo de manutenção e aquisição é inferior ao do FT-ICR MS, em que seu funcionamento se baseia no aprisionamento de íons, porém, utilizando um campo magnético (que por sua vez necessita de criogenia para resfriar o magneto) [33].

O analisador Orbitrap, representado na figura 11, é precedido de um dispositivo que realiza a injeção externa dos íons (C-trap). Os íons têm sua energia cinética (E_c) diminuída por meio de colisões com o gás nitrogênio e em seguida são acelerados, no C-trap. Quando todos os íons têm aproximadamente a mesma E_c , eles são ejetados tangencialmente para dentro do analisador sendo aprisionados em torno do eletrodo central que está sob uma alta voltagem. Os íons são puxados para a região equatorial do analisador devido ao forte campo eletrostático existente na região. O campo eletrostático, aliado com a alta E_c dos íons, faz com que os íons iniciem oscilações axiais, evitando assim que os mesmos se chocam com o eletrodo central. Sendo assim, os íons com mesmo m/z irão oscilar com a mesma frequência e suas imagens de correntes serão detectadas por sensores presentes nas paredes externas do analisador Orbitrap. Estes sinais são convertidos em frequências por transformada de Fourier e, em seguida, por outras operações matemáticas, no espectro de massas [2,3].

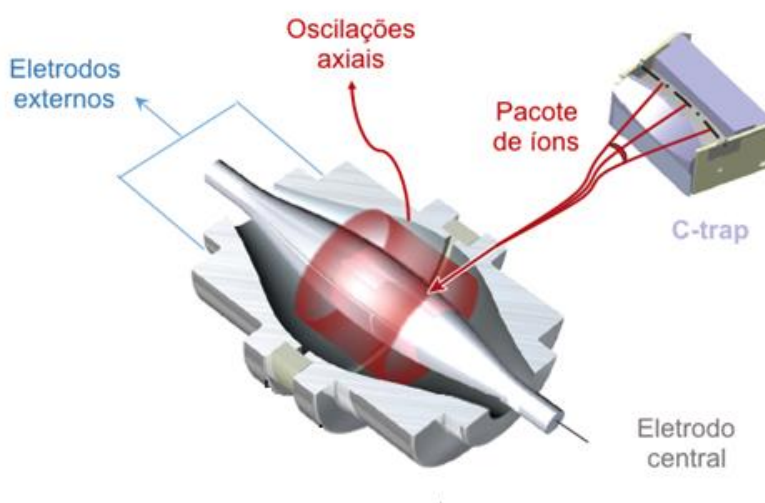


Figura 11. Ilustração do analisador Orbitrap.

O C-trap é de vital importância para introduzir os íons na cela do Orbitrap com a velocidade necessária. Ademais, o C-trap permite acumular íons antes de

enviá-los ao Orbitrap evitando possíveis efeitos de *spacing charging* (repulsão que ocorre quando íons de mesma carga estão aprisionadas em uma região com dimensões fixas), que pode levar a erros nas leituras das massas [2].

Em virtude de o Orbitrap não fornecer as mesmas magnitudes de poder de resolução e exatidão que um FT-ICR MS, estudos recentes mostram que o Orbitrap pode ser utilizado, algumas situações, em petroleômica. O primeiro artigo publicado relatando a comparação do Orbitrap com o FT-ICR MS foi em 2011 por Pomerantz et al. (2011). Neste trabalho, os autores comparam o desempenho do Orbitrap LTQ XL frente a um 9.4 T FT-ICR MS usando uma amostra de óleo cru. Os resultados apresentados, Figura 12, demonstram que a resposta foi essencialmente a mesma para ambos os equipamentos, sendo que o Orbitrap LTQ XL foi capaz de atribuir fórmulas corretamente para mais de mil compostos.

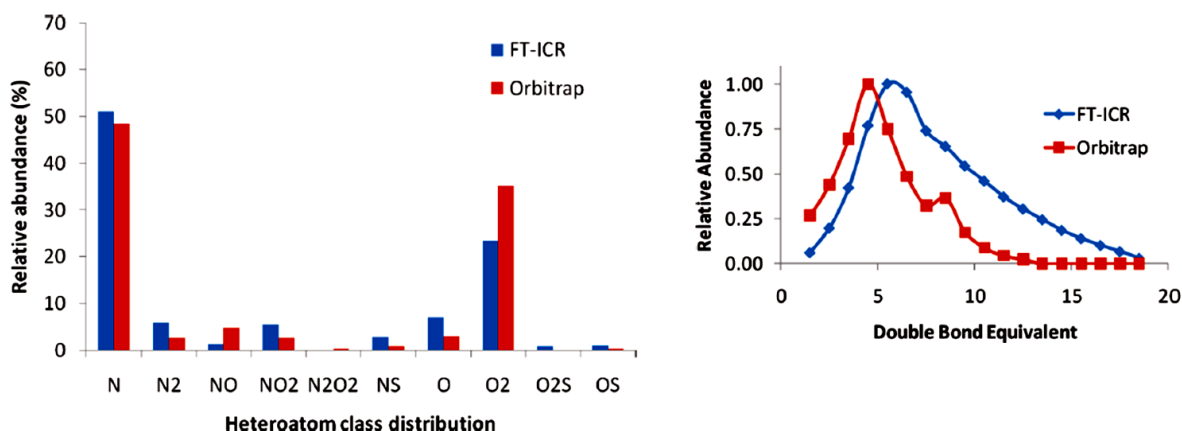


Figura 12. Gráficos comparativo do Orbitrap e FT-ICR referente a distribuição de classes e grau deficiência de hidrogênio (DBE) do artigo de Pomerantz et al. (2011)

Os outros artigos possuem uma abordagem similar, sendo que artigo mais recente foi publicado em 2018. Neste, Schmidt et al. (2018) compara o desempenho entre um 7.2 T FT-ICR MS e um Orbitrap com poder de resolução de 1.000.000 em m/z 200, denominado *MegaOrbitrap*. De maneira semelhante ao trabalho de Pomerantz et al., os resultados demonstram que o *MegaOrbitrap* tem capacidade semelhante ao 7.2 T FT-ICR, podendo ser empregado para análises de rotinas de óleo cru. Apesar dos avanços do uso do analisador Orbitrap em petroleômica, faz-

se necessário novos estudos sistemáticos para ter uma compreensão da aplicabilidade desta nova ferramenta analítica na caracterização de petróleos.

1.4. Cromatografia líquida de media pressão (MPLC)

Como o Orbitrap Q-Exactive ($m/\Delta m_{50\%} = 100\ 000$, $m/z\ 400$) possui um poder de resolução inferior ao FT-ICR MS ($m/\Delta m_{50\%} = 400\ 000$, $m/z\ 400$), rotineiramente utilizado em abordagens de petroleômica, é necessário reduzir a complexidade do petróleo com o objetivo de permitir uma comparação mais efetiva entre estes dois espectrômetros de massas. Métodos de extração e separação são frequentemente empregados com o intuito de diminuir a complexidade dos petróleos. Um método que pode ser empregado é a cromatografia líquida de média pressão (MPLC).

O MPLC emergiu, na década de 70, como uma técnica eficiente para a separação preparativa de compostos orgânicos, além de permitir a purificação de uma grande quantidade de compostos [30]. Uma representação esquemática de um sistema MPLC é ilustrado na figura 12. O método de fracionamento por MPLC utiliza diversas colunas preparativas para fracionar o petróleo em diversas frações em função da polaridade e da afinidade a retenção em coluna de sílica ácida e básica. O princípio desta técnica baseia-se na afinidade diferencial das substâncias estudadas entre as diferentes fases estacionárias e fases móveis. Obtêm-se seis frações em função da polaridade: uma de baixa, uma de média, uma de intermediária e uma de alta polaridade; além da fração de ácidos e básicos que são separados por afinidade química [31].

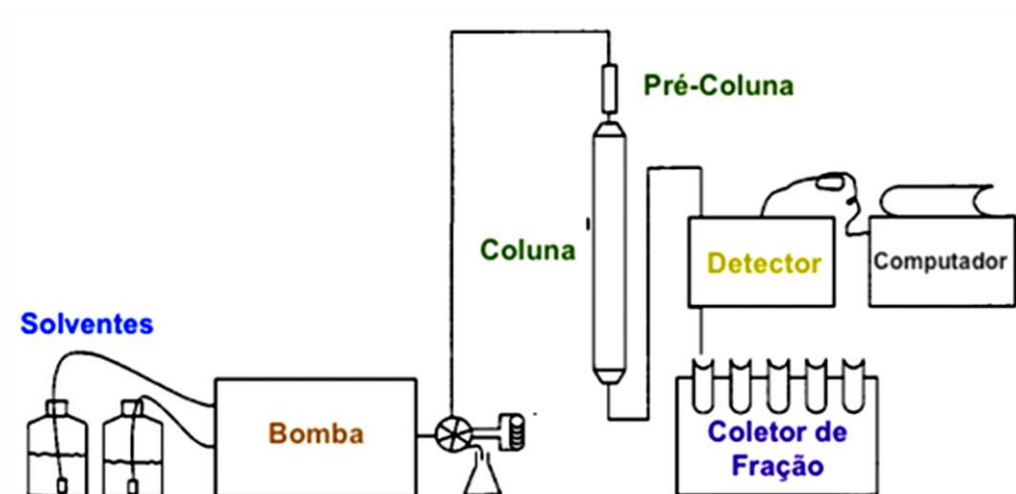


Figura 13. Configuração típica de um sistema de MPLC.

1.5. Geoquímica

Várias aplicações na área de geoquímica orgânica empregando a UHR-MS são descritas na literatura. Estas aplicações incluem: estudo de origem [6], biodegradação [29], evolução térmica [19], dentre outros [13]. Os parâmetros geoquímicos são baseados nos perfis obtidos para várias classes de compostos denominados de biomarcadores, onde a função dos biomarcadores é correlacionar as amostras de óleos de uma mesma bacia, ou comparar a constituição de óleos com a matéria orgânica de rochas geradoras potenciais [18].

Em geral, diversas informações são obtidas pelos biomarcadores, pois são compostos originados a partir de organismos vivos anteriormente. Além de fornecer informações da matéria orgânica (como algas, matéria orgânica de superfície terrestre, entre outros) que originou aquele óleo. Também pode fornecer outras informações, como o grau de evolução térmica, por exemplo, que pode ser monitorado através das razões entre o isômero mais estável e o menos estável. Outros parâmetros como degradação térmica e o nível de aromatização permitem corroborar com o grau de evolução de óleos e da matéria orgânica em sedimentos [16]. Apesar da existência de dois tipos de analisadores em FTMS, o FT-ICR é de longe o mais empregado nestas abordagens. Apenas um número bem limitado de aplicações retrata o uso do Orbitrap [1,11,24,32].

OBJETIVOS

2. OBJETIVOS GERAIS E ESPECÍFICOS

2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consiste em avaliar a performance do sistema Orbitrap Q-Exactive de um conjunto de petróleo fracionado pelo método de separação MPLC. Além de correlacionar com os dados geoquímicos e averiguar se as informações obtidas pelo Orbitrap condizem com as obtidas pelo FT-ICR MS.

2.2. Objetivos Específicos

- Analisar os óleos e as frações obtidas por Orbitrap Q-Exactive;
- Comparar os resultados obtidos da análise deste conjunto de frações pelo sistema Orbitrap Q-Exactive com os obtidos das análises em um sistema de FT-ICR MS;
- Correlacionar os dados obtidos pelos Orbitrap Q-Exactive e do FT-ICR MS com os parâmetros geoquímicos obtidos pelo GC-FID.

MATERIAIS

E

MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Matérias, reagentes e padrões

Os sete óleos (A, B, C, D, E, F e G) foram fornecidos pela Petrobras e fracionados em seis frações. Nas análises feitas no espectrômetro de massas utilizou-se os solventes metanol (grau HPLC, 99,95%) e tolueno (grau HPLC, 99,9%) que foram adquiridos do fornecedor J. T. Baker (Phillipsburg, NJ/USA).

3.2. Fracionamento por MPLC

Os sete óleos foram fracionados por MPLC utilizando a metodologia descrita por Willsch *et al.* (1997). O fracionamento foi realizado pela Gerência de Geoquímica do Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES) e o equipamento de MPLC empregado pertence aos mesmos, fabricado pela Margot Kohnen-Willsch (figura 13).



Figura 14. Cromatógrafo líquido de média pressão Margot Kohnen-Willsch, o MPLC.

Com o fracionamento por MPLC obtém-se seis frações para cada óleo: ácida (NSO AC); básica (NSO BAS), baixa polaridade (NSO BPOL); média polaridade (NSO MPOL); polaridade intermediária (NSO INTPOL); alta polaridade (NSO ALTPOL), como é ilustrado pela figura 14.

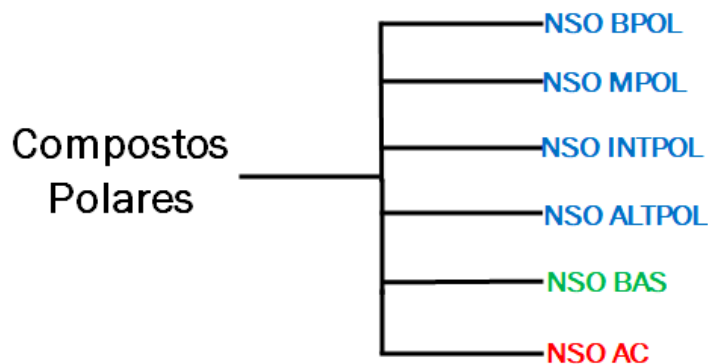


Figura 15. Esquema das seis frações obtidas por MPLC para cada óleo.

3.3. Preparo das amostras para análises por ESI ($\pm$) FT-ICR MS

No FT-ICR MS foram analisadas as seis frações, dos sete óleos, obtidas pelo fracionamento por MPLC. Todas as análises realizadas no 7.2 T LTQ FT Ultra (Thermo Scientific, Bremen, Alemanha) foram executadas no laboratório ThoMSon de Espectrometria de Massa. O preparo das amostras consistiu em dissolver 1 mg da amostra em 1 mL de tolueno. Em seguida, uma alíquota de 0,5 mL desta solução foi transferida para um *vial* de 1mL contendo metanol e 0,1% de ácido fórmico para análises no modo positivo e 0,1% de hidróxido de amônia nas análises realizadas modo negativo.

As amostras foram injetadas no LTQ FT Ultra com o auxílio de uma fonte nano ESI. As condições empregadas no ESI foram: voltagem (3,10 kV), *tube lens* (148 V), voltagem do capilar (-39V), temperatura do capilar (275°C).

3.4. Preparo das amostras para análises por ESI ($\pm$) Orbitrap Q-Exactive

No Orbitrap Q-Exactive foram analisados os sete óleos brutos, além das suas frações. As amostras foram preparadas de maneira semelhante as injetadas no FT-ICR MS. Estas foram analisadas no Laboratório de Cromatografia e Espectrometria de Massas (LaCEM) localizado em Goiânia (GO). O equipamento utilizado foi o QExactive (Thermo Scientific, Bremen Alemanha).

A fonte comercial de *eletrospray* foi utilizada e as condições de análise foram as seguintes: voltagem do spray 3.5 kV; faixa de massa m/z 100 a 1000; *Sheath gas* 10-20; *S-lens* 50-100; temperatura do capilar 275°C.

3.5. Processamento de tratamento de dados

Os espectros obtidos foram processados no software Composer® (Sierra Analytics, Pasadena, CA, USA) versão 1.0.6 (2013) com objetivo de gerar os gráficos de distribuição relativa de classes, número de carbonos por *double bond equivalent* (DBE) e número de carbono em função do DBE, simplificando a interpretação dos dados.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análise de óleos e suas frações pela tecnologia Orbitrap Q-Exactive

Como foram analisados seis frações de sete petróleos, totalizando-se 42 amostras, para um melhor entendimento, serão apresentados e discutidos neste momento apenas os resultados das análises das frações de dois óleos: A e C. Estes dois óleos foram selecionados para serem discutidos por apresentarem perfis distintos e as mesmas tendências. Por isso, salienta-se que as tendências observadas no conjunto de frações desses óleos podem ser estendidas aos demais.

