

Petroleômica: caracterização rápida e abrangente de petróleo bruto e derivados via espectrometria de massas FT MS de altíssima resolução e exatidão

Petroleomics: rapid and comprehensive characterization of crude oil and derivatives via ultra-high resolution and accuracy FT MS mass spectrometry

Rosineide Costa Simas | Rosana Cardoso Lopes Pereira | Clécio Fernando Klitzke | Yuri Eberlin Corilo | Boniek Gontijo Vaz | Marcos Albieri Pudenzi | Eduardo Morgado Schmidt | Heliara Dalva Lopes do Nascimento | Erica Tavares de Morais | Wagner Leonel Bastos | Marcos Nogueira Eberlin

resumo

Uma nova fronteira na caracterização de petróleo surgiu através do desenvolvimento da técnica conhecida como petroleômica, que utiliza a ionização por *electrospray* e a espectrometria de massas por transformada de Fourier (ESI-FT MS). A petroleômica por ESI-FT MS permite a análise e classificação dos compostos polares, presentes em óleos, com muita velocidade e altíssima resolução e exatidão, revelando

novas classes de biomarcadores para diversos aspectos geoquímicos em exploração e refino, tais como: origem, biodegradação, evolução térmica, acidez, corrosividade e grau API. O presente estudo mostra os resultados obtidos no desenvolvimento de métodos e na aplicação desta técnica na caracterização do petróleo bruto e na otimização de processos de exploração e refino de óleos brasileiros.

Palavras-chave: petroleômica | espectrometria de massas de altíssima resolução | caracterização de petróleo

abstract

A new frontier in the characterization of crude oil emerged through the development of a new technique known as petroleomics. This innovative technique uses electrospray ionization and Fourier transform mass spectrometry (ESI-FT MS), allowing the analysis of polar compounds present in oils with high speed and ultra-high resolution and accuracy. In doing so, the technique reveals new classes of biomarkers for various aspects of geochemical exploration and refining, such as origin, biodegradation, thermal evolution, acidity, corrosiveness, and API grade. This study shows the results obtained in the development of new methods and application of this technique in the characterization of Brazilian oils.

(Expanded abstract available at the end of the paper).

Keywords: petroleomics | ultra high resolution mass spectrometry | crude oil characterization

introdução

O petróleo é um óleo mineral considerado como a mistura de compostos orgânicos mais complexa presente na natureza (Tissot e Welte, 1984). Seus componentes podem ser classificados em quatro grupos principais: hidrocarbonetos saturados (parafinas e naftênicos), hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos. De acordo com a teoria orgânica moderna, o petróleo se formou a partir da matéria orgânica depositada em bacias sedimentares ao longo do tempo geológico, passando por estágios de transformações físico-químicas: diagênese, catagênese e metagênese. Inseridas nesses estágios estão as diferentes fases que a matéria orgânica pode atingir: querogênio, betume, petróleo e o gás, até finalmente atingir um estágio de resíduo carbonoso (Peters e Moldowan, 1993).

Medidas quantitativas detalhadas dos tipos de componentes e distribuição dos números de carbono do petróleo e derivados são de grande importância para o gerenciamento de processos de refino e para determinar o valor econômico do petróleo (Marshall e Rodgers, 2004). Além disso, a presença de marcadores e biomarcadores específicos que identificam características geoquímicas são fundamentais em várias áreas, na determinação da qualidade do produto final e na caracterização de óleos derramados. Informações valiosas, como origem, ambiente deposicional da matéria orgânica original, grau de maturação da rocha geradora e evolução térmica do petróleo, grau de biodegradação, e acidez e sua corrosividade, são imprescindíveis no estudo de sistemas petrolíferos e na área de refino e abastecimento.

A pesquisa de novos indicadores moleculares mais eficientes se faz necessária quando nos defrontamos com um universo de amostras que apresentam características moleculares mistas, como, por exemplo, mistura de óleos com diferentes níveis de biodegradação, mistura de óleos provenientes de diferentes rochas geradoras ou, ainda, no emprego destas moléculas para aumentar a eficiência na velocidade das análises devido à crescente demanda. Adicionalmente, a caracterização dos compostos com diferentes heteroátomos em suas estruturas (especialmente N e S) é especialmente importante para a obtenção de derivados menos poluentes, que emitam menores quantidades de gases, como NO_x e SO_x por combustão. Além disso, o conhecimento da composição química permite prever e remediar problemas como entupimentos, que podem ser causados

pelo depósito de sólidos nas tubulações, resultantes da presença de ceras, asfaltenos e hidratos na composição do petróleo, além de reduzir produtos indesejáveis e utilizar as reservas de óleo de maneira mais eficiente.

o petróleo e o desafio da análise química

A necessidade de entender a composição do petróleo para aperfeiçoar os processos envolvidos em sua extração é a alavanca do desenvolvimento e melhoria dos métodos analíticos. O desenvolvimento, a otimização e a aplicação de técnicas eficientes para a caracterização do petróleo são, porém, grandes desafios devido à enorme complexidade química do petróleo.

Processos clássicos de caracterização de misturas complexas envolvem, geralmente, múltiplas separações químicas de via-úmida, como extrações, precipitações, destilações e processos cromatográficos, procurando assim reduzir o número de componentes e então simplificar a determinação das várias composições moleculares, elementares e estruturais. Estes procedimentos, porém, são laboriosos e demandam muito tempo, implicando o gasto de grandes quantidades de solventes e geração de resíduos químicos.

O primeiro espectrômetro de massas de alta resolução foi desenvolvido para a análise de destilados de petróleo. A aquisição de espectros de alta resolução utilizando equipamentos de campo magnético, no entanto, poderia levar horas. Além disso, a principal técnica de ionização disponível na época, ionização por elétrons (EI), consistia no bombardeamento da amostra volatilizada com elétrons de alta energia (~70eV), resultando em extensiva fragmentação dos cátions radicalares formados (M^+). Como resultado, a análise de petróleo por espectrometria de massas era limitada a componentes suficientemente voláteis (como os de baixa massa molecular e apolares), sendo feita com pré-separação via cromatografia a gás (GC-MS). Ainda hoje, a GC-MS é utilizada como uma das principais técnicas de caracterização da fração de hidrocarbonetos em petróleo.

espectrometria de massas de ressonância ciclotrônica de íons por transformada de Fourier (FT-ICR MS)

O desenvolvimento da espectrometria de massas por transformada de Fourier (FT MS) no início da década de 1970 (Comisarow e Marshall, 1974;

Marshall, 1985) tornou possível a obtenção de espectros com altíssima resolução (poder de resolução $m/\Delta m 50\% > 100.000$) em poucos segundos. A determinação da razão massa/carga (m/z) no analisador de FT MS, com elevada resolução, é baseada no movimento ciclotrônico de íons (Marshall *et al.*, 1998). Esse movimento é devido ao deslocamento de um íon presente em um campo magnético uniforme, B , no qual estará sujeito a uma força dada pela equação 1:

$$F = qv \times B \quad (1)$$

Onde:

q = carga do íon;
 v = velocidade.

A carga do íon q é uma denotação física, enquanto z é uma denotação química. O campo magnético faz com que os íons tenham uma trajetória circular com raio (r); ou seja, um movimento ciclotrônico. A equação 2 mostra uma relação inversa entre o raio e o campo magnético, indicando que campos magnéticos altos criam raios iônicos pequenos.

$$r = mv/qB \quad (2)$$

Onde:

m = massa;
 r = raio da trajetória do íon.

A equação 3 é a equação ciclotrônica, na qual a frequência ciclotrônica, denotada por ωc , é descrita como:

$$\omega c = qB/m \quad (3)$$

Uma característica notável da equação 3 é que todos os íons com mesma m/z terão a mesma frequência ciclotrônica, independentemente de suas velocidades. A altíssima resolução é devida, portanto, à quantidade de ciclos que determinado íon percorre ao ser excitado na presença de um campo magnético. Por exemplo, um íon de 100Da percorre a distância de ~30km durante um período de observação de 1s em uma cela de ICR com um magneto de 3 tesla (30.000gauss). Além disso, das equações 2 e 3 pode-se concluir que, quanto maior o campo magnético, menor será o raio ciclotrônico de um íon e maior será sua frequência ciclotrônica, portanto, maior será o poder de resolução (Rodgers *et al.*, 2000). O termo exatidão de

massas caracteriza quão perto é a medida da massa experimental de sua massa teórica. Idealmente, se a medida de massa pode ser realizada com altíssima exatidão, através da sua massa exata, proveniente dos defeitos de massas específicos dos átomos, chega-se a uma fórmula molecular empírica única. Entretanto, a identificação inequívoca da fórmula molecular de espectros adquiridos de amostras complexas, como o petróleo bruto, é uma tarefa complexa e trabalhosa, uma vez que existem mais de 20 mil composições químicas elementares distintas possíveis para os compostos polares de petróleo (Marshall e Rodgers, 2004).