As figuras 15 e 16 ilustram o espectro ESI ($\pm$) Orbitrap Q-Exactive dos óleos A e C e suas frações em função da polaridade e de sua afinidade à fase estacionária em uma coluna com sílica ácida ou básica. Os espectros dos óleos e suas frações foram adquiridos, na maioria, no range de m/z 200 - 1200 e ilustram perfis gaussianos típicos que são rotineiramente obtidos das análises de FTMS de petróleos. É importante salientar que cada óleo apresenta suas frações com perfis bem distintos, indicando que o fracionamento por MPLC produz frações bem definidas.

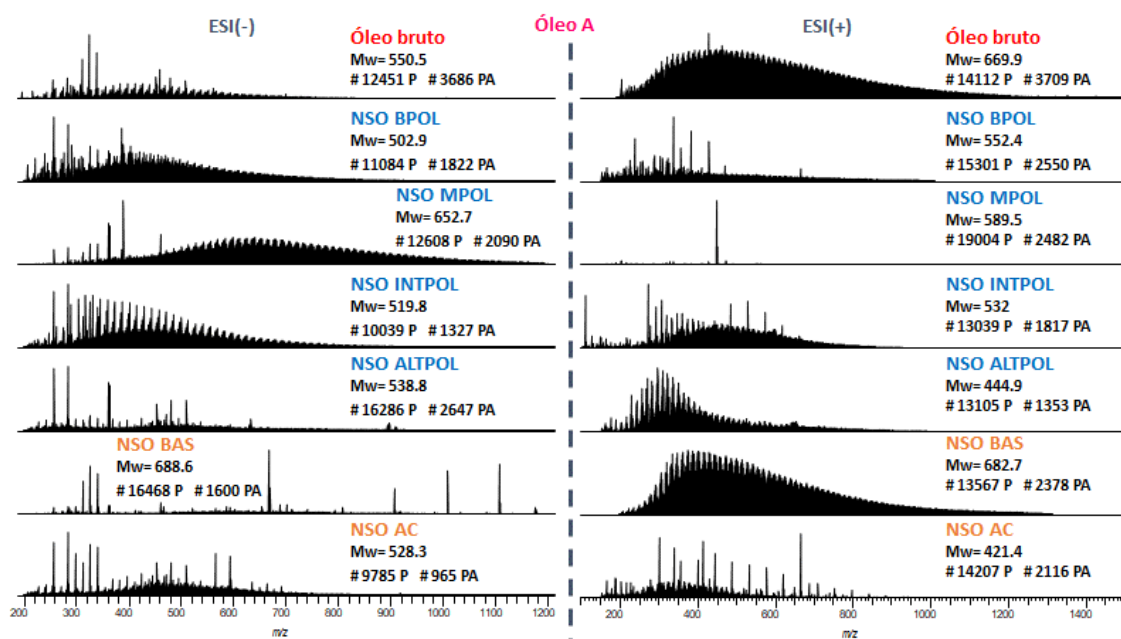


Figura 16. Espectros de ESI ($\pm$) Orbitrap Q-Exactive do óleo A e suas frações. Além de conter o valor da massa média (Mw), o número de picos detectados (P) e o número de picos que foram atribuídos com fórmulas moleculares com o processamento (PA).

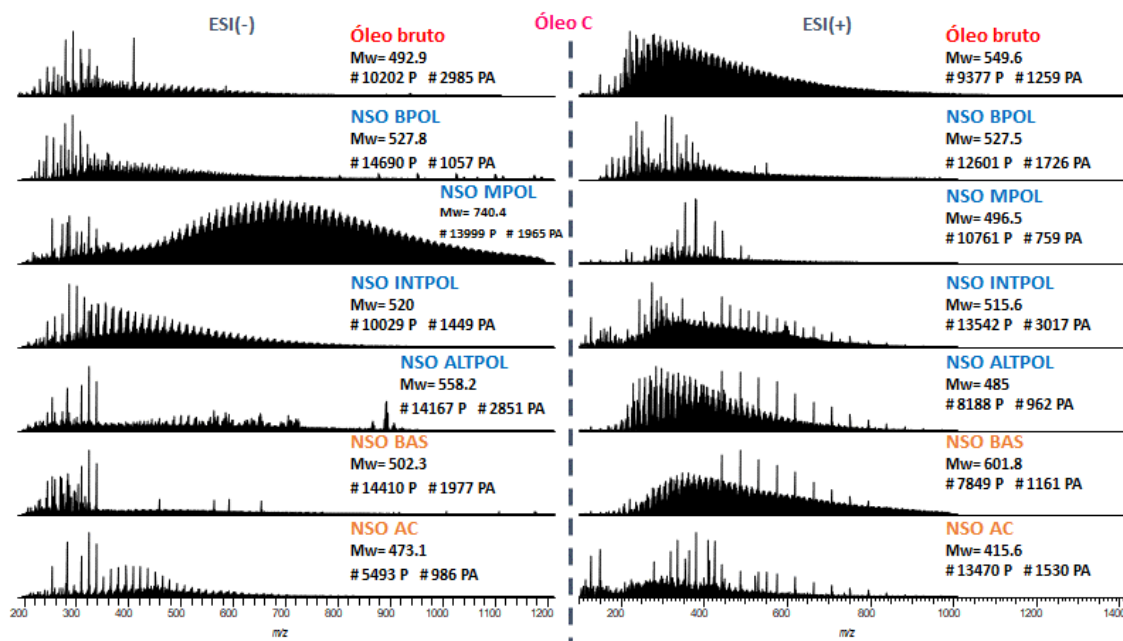


Figura 17. Espectros de ESI ($\pm$) Orbitrap Q-Exactive do óleo C e suas frações. Além de conter o valor da massa média (Mw), o número de picos detectados (P) e o número de picos que foram atribuídos com fórmulas moleculares com o processamento (PA).

O fracionamento das amostras de petróleo bruto fez com que houvesse redução da complexidade. Com isso, possibilitou o acesso de maior número de informações da composição do óleo do que da análise direta do óleo bruto. Por exemplo, no óleo C ilustrada na figura 16, a análise direta do óleo bruto informou que 1259 componentes diferentes haviam na sua composição, referente ao modo positivo. Já com o fracionamento, as análises informaram a presença de 2880 componentes diferentes nas seis frações, no modo positivo.

As figuras 17 a 22 ilustram a distribuição elementar de classes para dos óleos A e C e suas frações obtidas por MPLC. Além, de sumarizar todas as classes detectadas em três grupos: N_{x-} , N_xO_{y-} e O_{y-} . O grupo N_x é a soma da intensidade relativa de todos os compostos contendo N e N_2 , N_xO_y corresponde a soma da intensidade relativa de todos os compostos contendo NO, NO_2 , NO_3 , NO_4 , NO_5 e N_2O_2 . Por fim, o grupo O_z é relativo a soma da intensidade relativa de todos os compostos das classes contendo oxigênio (O, O_2 , O_3 , O_4 e O_5).

A partir dos dados apresentados nas figuras 17 a 22, verifica-se que cada fração de cada óleo fracionado possui um perfil de classes característico. Para as

frações de polaridade do óleo A, figura 18, modo positivo tem-se a detecção das classes N, NO e NO₂ para todas as frações analisadas. As diferenças de perfis entre as frações devem-se basicamente as alterações nas abundâncias relativas das classes detectadas. Já no modo negativo observa-se que a medida que aumenta a polaridade das frações, tem-se um aumento claro de classes N_xO_y e O_y, reforçando a capacidade do Orbitrap Q-Exactive em indicar tendências composicionais, mesmo com um poder de resolução inferior ao do FT-ICR MS.

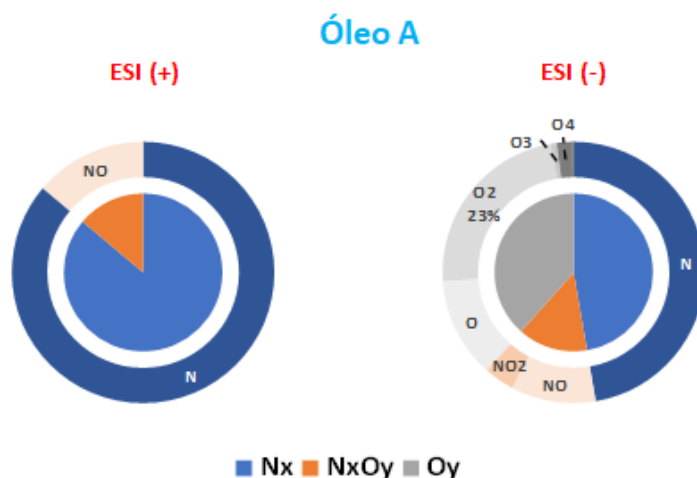


Figura 18. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes do óleo bruto A obtidas a partir da análise do Orbitrap Q-Exactive.

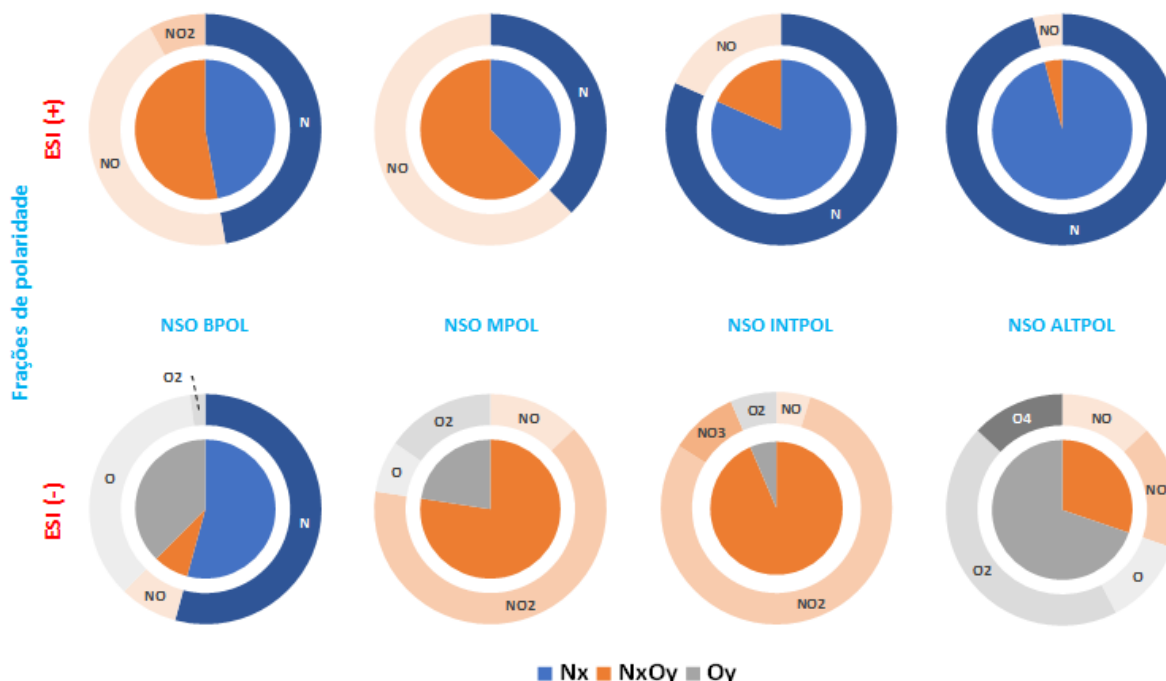


Figura 19. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo A obtidas a partir da análise do Orbitrap Q-Exactive.

Para a fração BAS – básica do óleo A, no modo positivo, figura 19, tem-se a detecção majoritária de compostos da classe N e NO. Estes compostos detectados no modo positivo são nitrogenados básicos, análogos a piridinas e quinolinas. Já no modo negativo, não seria esperado a detecção de compostos polares, pois pelo fracionamento realizado pelo MPLC, a fração BAS é constituída por todos componentes retidos em uma coluna de sílica ácida, ou seja, apenas por constituintes básicos, que são ionizados por ESI apenas em modo positivo. No entanto, pelo perfil de classes da fração BAS do óleo A, nota-se a detecção de uma grande variedade de compostos pertencentes a classes N_xO_y , sendo $x = 1 - 2$ e $y = 1 - 4$. Os compostos das classes N_xO_y podem apresentar grupos funcionais básicos, conforme ilustrado na figura 20, além de grupos funcionais ácidos, como hidroxí e a função carboxila, explicando assim a retenção dos mesmos na coluna de sílica ácida e a detecção dos mesmos por ESI (-) na fração BAS.

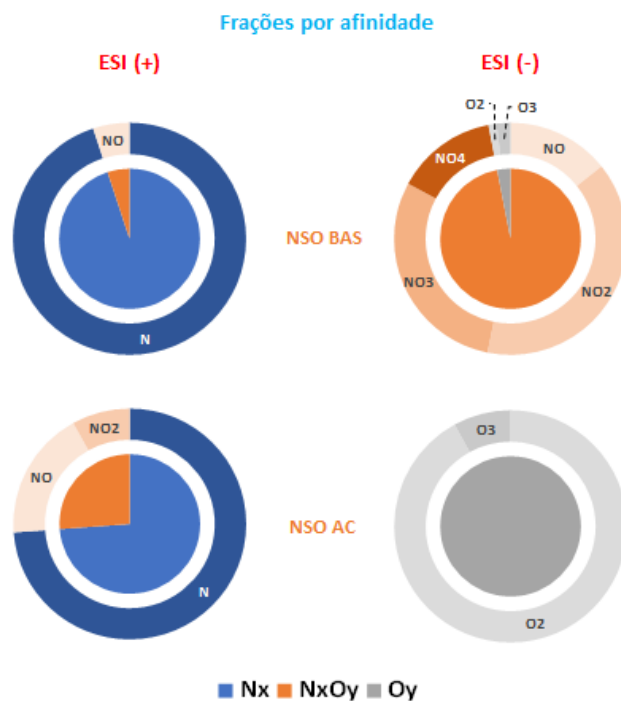


Figura 20. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações ácidas (AC) e básicas (BAS) do óleo A obtidas a partir da análise do Orbitrap Q-Exactive.

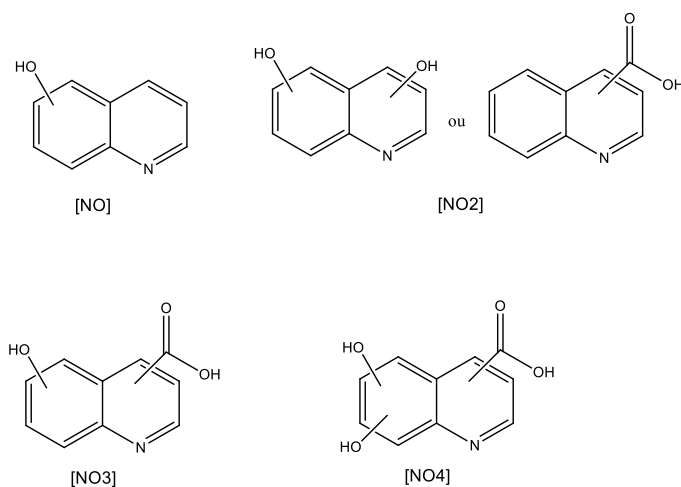


Figura 21. Possíveis fórmulas estruturais para compostos das classes NO, NO2, NO3 e NO4 que possui sítios básicos e sítios ácidos.

Já para a fração ácida do óleo A, que representa os compostos retidos na coluna com sílica básica, foram detectados, em modo negativo, figura 19, compostos da classe O₂ e O₃, referentes a ácidos carboxílicos. Entretanto, em modo negativo, não era esperado a detecção de compostos básicos, caso o fracionamento fosse altamente seletivo. No entanto, não foi o que ocorreu. Conforme ilustrado pela figura

19, a fração AC, no modo positivo exibe um perfil de distribuição de classes: N, NO e NO₂, sendo que a primeira foi detectada em maior abundância.