A figura 1 apresenta, resumidamente, a sequência de passos para aquisição de um espectro no analisador de FT MS. Os íons gerados por uma fonte de ionização, como a ESI, são aprisionados na cela de ICR. Neste momento, devido à ação do campo magnético uniforme, cada íon começa a se movimentar em determinada posição. Contudo, o sinal do FT MS é detectável apenas se os íons apresentarem um movimento sincronizado (em fase). Para obter essa sincronia, aplica-se um campo elétrico (R.F) espacialmente uniforme de magnitude igual à da frequência ciclotrônica, tornando o movimento dos íons espacialmente coerente e detectável. O sinal de FT MS (domínio de tempo) é resultante, portanto, da corrente oriunda da indução (detecção) de uma imagem oscilante de uma carga ao se aproximar dos dois eletrodos condutores opostos paralelamente. O espectro em domínio de frequência é obtido pela transformada de Fourier digitalizada no domínio de tempo; em seguida, após uma simples manipulação matemática, este é transformado em domínio de m/z .

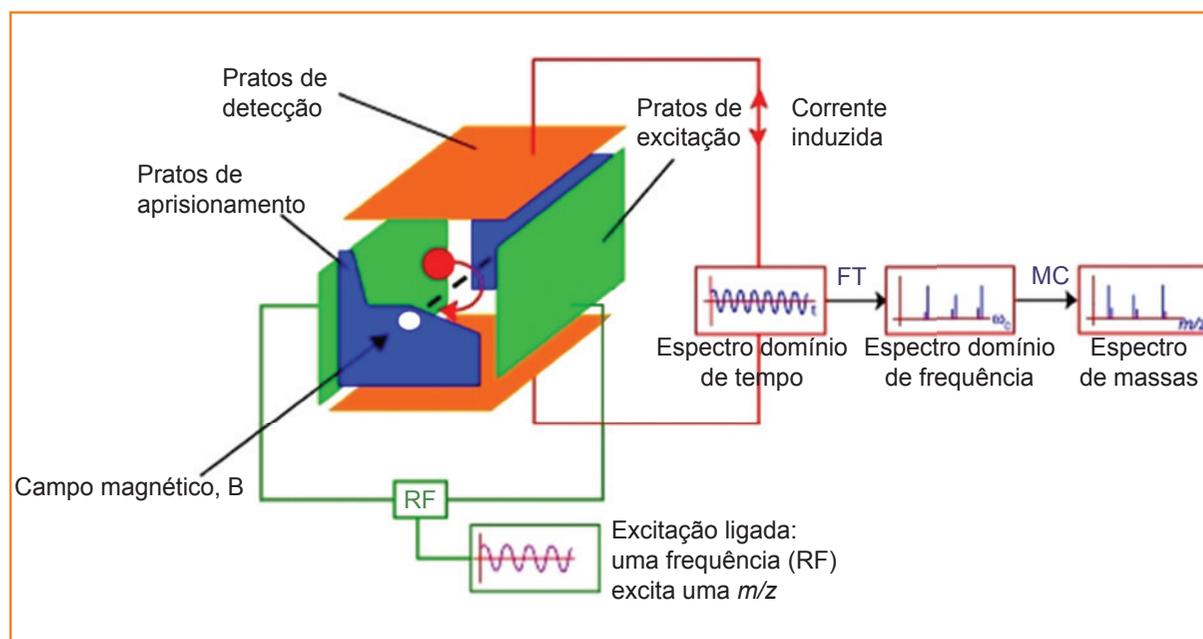
Outra característica dos analisadores FT MS é que estes requerem aproximadamente 1s para a aquisição de dados. Entretanto, como as técnicas de ionização produzem íons constantemente, é vantajoso que os íons sejam acumulados externamente ao analisador e ejetados assim que o ciclo de aquisição de dados esteja completo. Para o FT MS, os íons são acumulados em um íon *trap* linear (Belov *et al.*, 2001).

aplicações de FT-ICR MS em petroleômica

O sucesso da técnica de FT MS na análise de petróleo se deve, em grande parte, aos recentes avanços nas técnicas de ionização. A geração de íons moleculares (cátions radiculares) por EI sustentou a análise de petróleo por espectrometria de massas por décadas e esta técnica foi acoplada com sucesso a espectrômetros de massas. Entretanto, as fragmentações causadas por EI são indesejadas, pois a geração de mais de um sinal por íon analito pode complicar e poluir espectros de massas de misturas. A geração de íons formados a partir da protonação ou desprotonação ($[M+H]^+$ e $[M-H]^-$) por ionização por *electrospray* (*Electrospray Ionization* - ESI) tornou possível a caracterização detalhada sem fragmentação das espécies polares e pouco voláteis que estavam anteriormente inacessíveis para

Figura 1
Representação esquemática de FT MS mostrando o aprisionamento dos íons, detecção e geração de sinal de uma cela de ICR (Modificado de <http://www.chm.bris.ac.uk/ms/theory/fticr-massspec.html>).