Como ilustrado na figura 22, as frações de polaridades do óleo C, tem perfis completamente diferentes das frações de polaridades observadas do óleo A. Com base na distribuição de classes das frações de ambos os óleos, pode-se inferir que os óleos A e C possuem características composicionais distintas. Apesar da distinção, no modo negativo, as frações do óleo C exibem os mesmos comportamentos observado para as frações do óleo A. A medida que a polaridade das frações cresce, aumenta-se o número de classes N_xO_y detectadas. Para o modo positivo, os compostos majoritários detectados são pertencentes das classes N e NO, seguindo a mesma tendência observada para as frações do óleo A.

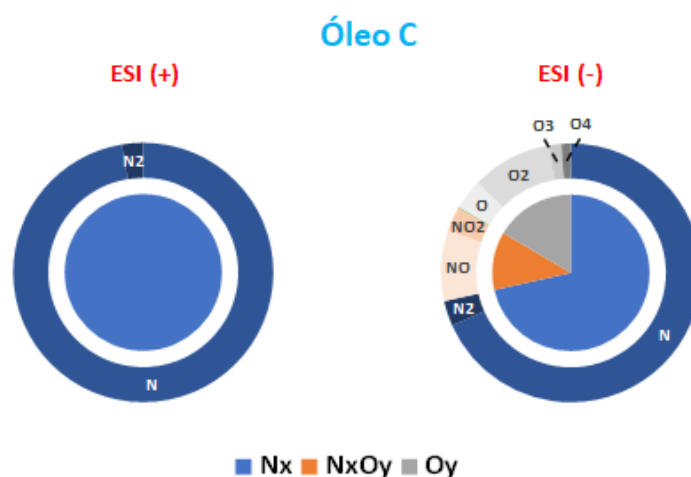


Figura 22. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes do óleo bruto A obtidas a partir da análise do Orbitrap Q-Exactive.

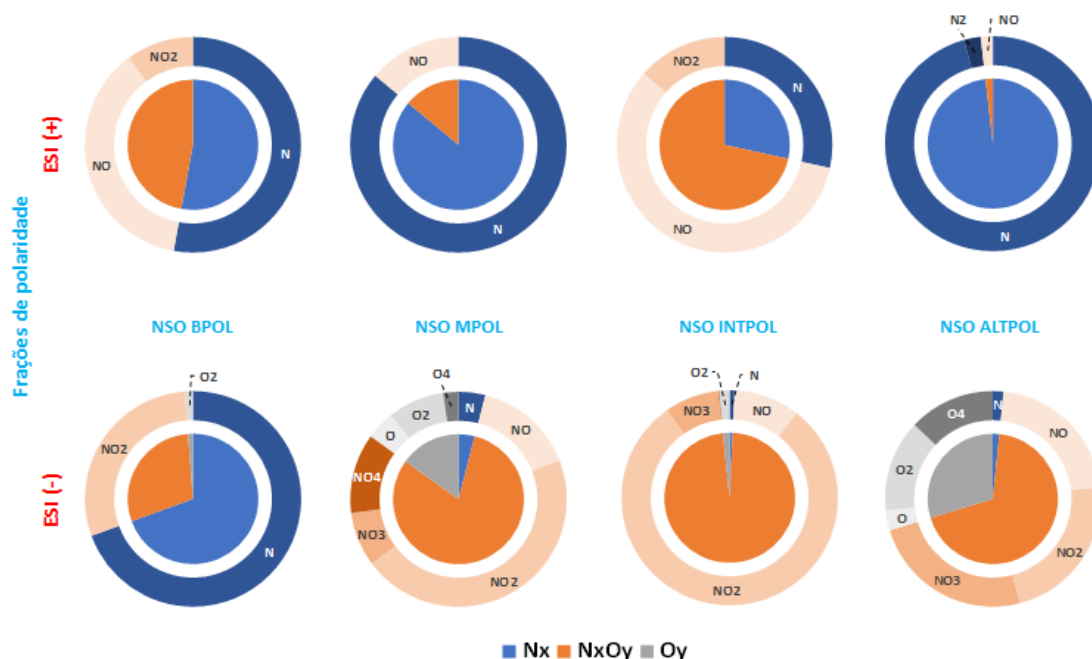


Figura 23. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo C obtidas a partir da análise do Orbitrap Q-Exactive.

As frações AC e BAS do óleo C exibem a mesma tendência evidenciada para as mesmas frações do óleo A, conforme ilustrado na figura 23. Onde, no modo positivo, a fração BAS tem a classe N como a majoritária, seguida da classe NO. Já no modo negativo, a fração BAS exibiu uma diversidade de compostos pertencentes as classes NO e NO₂. Como discutido anteriormente e ilustrado na figura 20, os constituintes destas classes, possuem sítios ácidos e básicos, explicando assim a retenção dos mesmos na fração básica e sua posterior detecção em modo negativo. A fração AC, figura 23, é constituída basicamente por componentes da classe O₂, modo negativo. Já em modo positivo, nota-se a detecção de compostos da classe N e NO.

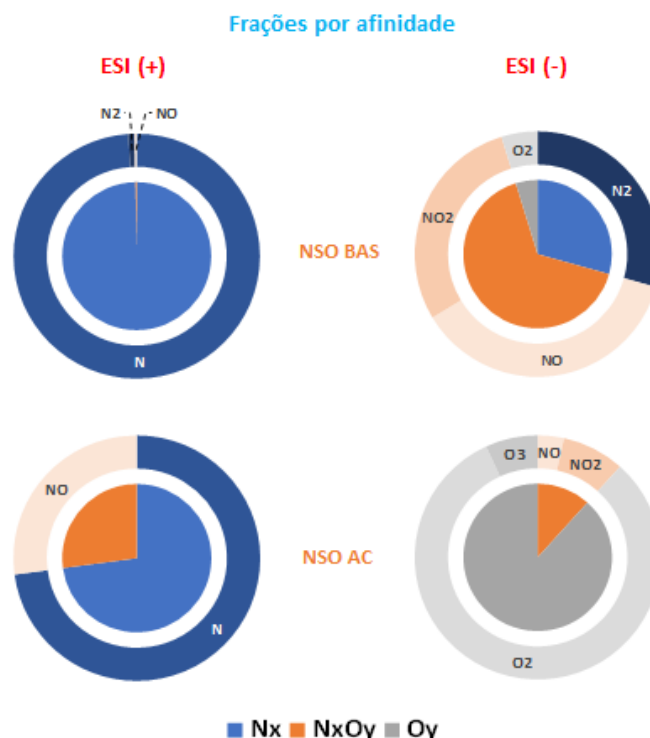


Figura 24. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações ácidas (AC) e básicas (BAS) do óleo C obtidas a partir da análise do Orbitrap Q-Exactive.

Observando a sumarização das classes, no modo positivo, o grupo de compostos contendo apenas nitrogênio como heteroátomo (N_x) é o grupo mais abundante detectado para os óleos e para as frações de todos os óleos, exceto para fração NSO MPOL e NSO MPOL, do óleo A, e NSO INTPOL, do óleo C. Estas frações são dominadas pelo grupo N_xO_y . Já no modo negativo, para todos os óleos, as frações NOS BPOL são compostas majoritariamente por compostos do grupo N_x . Já as frações NSO ALTPOL são dominadas por compostos pertencentes aos grupos N_xO_y e O_y , o que é condizente com o aumento da polaridade das frações.

4.2. Comparação do Orbitrap Q-Exactive com o FT-ICR MS frente à análise de óleos fracionados por MPLC

A figura 24 ilustra os espectros de ESI FT-ICR MS e Orbitrap Q-Exactive, em ambos os modos de ionização – positivo e negativo, para as frações obtidas por MPLC do óleo A. Note-se que os espectros de FT-ICR MS e Orbitrap Q-Exactive da fração NSO BAS, no modo positivo, são similares. Para as demais frações, os espectros mostraram-se nitidamente diferentes.

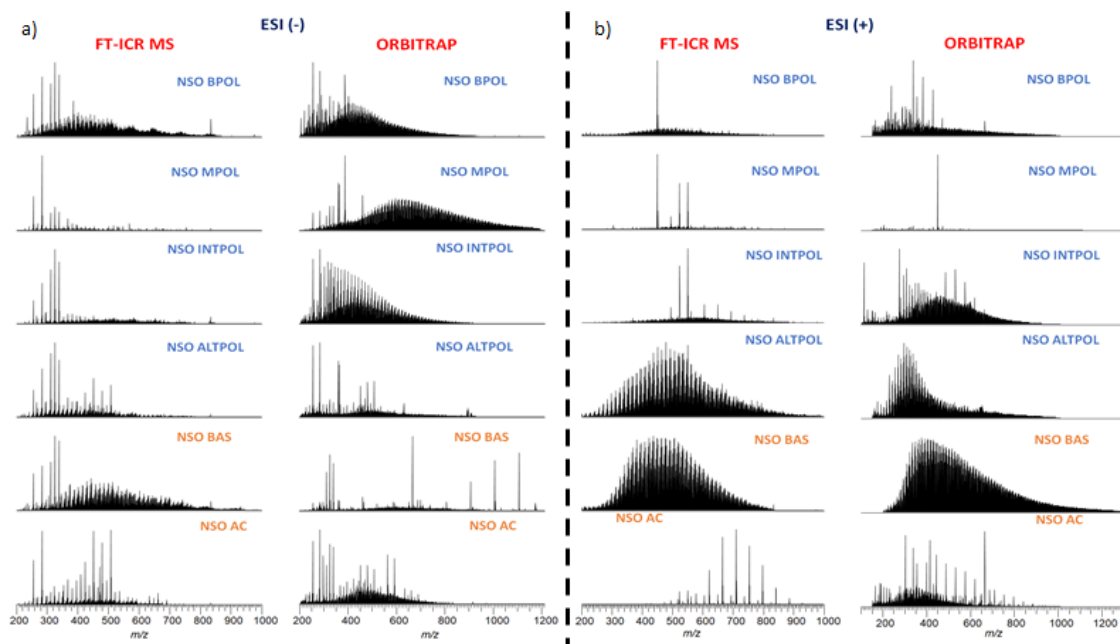


Figura 25. Espectros de ESI, (a) no modo negativo e (b) no modo positivo, por FT-ICR MS e Orbitrap Q-Exactive das frações do óleo A.

As diferenças entre os espectros ilustrados na figura 24 também podem ser atribuídas pela amostragem das frações. As análises no FT-ICR MS foram executadas com uma amostragem distinta das frações analisadas pelo Orbitrap Q-Exactive. Cabe salientar também, que como o fracionamento por MPLC fornece frações com uma quantidade menor que 2 mg, dependendo do modo de manipulação da amostra e de sua estocagem, pode-se haver a adição de interferentes, como: agentes plastificantes, nas frações. Estes interferentes nas análises de ESI acabam por suprimir todos os sinais referentes à ionização dos constituintes do petróleo. Assim, as diferenças espectrais observadas podem ser correlacionadas à presença de contaminantes nas frações analisadas pois as amostras utilizadas na análise de FT-ICR MS foram fracionadas em um momento distinto das analisadas pelo Orbitrap Q-Exactive. O ideal seria, para fins de comparação das duas técnicas, a utilização de uma mesma amostragem de frações para as análises.

A figura 25 ilustra uma expansão em m/z 401 dos espectros de massas de ESI (-) da Fração NSO BPOL do óleo A adquirido no FT-ICR MS e Orbitrap Q-Exactive. A resolução do 7T FT-ICR MS supera por um fator de 4 a do Orbitrap Q-

Exqctive na faixa de massas avaliada. Por exemplo, em m/z 401.38, $m/\Delta m = 406201$ para FT-ICR e $m/\Delta m = 101467$ para o Orbitrap Q-Exactive. Devido a esta grande diferença em termos de resolução, na expansão avaliada, o FT-ICR MS consegue resolver 18 picos, enquanto o Orbitrap Q-Exactive apenas 8. O Orbitrap Q-Exactive consegue resolver apenas os picos de maior abundância, sendo que os sinais próximos a linha do ruído não são resolvidos, o que explica a diferença do número de íons detectados entre os dois instrumentos. Este padrão repete-se ao longo de todo o espectro de massas.

Óleo A – Fração NSO BPOL

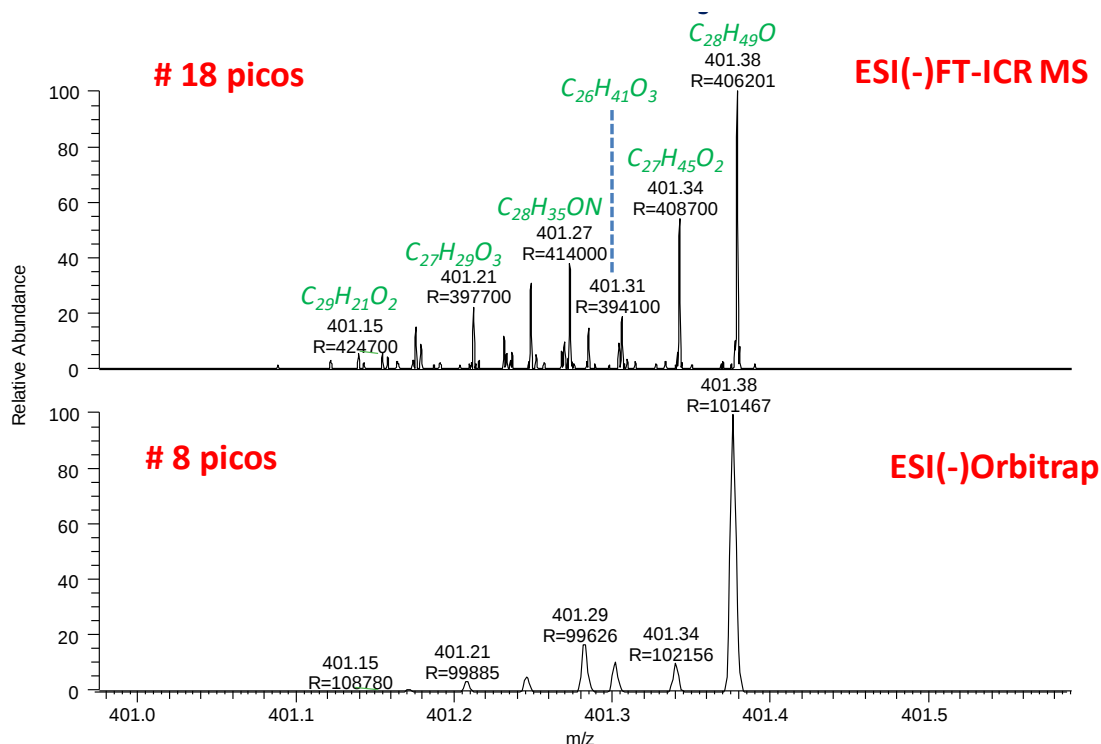


Figura 26. Expansão do espectro de ESI (-) na região de m/z 401 adquirido no FT-ICR MS e Orbitrap Q-Exactive da fração NSO BPOL do óleo A.

As figuras 26 a 29 ilustram a comparação entre a distribuição elementar de classes para as frações do óleo A obtidas a partir dos espectros de FT-ICR MS e Orbitrap Exactive. Note-se que mesmo categorizando as classes em grupos (N_x , NO_y e O_z), a diferença entre os perfis obtidos pelos dois equipamentos é bem considerável. Observando o perfil de classes, nota-se que em ambos modos que todas as frações são distinto. No entanto, as frações AC, modo negativo, e BAS,

modo positivo, apresentaram uma distribuição similar nos dois equipamentos avaliados. Já em relação as classes minoritárias, as diferenças são ainda maiores. Por consequência, do poder de resolução do Orbitrap Q-Exactive, inferior ao do FT-ICR MS, ser capaz de resolver apenas os sinais de maior intensidade. Ou seja, aqueles sinais próximos a linha-base não são resolvidos ou não são detectados.