Figure 1
FT MS schematic representation, showing ICR's cell ion trapping, detection and signal generation (Modified from <http://www.chm.bris.ac.uk/ms/theory/fticr-massspec.html>).



análise por espectrometria de massas. Zhan e Fenn foram os primeiros a propor que ESI poderia ionizar as espécies mais polares em amostras de petróleo (Zhan e Fenn, 2000). Estas espécies polares, apesar de representarem menos de 10% da amostra em peso, inspiraram o lançamento do FT-ICR MS na petroleômica, nome dado ao estudo das relações entre a composição química do petróleo e suas propriedades e reatividades.

A principal característica de ESI é que ela ioniza preferencialmente as espécies mais polares no petróleo (aquelas que contêm nitrogênio, oxigênio e enxofre). É uma técnica de ionização branda, de modo que fragmentações são mínimas, apenas uma espécie iônica é produzida para cada analito, originalmente presente em soluções de petróleo, e isso produz especificação química. Por exemplo, compostos contendo nitrogênio, observados em ESI como íons positivos, tipicamente se originam de espécies piridínicas (base), enquanto aqueles observados em ESI como íons negativos derivam de espécies pirrólicas (ácidas). Tendências semelhantes podem ser usadas para discriminar funcionalidades químicas, como O_x , SO_x , NS_x e NO_x e classes correlacionadas, além de seus graus de insaturação (DBE) e seus números de carbonos (Rodgers *et al.*, 2005).

Obter e interpretar espectros de ESI-FT MS apresenta, porém, um grande desafio analítico. Um espectro pode conter milhares de íons com várias m/z por massa nominal e ainda com grandes diferenças na ionização dos componentes presentes, significando que nem todos poderão estar quantitativamente representados. Muitos avanços e estudos têm sido feitos utilizando esta técnica, mas poucos focando as diferenças que podem haver entre análises e os fatores que podem contribuir para diminuir estas diferenças.

O espectro de amostras de petróleo por FT MS é usualmente muito complexo, com milhares de sinais em uma larga faixa dinâmica, podendo chegar a 50 mil íons detectados (Smith *et al.*, 2008). Há necessidade, portanto, de programas para visualização e interpretação dos dados, que, aliados à capacidade de altíssima resolução e exatidão de massas do FT MS, facilitam a identificação de moléculas orgânicas dentro destes espectros complexos (Schmitt-Kopplin *et al.*, 2008; Corilo *et al.*, 2010). Assim, a partir do conhecimento dos principais elementos contidos na amostra, a composição das moléculas pode ser determinada, mesmo nas mais complexas misturas naturais, como o petróleo, com base apenas na medida dos valores de m/z (Schrader *et al.*, 2008).

A petroleômica tem sido utilizada com muito sucesso na caracterização do petróleo bruto e suas frações, incluindo os asfaltenos e os derivados de refino, provendo, com muita rapidez e alta reprodutibilidade, um novo e elevado nível de detalhamento molecular. Séries de compostos, com ênfase nos polares, podem ser analisadas em poucos segundos diretamente de uma amostra bruta, determinando-se assim a presença e quantidade relativa de classes, suas séries homólogas, número de carbonos e DBE por meio da apresentação dos resultados em diagramas específicos direcionados a diferentes aplicações que permitem ao usuário fácil visualização do dado final. Tudo isso substituindo a utilização de uma bateria de procedimentos bem mais dispendiosos de preparação de amostras e outras técnicas, como as que envolvem separações cromatográficas.

A aplicação da técnica de ESI-FT MS pode trazer muitas respostas a problemas de grande relevância na área petrolífera. A análise por inserção direta e a caracterização das diversas classes de compostos presentes, bem como suas contribuições para a composição final (análise semiquantitativa), têm permitido estratégias assertivas e minuciosas para caracterização de óleos brutos e seus derivados. Petróleo de diferentes regiões tem apresentado perfis em análise por ESI-FT MS bastante distintos e característicos. Níveis de biodegradação e índices de corrosividade podem ser obtidos por meio da presença de compostos específicos. E tudo isso utilizando uma análise que requer poucos minutos e apenas a solubilização em solvente como preparo de amostra.