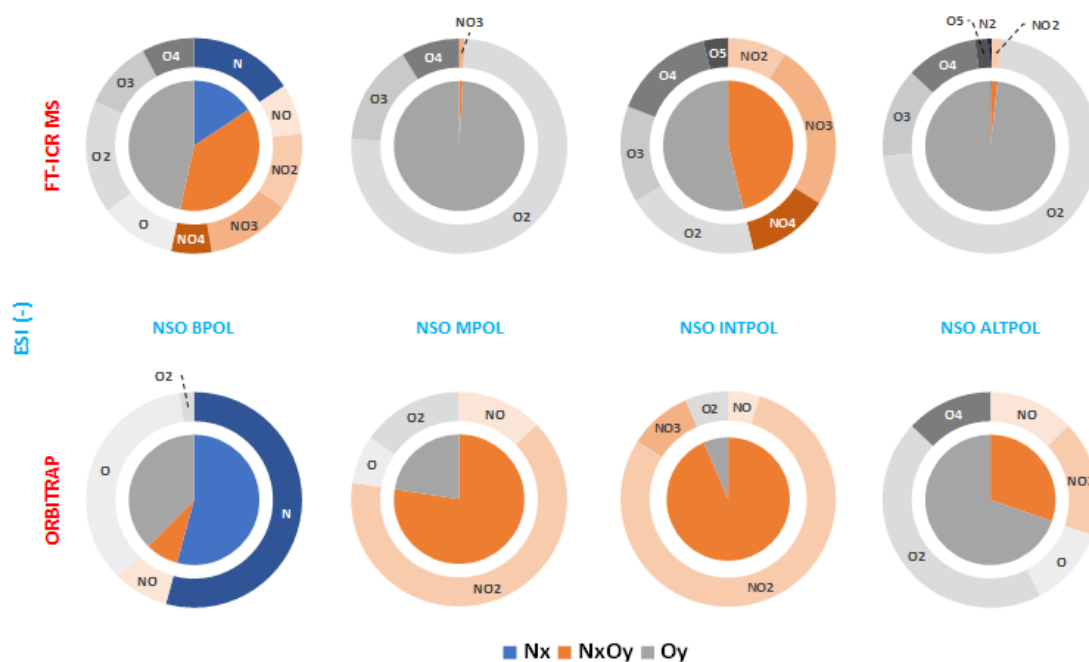


Figura 27. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo A obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

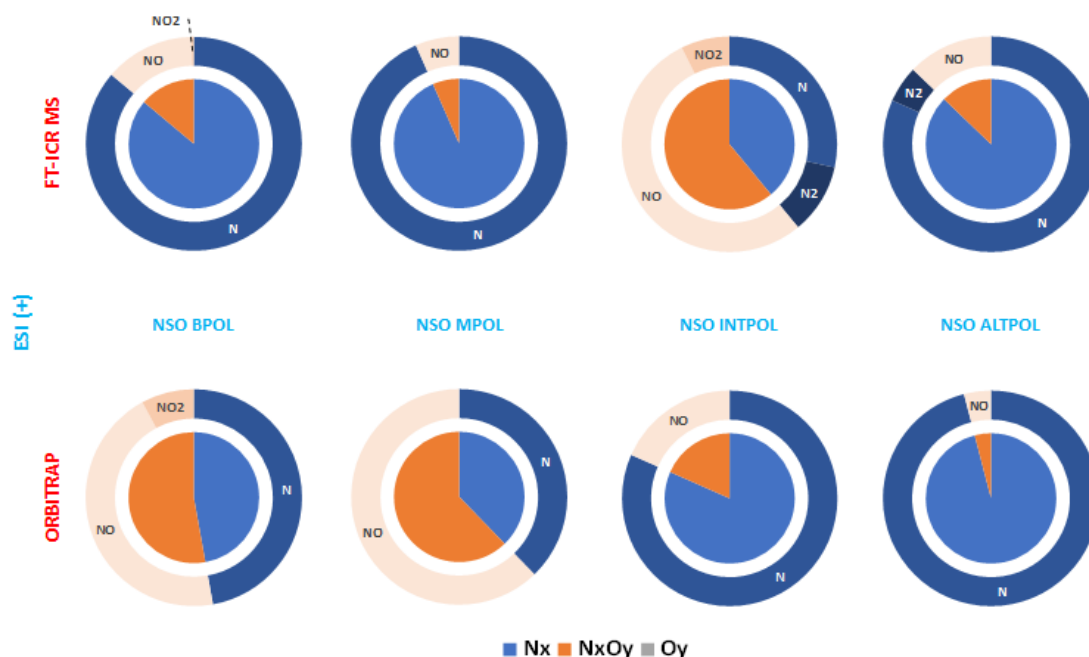


Figura 28. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo A obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

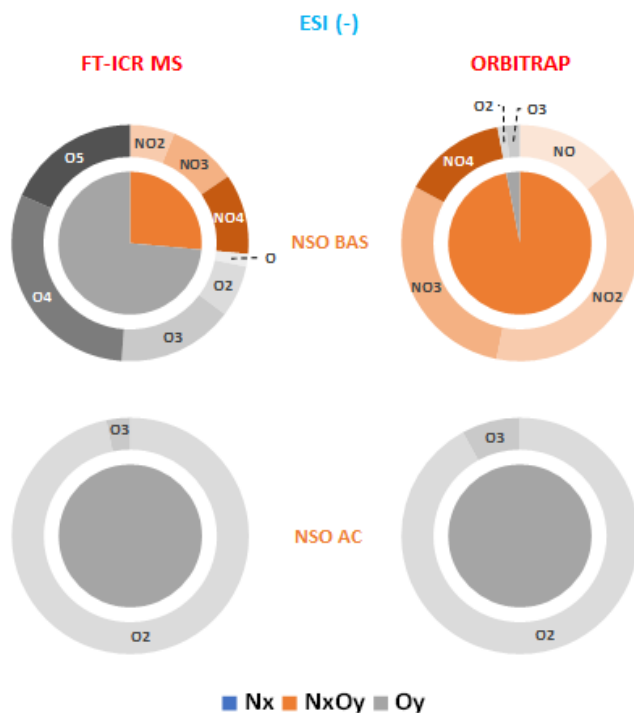


Figura 29. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo A obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

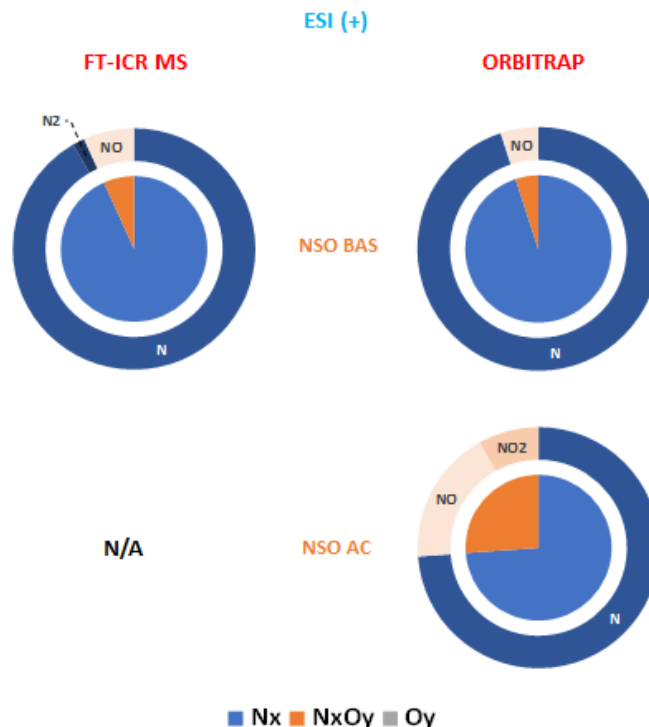


Figura 30. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo A obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. *N/A significa que por causa de interferentes não foi possível processar o espectro.

4.3. Correlação dos Dados de Espectrometria de Massas de Ultra-Alta Resolução com Parâmetros Geoquímicos

A avaliação dos dados obtidos pela análises dos compostos polares, às vezes, não possibilita uma clara distinção entre os óleos, por exemplo o gráfico de DBE *versus* o número de carbono da classe O2 das frações ALTPOL de cada óleo (figura 30), que não apresentou uma distinção clara entre eles. Entretanto, como ilustrado na tabela 1, os óleos tem caraterísticas distintas. Com isso, foi utilizado a caracterização clássica, que é a caracterização de biomarcadores por GC, para balizar novos indicadores, já expressos na literatura, para avaliar a performance do Orbitap Q-Exactive em questões geoquímicas.

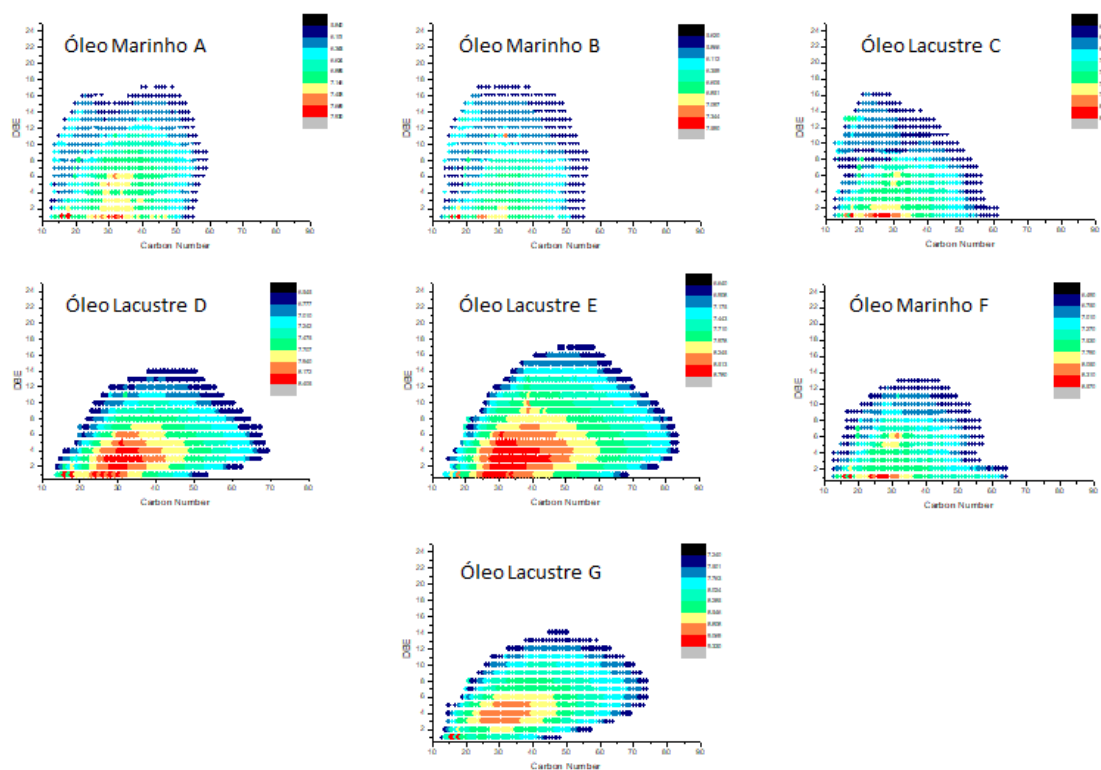


Figura 31. Gráficos de DBE versus número de carbono da classe O₂ das frações ALTPOL dos óleos obtidas pela análise ESI (-) Orbitrap Q-Exactive.

Tabela 1. Dados da caracterização clássica (como origem, porcentagem de saturados, aromáticos e polares) de cada óleo.

Óleo	Origem	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Polares (%)	Ts/(Ts+Tm)
A	Marinho	52.98	23.23	23.79	0.48937
B	Marinho	56.68	18.07	25.25	0.56558
C	Lacustre	54.91	21.09	24	0.26919
D	Lacustre	66.56	19.13	14.31	0.38355
E	Lacustre	53.85	17.24	28.91	0.35234
F	Marinho	61.1	16.33	22.57	0.55808
G	Lacustre	49.45	16.79	33.76	0.18224

Correlacionando os dados de aromaticidade com a razão hidrogênio / carbono (H/C) da classe O₂ das frações ALTPOL, no qual esta razão é definida por:

$$\frac{H}{C} \text{ Ratio: } \frac{\sum H/C > 1}{\sum H/C < 1} \quad (\text{equação 3})$$

verifica-se na figura 31 que esse critério de classificação possibilita a separação das amostras em dois grupos distintos de óleos. Em que, o grupo de amostra 1, à esquerda, são relacionadas aos maiores valores de aromaticidade (%) e menores valores da razão H/C. Em compensação, o grupo de amostras 2, à direita, apresentam menores valores de aromaticidade (%) e maior razão H/C.

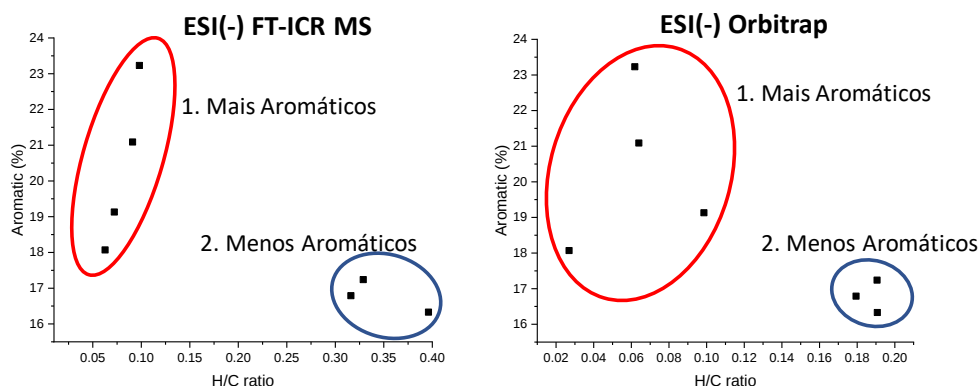


Figura 32. Aromaticidade (%) relacionada as alterações da razão H/C para as frações de alta-polaridade na classe O2 obtidas a partir da análise de ESI (-) realizada no Orbitrap Q-Exactive (a); FT-ICR MS (b).

Além disso, as frações ALTPOL dos óleos foram separados com base nas quantidades relativas das três principais classes elementares: N_x , O_y e N_xO_y , como mostrado na o diagrama ternário (figura 32). Para ambos analisadores, Orbitrap Q-Exactive e FT-ICR MS, as amostras são agrupadas e demonstram uma linha de tendência, onde os óleos lacustres e marinhos são separados facilmente. Os resultados sugerem que a distribuição de compostos polares poderia estar relacionada ao seu conteúdo original de matéria orgânica que foi depositado sob diferentes condições ambientais.

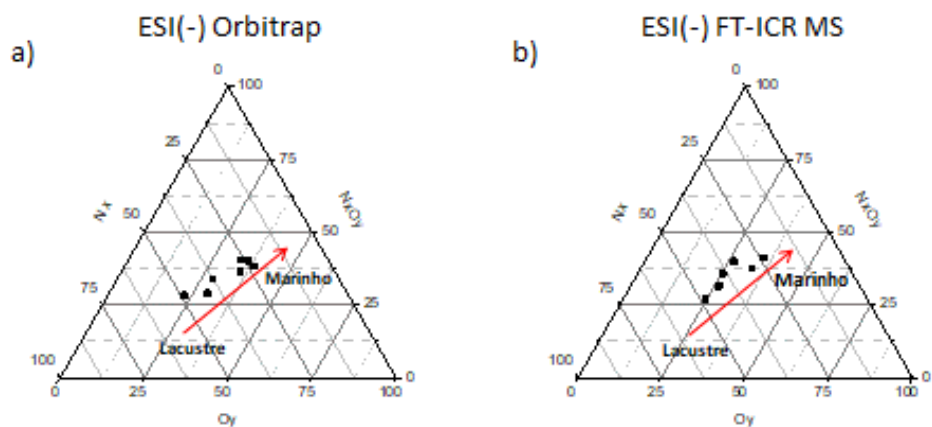


Figura 33. Diagrama ternário para as classes elementares (N_x , O_x e N_yO_x) mais abundantes nas frações de alta-polaridade atribuídas aos resultados por ESI(-) a partir do Orbitrap Q-Exactive (a); FT-ICR MS (b).

Já o diagrama ternário para os DBE 5, 7 e 14 apresentou uma tendência linear em relação com a maturidade térmica dos óleos, como ilustra a figura 33. Complementarmente, há uma correlação entre os dados da figura 31 com relação a distribuição das amostras na figura 33, já que o impacto da maturidade térmica está intimamente relacionado ao aumento do valor de DBE. Adicionalmente, temos a ampla discriminação das frações utilizadas conforme o óleo original. Nesse caso, as frações foram claramente discriminados pela sua maturidade térmica, onde os últimos podem ser classificados como os mais termicamente maduro. Além disso, constata-se a eficácia dos resultados obtidos por ambas técnicas de UHR-MS (Fig. 33 a – b).

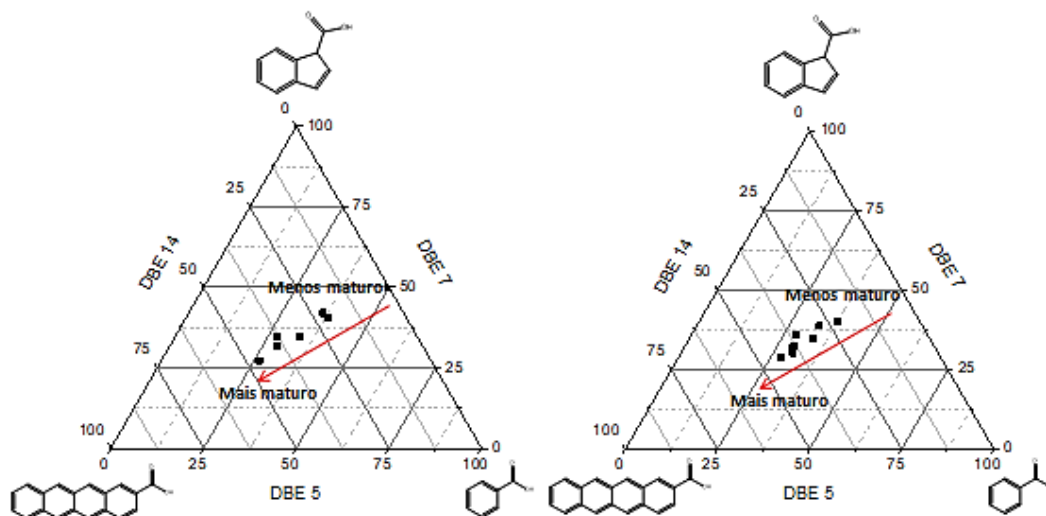


Figura 34. Diagrama ternário para os DBE 5; 7 e 14 para as frações ALTPOL na classe O2 obtidas a partir da análise de ESI (-) realizada no Orbitrap Q-Exactive (a); FT-ICR MS (b).

Por outro lado, avaliando a maturidade térmica pelo parâmetro $T_s/(T_s+T_m)$, temos novamente a discriminação das amostras em grupos distintos em que a razão DBE é dada por:

$$DBE\ Ratio = \frac{\sum DBE\ 9 - 12}{\sum DBE\ 15 - 18} \quad (\text{equação 4})$$

A razão $T_s/(T_s + T_m)$ é mais confiável como um indicador de maturidade ao avaliar os óleos conforme sua origem, principalmente relativo a seu ambiente deposicional. Pelo fato desta razão $T_s/(T_s + T_m)$ seja controlada em algum grau o ambiente deposicional. Visto que parâmetro é composto por $18\alpha(H)$ -22,29,30-trisnorneohopano (T_s) e $17\alpha(H)$ -22,29,30-trisnoropano e o T_s é mais estável à maturidade térmica do que o T_m . Conforme as figuras 34, os óleos do grupo 1, à direita, são os termicamente mais maturos, pois apresentam maior razão $T_s/(T_s + T_m)$ e maior razão referente ao DBE, como discutido nos resultados anteriores. Já os óleos do grupo 2, à esquerda, são os termicamente menos maturos (imaturo), pois possuem comportamento oposto, como observado anteriormente.

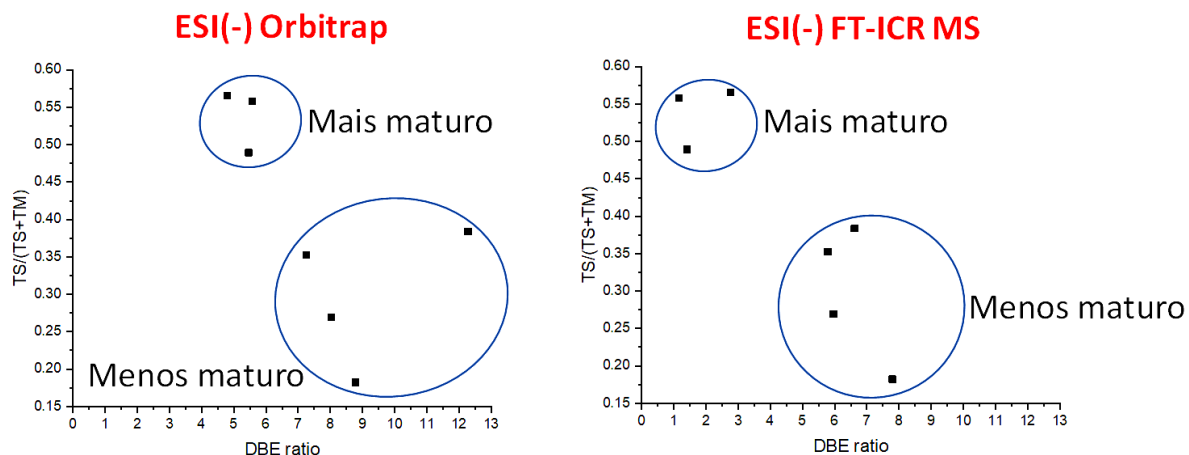


Figura 35. Correlação da maturidade termal ($TS/(TS+TM)$) com a razão DBE para as frações de alta-polaridade na classe O2 obtidas a partir da análise de ESI(-) realizada no Orbitrap Q-Exactive (a); FT-ICR MS (b).

Deste modo, os parâmetros geoquímicos dos óleos correlacionados com suas respectivas frações possibilitaram classificá-los conforme a aromaticidade, origem e maturidade térmica. Além de enfatizar que a utilização do Orbitrap é possível para solucionar algumas questões geoquímicas.

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

A UHR-MS pode acessar a composição molecular de misturas complexas e suas frações, alcançando grande detalhamento da composição dos compostos polares do petróleo. Tradicionalmente, a análise de petróleo é realizada utilizando-se FT-ICR MS devido ao poder de resolução e exatidão. Por outro lado, o Orbitrap Q-Exactive é uma nova tecnologia com futuro promissor na área de petroleômica, oferecendo elevado poder de resolução e exatidão semelhantes ao analisador FT-ICR MS.

As análises utilizando o sistema Orbitrap Q-Exactive de sete óleos e suas seis frações obtidas pelo método de MPLC: ácida (NSO AC); básica (NSO BAS), baixa polaridade (NSO BPOL); média polaridade (NSO MPOL); polaridade intermediária (NSO INTPOL); alta polaridade (NSO ALTPOL), indicam que todos os óleos são composicionalmente diferentes. Notou-se que com o aumento da polaridade das frações, há um claro aumento do número de classes detectadas, especialmente as pertencentes as classes O_y e N_xO_y . Para as frações BAS, em modo positivo detectou-se majoritariamente compostos da classe N, nitrogenados básicos, enquanto para as frações ácidas, AC, a classe majoritária é a O_2 , ácidos carboxílicos, no modo negativo.

No entanto, os perfis dos espectros e a distribuição de classes provenientes das análises das frações pelo sistema Orbitrap Q-Exactive não são semelhantes aos obtidos pelo FT-ICR MS. As diferenças são consideráveis, tanto em relação ao número, quanto a natureza das classes identificadas, especialmente as de menores intensidades. Estas diferenças podem ser associadas ao fracionamento, uma vez que não se utilizou a mesma amostragem para as análises nos dois sistemas de espectrometria de massas.

Correlacionando os parâmetros geoquímicos dos óleos com suas respectivas frações é possível classificá-los conforme a maturidade térmica, aromaticidade e biodegradação. Em geral, houve correspondência entre os dados geoquímicos e os MS, no qual foi possível distinguir óleos de origem lacustre e marinha. As construções de linhas de tendência foram essenciais, principalmente,

com relação ao indicativo de maturação termal e biodegradação, onde essas informações foram obtidas pelo ao correlacionar as frações com seus respectivos óleos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] C.F.F. Angolini, R. Capilla, A.J. Marsaioli, Petroleum Biodegradation Effects on Polar Acidic Compounds and Correlation with Their Corresponded Hydrocarbon Fractions, *Energy and Fuels*. 29 (2015) 4886–4892.
- [2] S. Eliuk, A. Makarov, Evolution of Orbitrap Mass Spectrometry Instrumentation, *Annu. Rev. Anal. Chem.* 8 (2015) 61–80.
- [3] J.H. Gross, *Mass Spectrometry A TextBook*, 2004.
- [4] E. Hoffmann, V. Stroobant, *Mass Spectrometry*, 2007.
- [5] C.S. Hsu, C.L. Hendrickson, R.P. Rodgers, A.M. McKenna, A.G. Marshall, Petroleomics: Advanced molecular probe for petroleum heavy ends, *J. Mass Spectrom.* 46 (2011) 337–343.
- [6] C.A. Hughey, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, K. Qian, W.K. Robbins, Identification of acidic NSO compounds in crude oils of different geochemical origins by negative ion electrospray Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry, *Org. Geochem.* 33 (2002) 743–759.
- [7] W.D. MacCain, *The Properties of Petroleum Flui*, Second edi, 1990.
- [8] A.G. Marshall, G.T. Blakney, S.C. Beu, C.L. Hendrickson, A.M. McKenna, J.M. Purcell, R.P. Rodgers, F. Xian, Petroleomics: A Test Bed for Ultra-High-Resolution Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, *Eur. J. Mass Spectrom.* 16 (2010) 367–371.
- [9] A.G. Marshall, R.P. Rodgers, Petroleomics: The Next Grand Challenge for Chemical Analysis, *Acc. Chem. Res.* 37 (2004) 53–59.
- [10] A.G. Marshall, R.P. Rodgers, Petroleomics: Chemistry of the underworld, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 105 (2008) 18090–18095.
- [11] L.L. Martins, C.F.F. Angolini, G.F. Da Cruz, A.J. Marsaioli, Characterization of acidic compounds in brazilian tar sand bitumens by LTQ Orbitrap XL: Assessing biodegradation using petroleomics, *J. Braz. Chem. Soc.* 28 (2017)

848–857.

- [12] T.B.P. Oldenburg, M. Brown, B. Bennett, S.R. Larter, The impact of thermal maturity level on the composition of crude oils, assessed using ultra-high resolution mass spectrometry, *Org. Geochem.* 75 (2014) 151–168.
- [13] Y. Pan, Y. Liao, Q. Shi, C.S. Hsu, Acidic and neutral polar NSO compounds in heavily biodegraded oils characterized by negative-ion ESI FT-ICR MS, *Energy and Fuels*. 27 (2013) 2960–2973.
- [14] R.C.L. Pereira, R.C. Simas, Y.E. Corilo, B.G. Vaz, C.F. Klitzke, E.M. Schmidt, M.A. Pudenzi, R.M.C.F. Silva, E.T. Moraes, W.L. Bastos, M.N. Eberlin, H.D.L. Nascimento, Precision in Petroleomics via Ultrahigh Resolution Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry, *Energy & Fuels*. 27 (2013) 7208–7216.
- [15] T.M.C. Pereira, G. Vanini, L. V. Tose, F.M.R. Cardoso, F.P. Fleming, P.T.V. Rosa, C.J. Thompson, E.V.R. Castro, B.G. Vaz, W. Romão, FT-ICR MS analysis of asphaltenes: Asphaltenes go in, fullerenes come out, *Fuel*. 131 (2014) 49–58.
- [16] K.E. Peters, C.C. Walters, J.M. Moldowan, *The Biomarker Guide: I. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History*, Second edi, 2005.
- [17] A.E. Pomerantz, O.C. Mullins, G. Paul, J. Ruzicka, M. Sanders, Orbitrap mass spectrometry: A proposal for routine analysis of nonvolatile components of petroleum, *Energy and Fuels*. 25 (2011) 3077–3082.
- [18] A.E. Pomerantz, G.T. Ventura, A.M. McKenna, J.A. Cañas, J. Auman, K. Koerner, D. Curry, R.K. Nelson, C.M. Reddy, R.P. Rodgers, A.G. Marshall, K.E. Peters, O.C. Mullins, Combining biomarker and bulk compositional gradient analysis to assess reservoir connectivity, *Org. Geochem.* 41 (2010) 812–821.
- [19] S. Rocha, R. Cardoso, L. Pereira, J.G.M. Filho, Negative electrospray Fourier

transform ion cyclotron resonance mass spectrometry determination of the effects on the distribution of acids and nitrogen-containing compounds in the simulated thermal evolution of a Type-I source rock, *Org. Geochem.* (2017).

- [20] R.P. Rodgers, A.G. Marshall, *Petroleomics: Advanced Characterization of Petroleum-Derived Materials by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry (FT-ICR MS)*, *Asph. Heavy Oils, Pet.* (2007) 63–93.
- [21] R.P. Rodgers, T.M. Schaub, A.G. Marshall, *Petroleomics: MS Returns to Its Roots*, *Anal. Chem.* (2005).
- [22] J.M. Santos, F.M.L. Santos, M.N. Eberlin, A. Wisniewski, *Advanced Aspects of Crude Oils Correlating Data of Classical Biomarkers and Mass Spectrometry Petroleomics*, *Energy and Fuels*. 31 (2017) 1208–1217.
- [23] D.G. Schmid, P. Grosche, H. Bandel, G. Jung, *FTICR-mass spectrometry for high-resolution analysis in combinatorial chemistry*, *Biotechnol. Bioeng.* 71 (2000) 149–161.
- [24] E.M. Schmidt, M.A. Pudenzi, J.M. Santos, C.F.F. Angolini, R.C.L. Pereira, Y.S. Rocha, E. Denisov, E. Damoc, A. Makarov, M.N. Eberlin, *Petroleomics: Via Orbitrap mass spectrometry with resolving power above 1 000 000 at m/z 200*, *RSC Adv.* 8 (2018) 6183–6191.
- [25] D.F. Smith, D.C. Podgorski, R.P. Rodgers, G.T. Blakney, C.L. Hendrickson, *21 Tesla FT-ICR Mass Spectrometer for Ultrahigh-Resolution Analysis of Complex Organic Mixtures*, *Anal. Chem.* 90 (2018) 2041–2047.
- [26] J. Speight, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Fourth Edition, 20064186 (2006).
- [27] J.G. Speight, *Handbook of Petroleum Analysis*, 2001.
- [28] B.P. Tissot, D.H. Welte, *Petroleum Formation and Occurrence*, 1984.
- [29] B.G. Vaz, R.C. Silva, C.F. Klitzke, R.C. Simas, H.D. Lopes Nascimento, R.C.L. Pereira, D.F. Garcia, M.N. Eberlin, D.A. Azevedo, *Assessing biodegradation*

in the llanos orientales crude oils by electrospray ionization ultrahigh resolution and accuracy fourier transform mass spectrometry and chemometric analysis, *Energy and Fuels*. 27 (2013) 1277–1284.

- [30] J. Wiley, *MEDIUM-PRESSURE LIQUID*, (1996) 3296–3303.
- [31] H. Willsch, H. Clegg, B. Horsfield, M. Radke, H. Wilkes, Liquid Chromatographic Separation of Sediment, Rock, and Coal Extracts and Crude Oil into Compound Classes, *Anal. Chem.* 69 (1997) 4203–4209.
- [32] K.O. Zhurov, A.N. Kozhinov, Y.O. Tsybin, Evaluation of high-field orbitrap fourier transform mass spectrometer for petroleomics, *Energy and Fuels*. 27 (2013) 2974–2983.
- [33] R.A. Zubarev, A. Makarov, Orbitrap mass spectrometry, *Anal. Chem.* 85 (2013) 5288–5296.

ANEXOS

ANEXOS

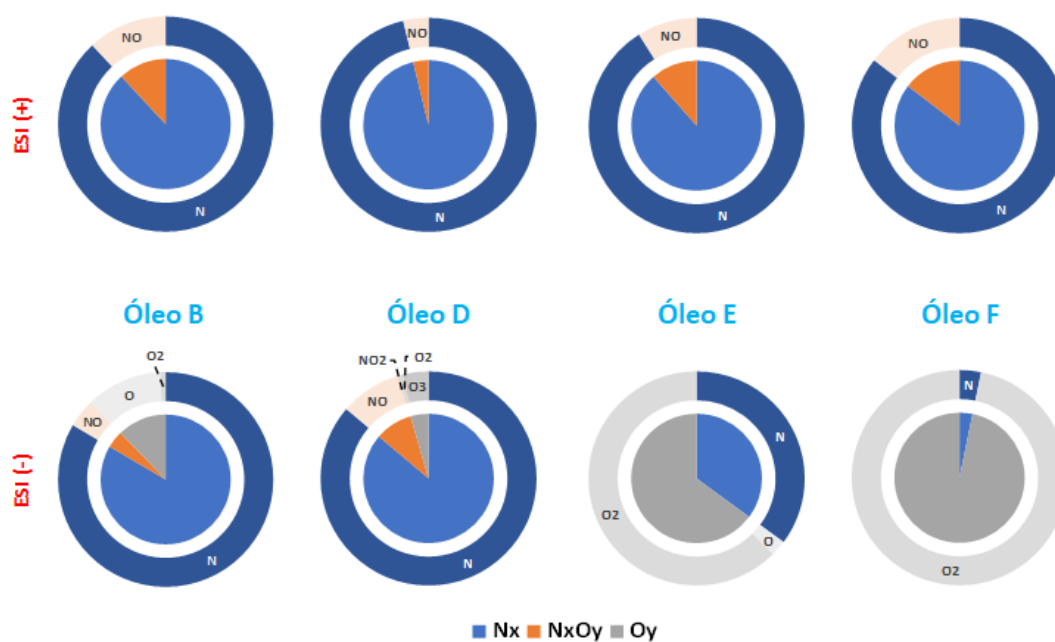


Figura 36. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes dos óleos brutos B, D, E e F obtidas a partir da análise do Orbitrap Q-Exacte.

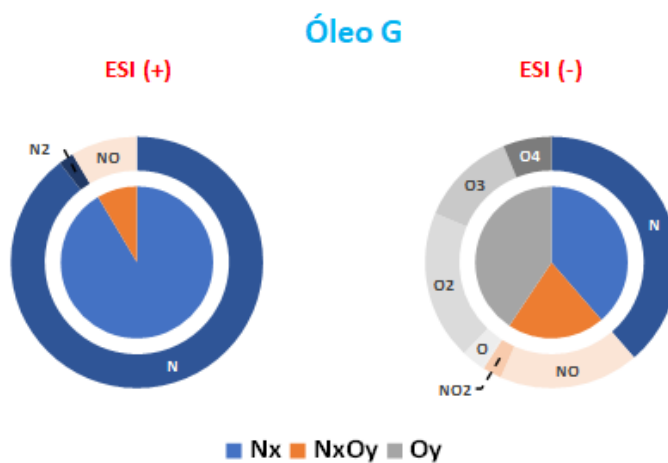


Figura 37. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes do óleo bruto G obtidas a partir da análise do Orbitrap Q-Exacte.

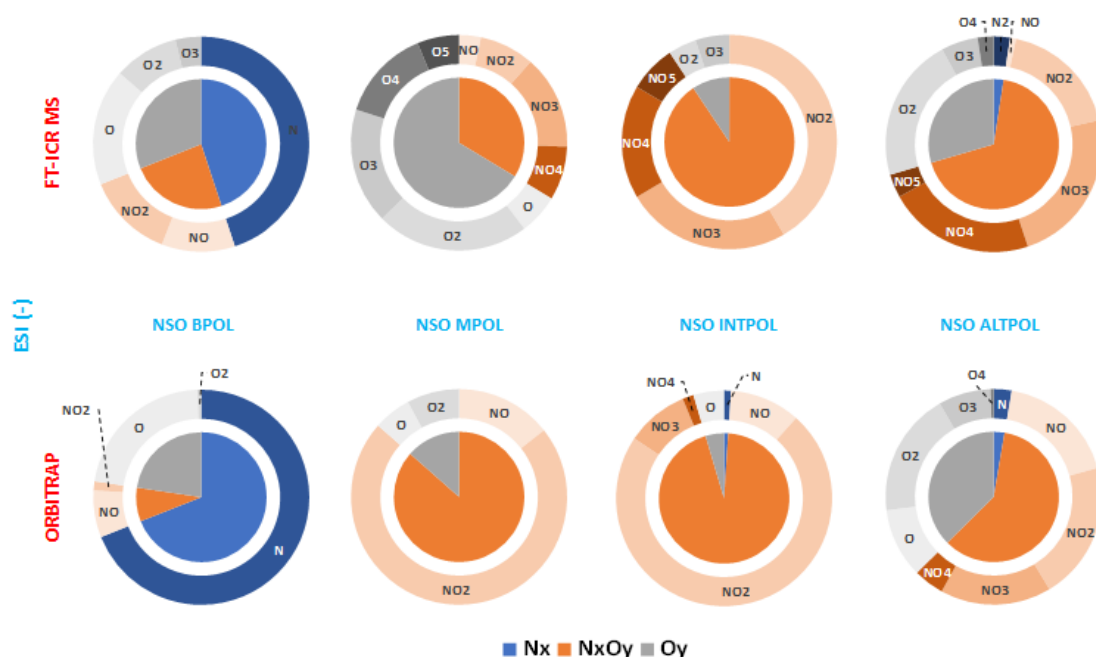


Figura 38. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo B obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

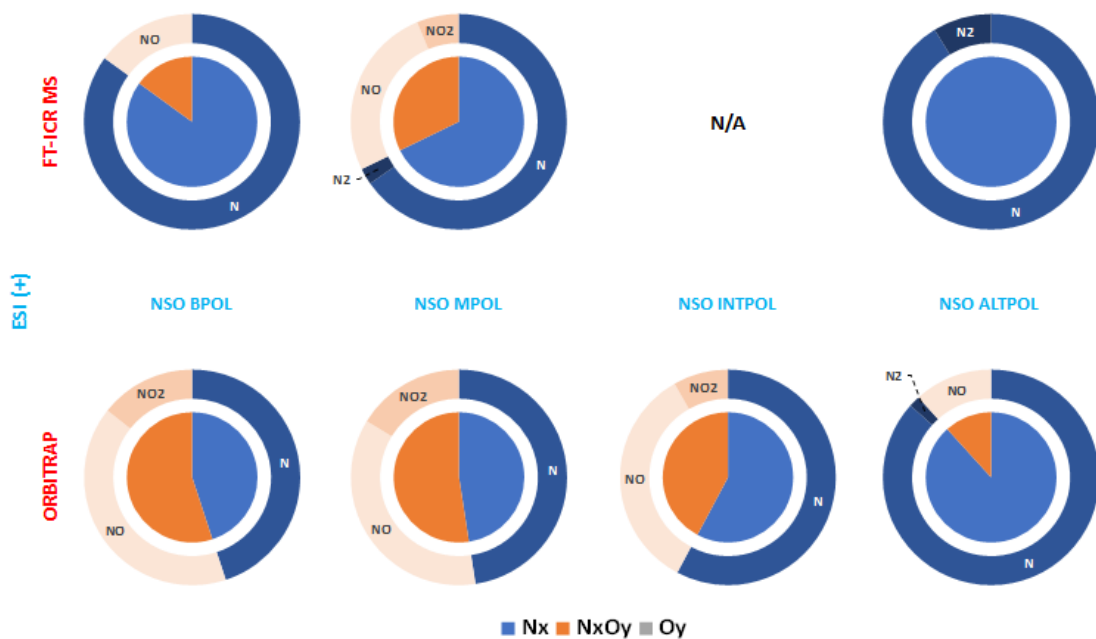


Figura 39. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo B obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. *N/A significa que por causa de interferentes não foi possível processar o espectro.

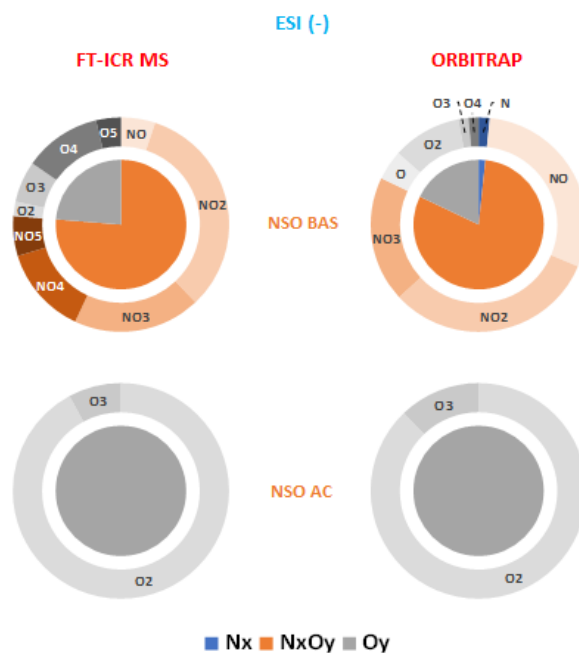


Figura 40. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo B obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

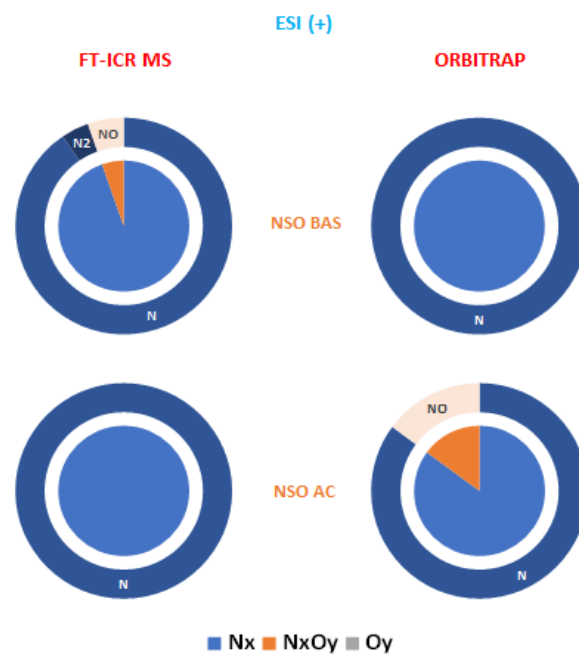


Figura 41. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo B obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

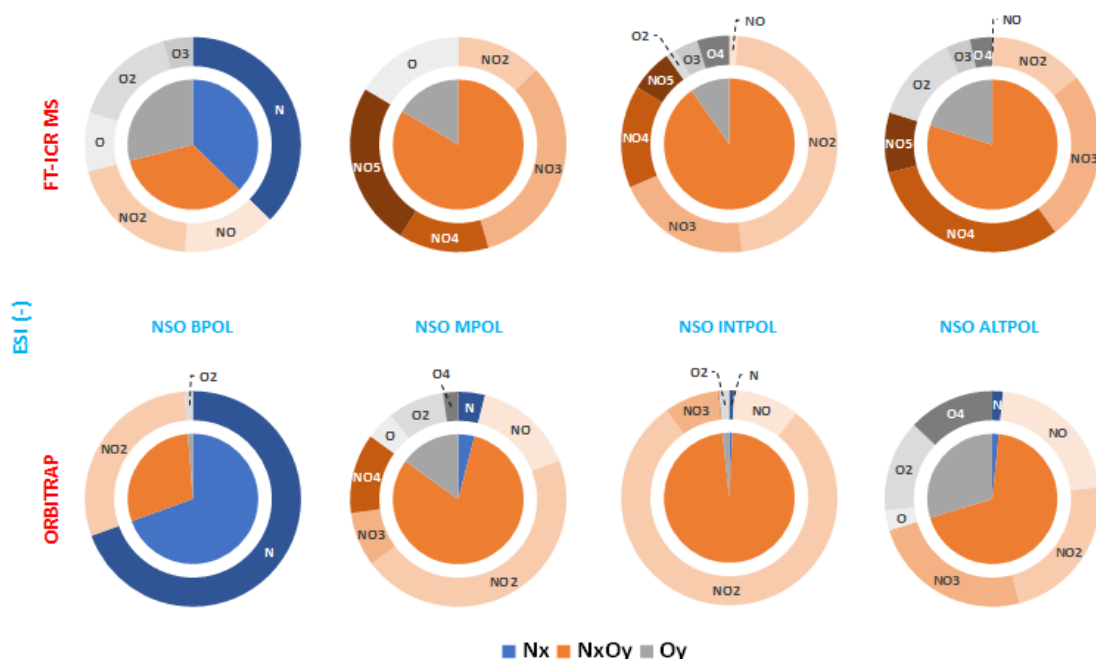


Figura 42. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo C obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

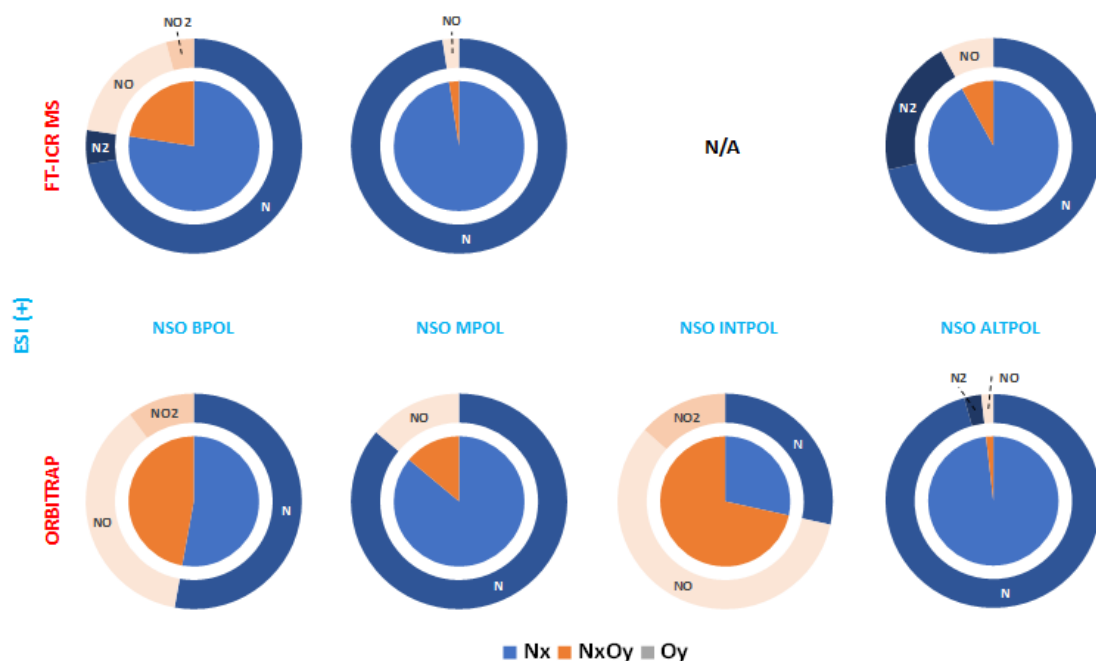


Figura 43. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo C obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. *N/A significa que por causa de interferentes não foi possível processar o espectro.

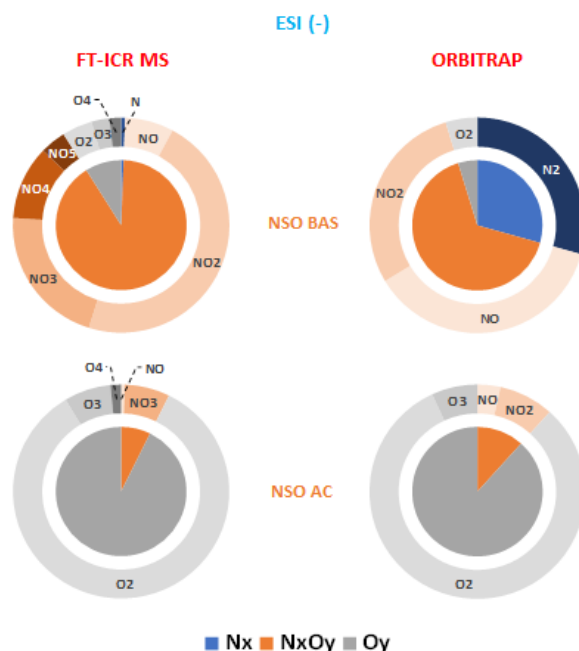


Figura 44. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo C obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

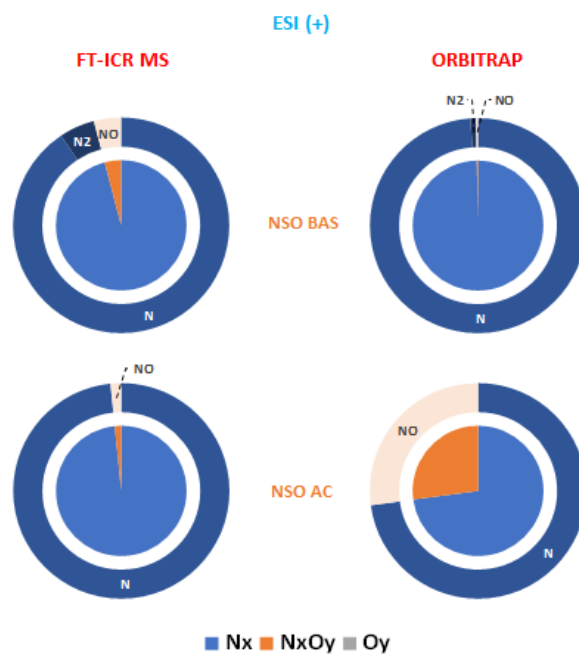


Figura 45. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo C obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

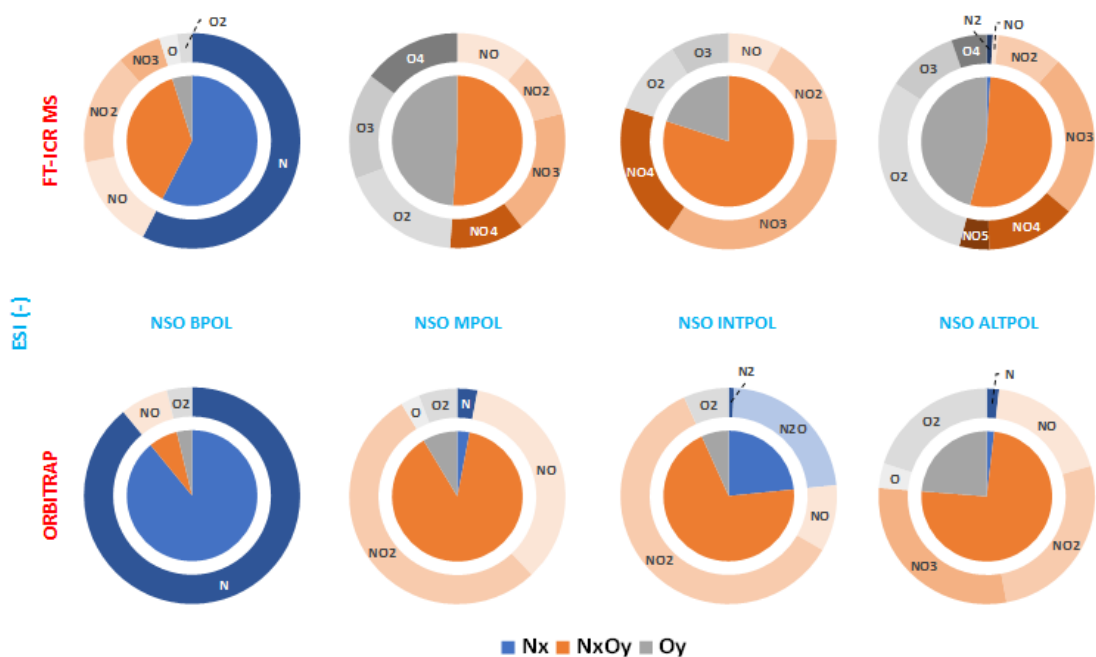


Figura 46. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo D obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

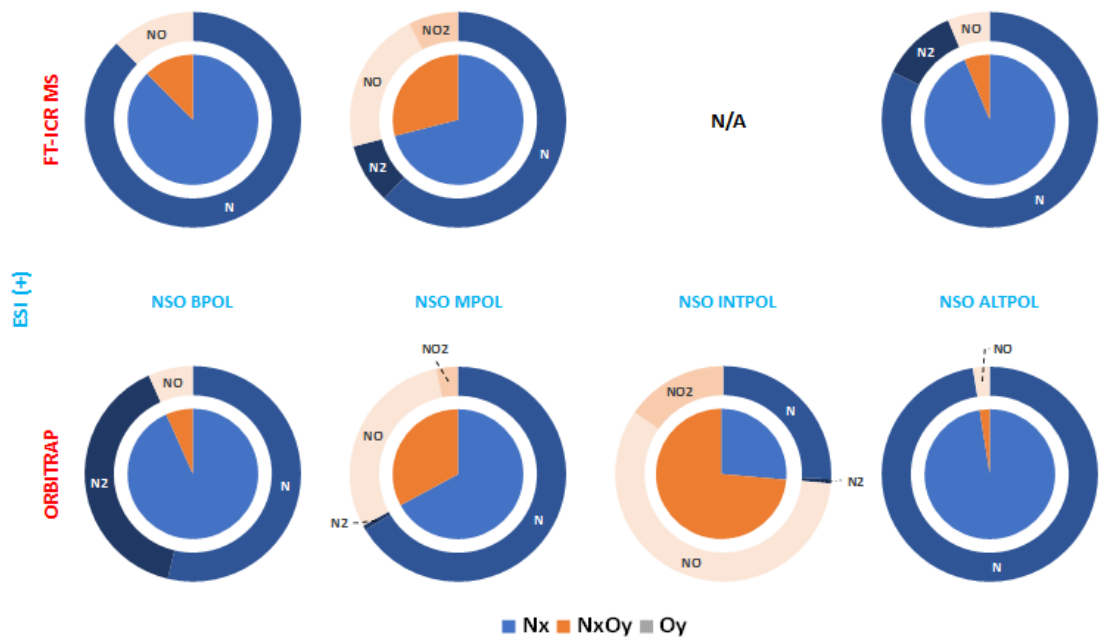


Figura 47. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo D obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. *N/A significa que por causa de interferentes não foi possível processar o espectro.

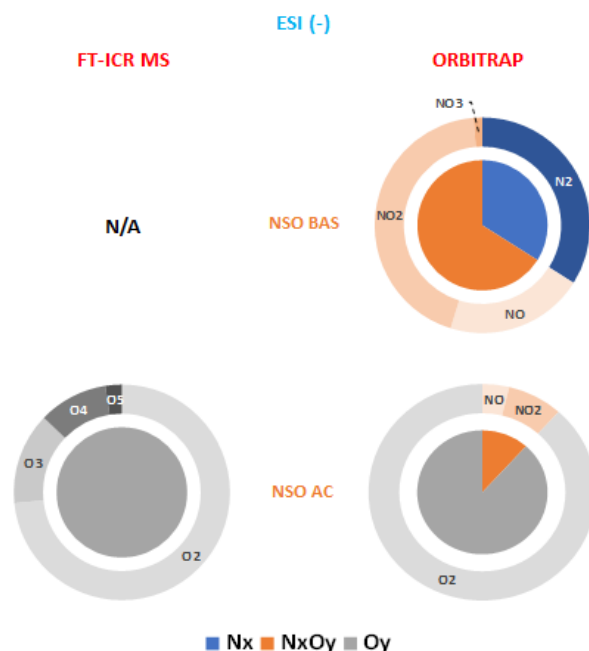


Figura 48. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo D obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. *N/A significa que por causa de interferentes não foi possível processar o espectro.

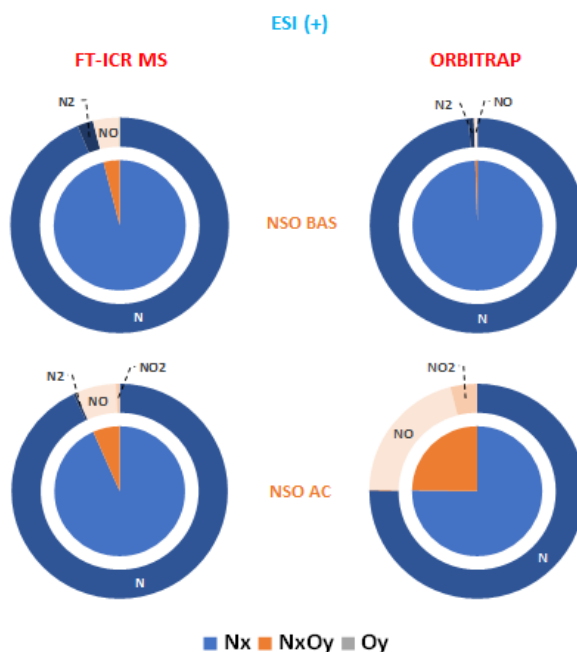


Figura 49. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo D obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

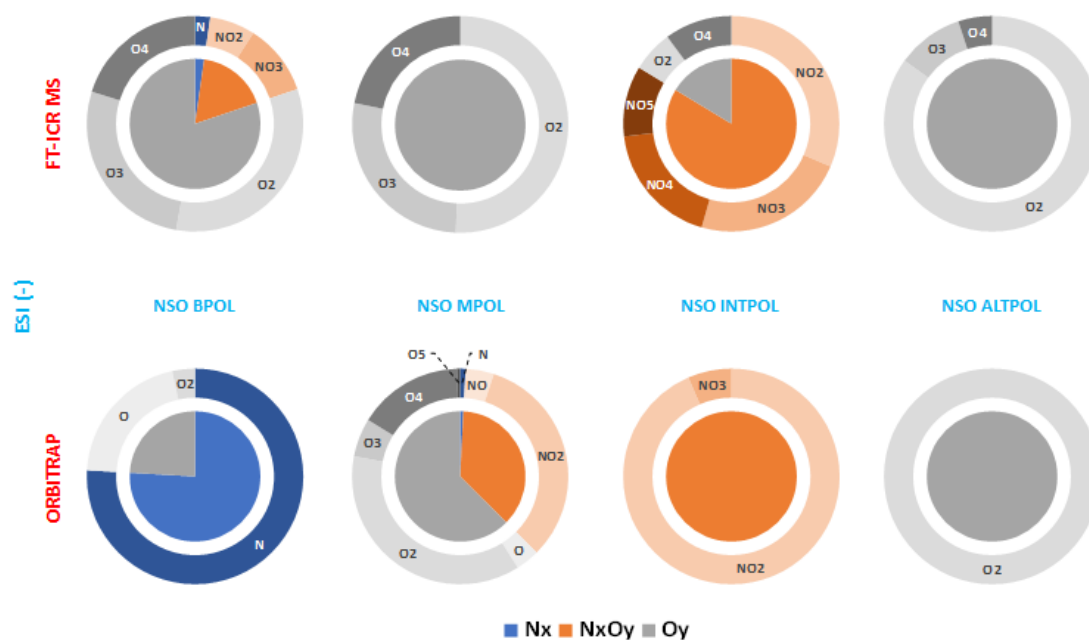


Figura 50. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo E obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

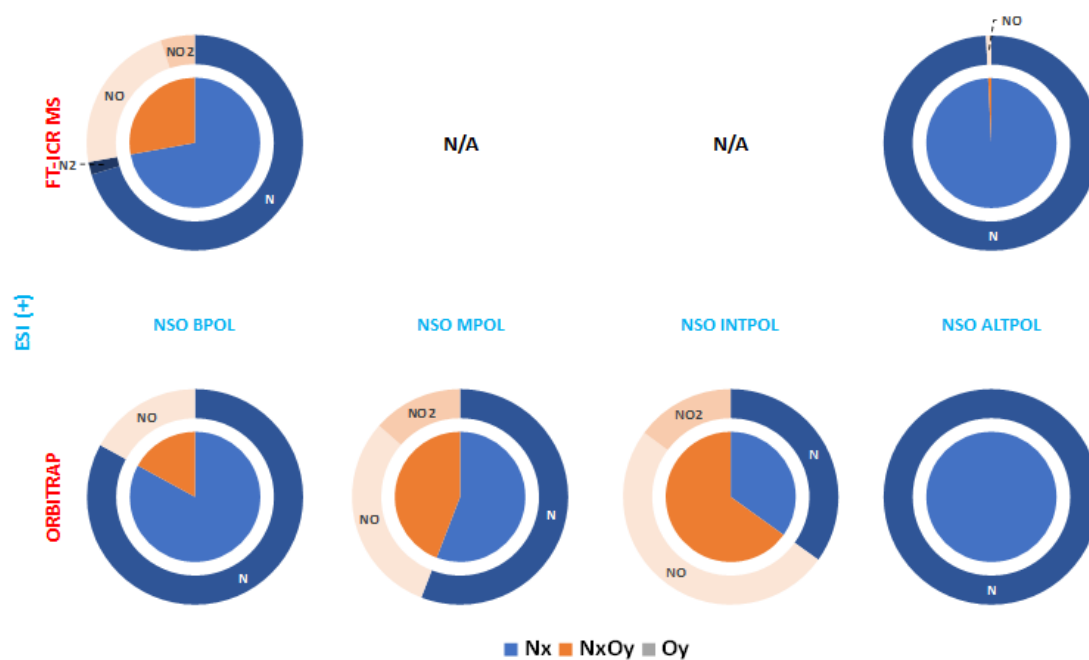


Figura 51. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo E obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. *N/A significa que por causa de interferentes não foi possível processar o espectro.

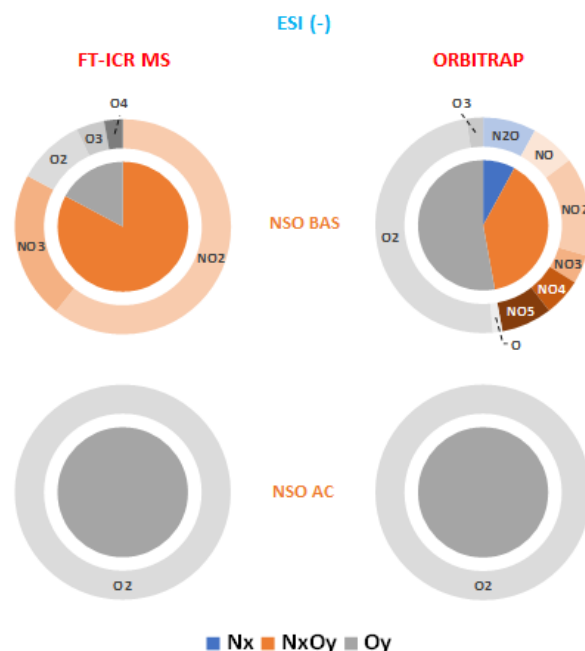


Figura 52. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo E obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

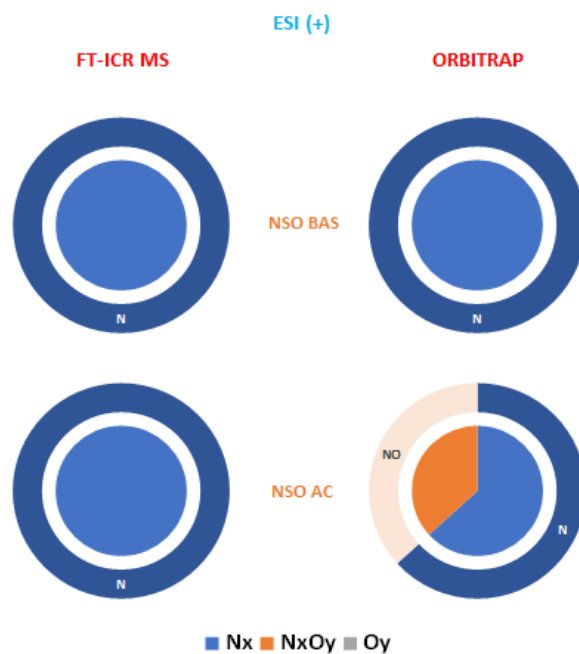


Figura 53. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo E obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

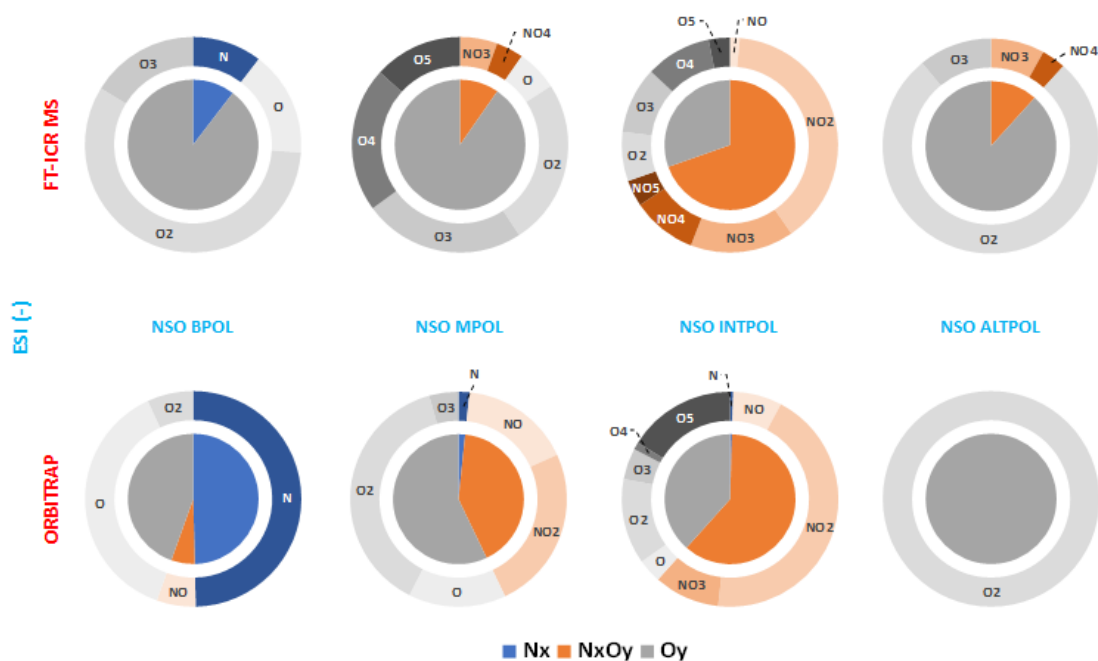


Figura 54. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo F obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

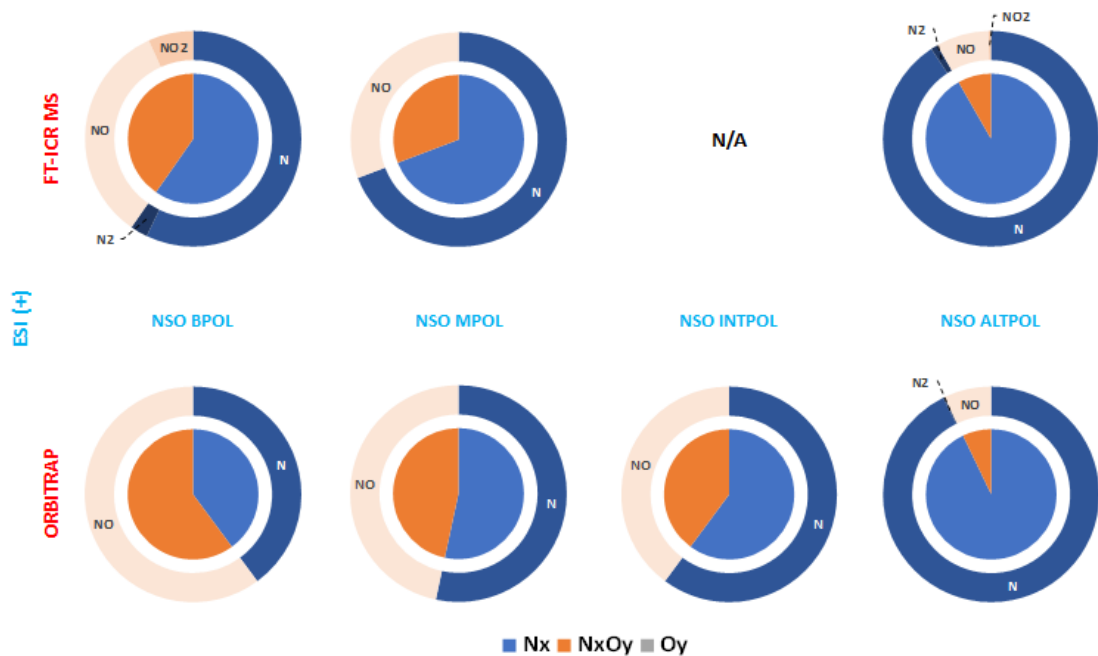


Figura 55. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo F obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive. *N/A significa que por causa de interferentes não foi possível processar o espectro.

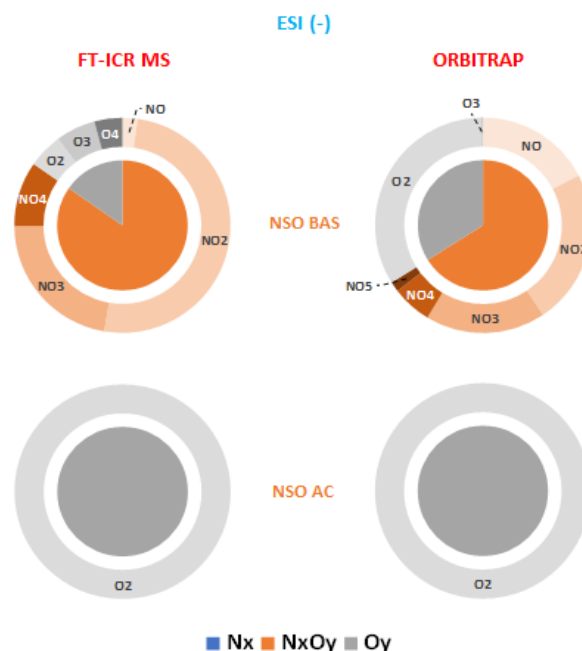


Figura 56. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo F obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

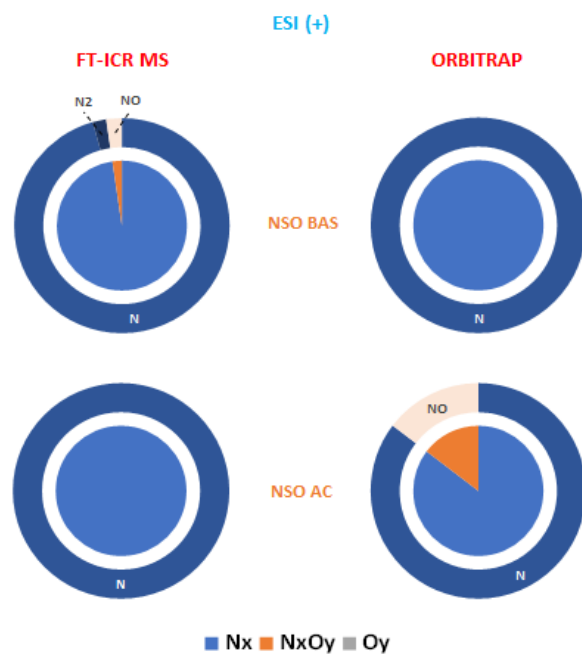


Figura 57. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo F obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

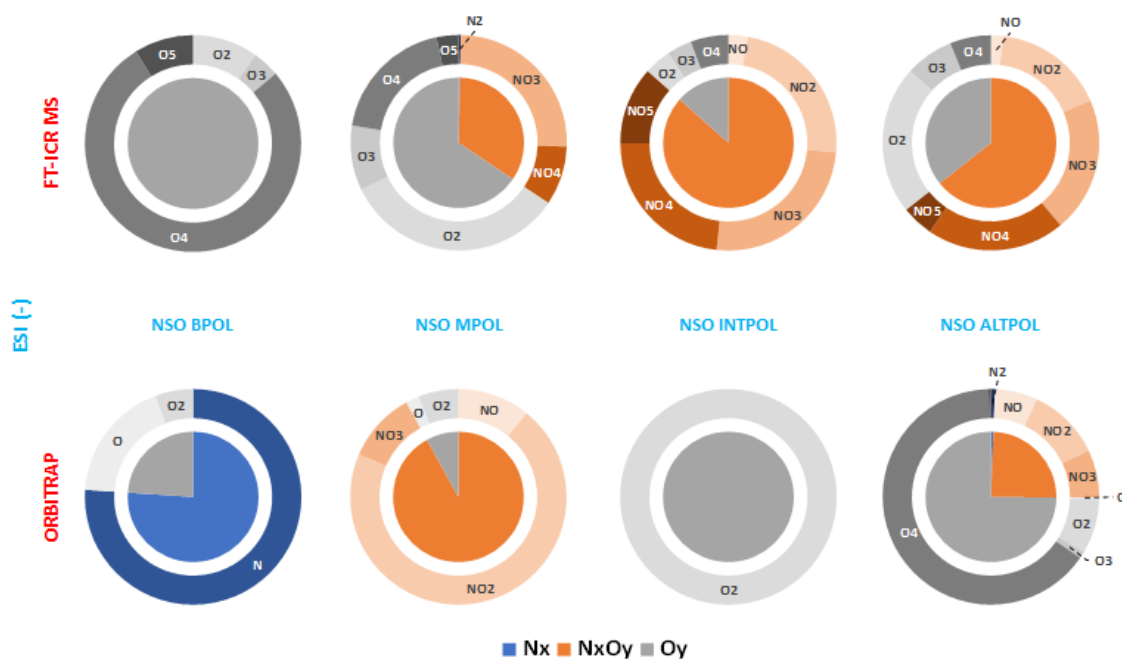


Figura 58. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo G obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

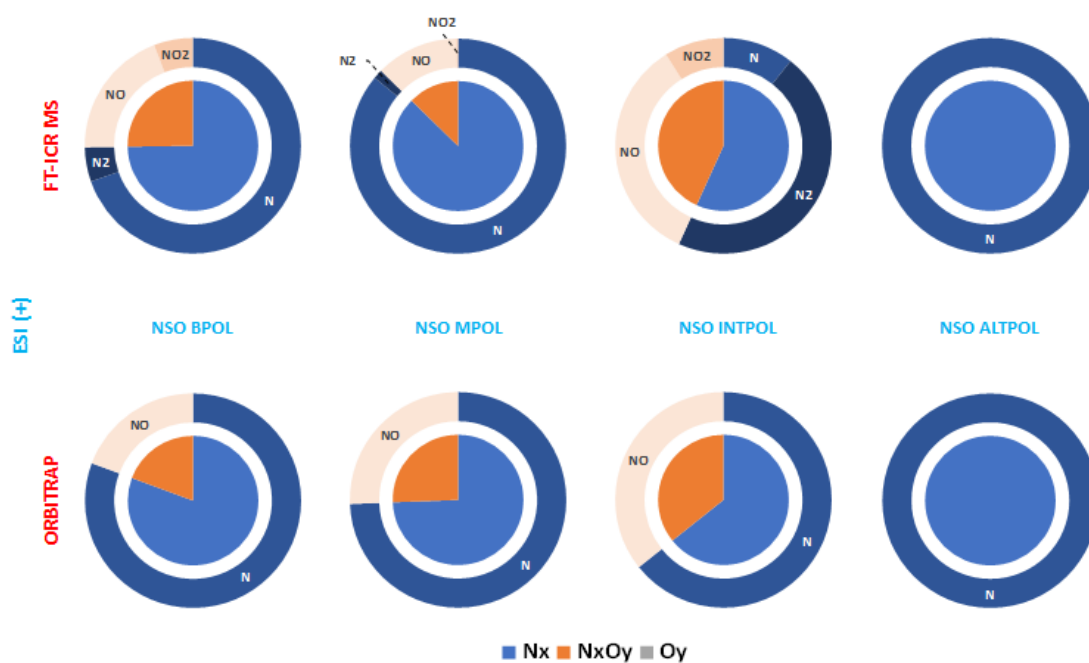


Figura 59. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações de polaridade do óleo G obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

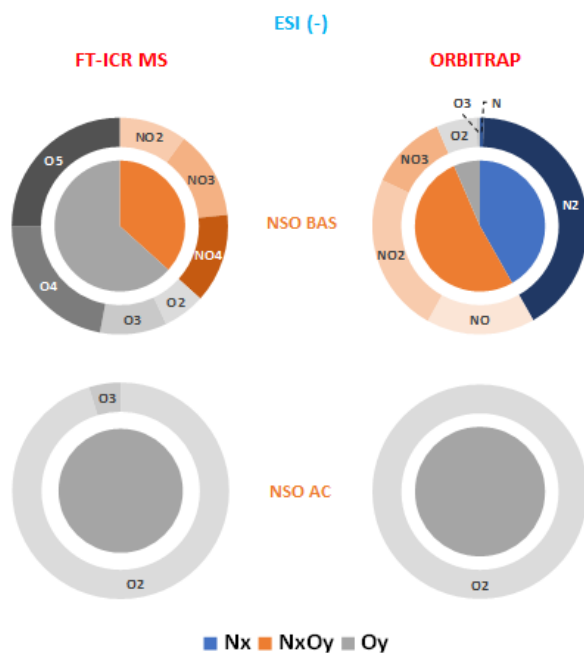


Figura 60. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo G obtidas a partir da análise de ESI (-) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.

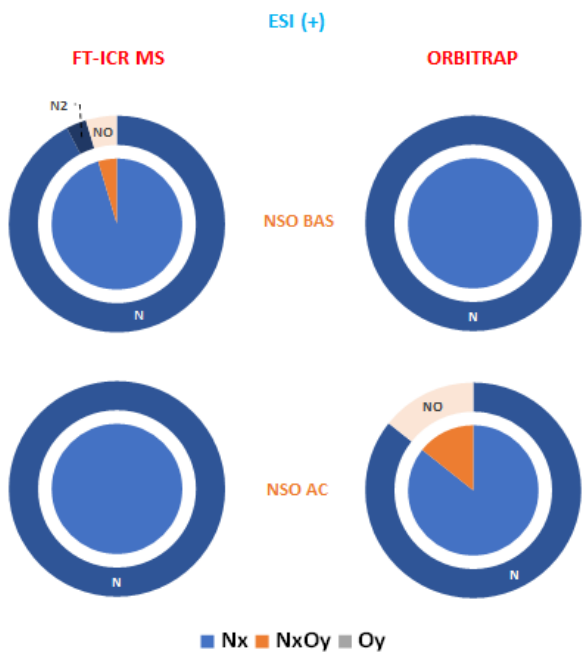


Figura 61. Diagrama geral de distribuição de classes e sumarização das classes das frações BAS e AC do óleo G obtidas a partir da análise de ESI (+) do FT-ICR MS e do Orbitrap Q-Exactive.