Outro fator de extrema importância na indústria do petróleo é a formação de sedimentos indesejados que está associada à presença e abundância de certas classes de compostos, presença esta que pode ser rapidamente identificada através da comparação de perfis de classes obtidos por ESI-FT MS entre óleos não causadores de depósitos contra óleos que apresentam tal inconveniência.

A instabilidade de cortes também é causada pela presença de determinadas classes de componentes do petróleo e de sua maior contribuição na composição total, e a ESI-FT MS pode não só identificar cortes com maior ou menor propensão a apresentar instabilidade, mas também acompanhar a eficácia de processos de remediação aplicados à remoção destas substâncias, como o hidrotreatamento, de forma bastante ágil e rápida.

O objetivo deste trabalho é apresentar as principais metodologias e aplicações da técnica de petroleômica

por ESI-FT MS para a caracterização do perfil de compostos polares presentes em diferentes amostras de petróleo, demonstrando o potencial da técnica em fornecer respostas para problemas frequentes da indústria petrolífera.

materiais e métodos

amostras e condições de análise por ESI(±) FT MS

Amostras de petróleo (2mg) foram dissolvidas em 1mL de tolueno. Em seguida, uma alíquota de 0,5mL desta solução foi transferida para um *vial* de 1mL e diluída com 0,5mL de metanol contendo 0,1% de ácido fórmico para análises no modo positivo ou 0,1% de hidróxido de amônio para análises no modo negativo, resultando em uma concentração final de 1mg/mL de petróleo. Esta solução foi diretamente injetada na fonte ESI do equipamento LTQ FT Ultra (Thermo Scientific, Bremen, Alemanha) com o auxílio de uma bomba de seringa (Havard). As condições de ESI foram: voltagem do capilar (310kV), *tube lens* (148V) no modo positivo e -100V no modo negativo e vazão de 5µl/min para ambos os modos. Os espectros de massas foram obtidos com 400 mil de resolução, 100 *microscans* na faixa de *m/z* 200 a 1.000.

análise de dados em petroleômica

A análise dos compostos polares de petróleo empregando ESI-FT MS permite a identificação de milhares de íons na forma de moléculas protonadas $[M+H]^+$ ou desprotonadas $[M-H]^-$ e mostra a complexidade composicional desta matriz, com centenas de íons distribuídos no espectrograma de forma gaussiana. A atribuição de fórmulas moleculares para os íons identificados nestes espectros complexos depende, também, da identificação de repetições no espectro (séries homólogas e padrões isotópicos), e não somente da altíssima exatidão. Estas estratégias, associadas a *softwares*, são necessárias para se aumentar a seletividade, pois há um aumento exponencial do número de possíveis fórmulas elementares com o aumento da massa, e dificuldades já são enfrentadas a partir de ~300Da.

processamento de dados

Os espectros obtidos foram convertidos em um arquivo no formato *.txt* utilizando o *software* Xcalibur 2.0 (Thermo Scientific, Bremen, Alemanha). Esses espectros em formato *.txt* são os arquivos de entrada do *software* PetroMS (Corilo *et al.*, 2010), que foi especialmente desenvolvido para análise de dados em petroleômica. Este *software* permite atribuição da composição elementar inequívoca para todos os sinais adquiridos através das seguintes etapas:

- 1) atribuição da *m/z* para cada sinal do espectro;
- 2) atribuição do limiar ótimo de intensidade para o ruído de cada espectro individualmente;
- 3) construção de um banco de dados teórico de correlação entre massa e fórmula molecular para os possíveis constituintes polares do petróleo;
- 4) atribuição da composição elementar para cada sinal através da comparação com este banco teórico;
- 5) eliminação de duplicidade de atribuições através da confirmação do padrão isotópico e comparação com séries homólogas.

Os resultados destes tratamentos permitem a organização dos dados por classes (heteroátomos) e tipo (*Double Bond Equivalent* - DBE) e a construção de bibliotecas gráficas para a visualização e interpretação das atribuições na forma de Diagramas de Kendrick e van Krevelen. A combinação destes algoritmos e sua execução automática formam o *software* de altíssima eficiência e alta tecnologia para tratamento e visualização de dados de petroleômica por FT- ICR MS.

resultados e discussão

Neste trabalho, apresentamos a sistemática de análise de petróleo por ESI-FT MS. Analisamos então três amostras de petróleo representativas com o objetivo de comparar a diversidade de classes de heteroátomos de compostos polares e a distribuição dos seus componentes dentro de cada classe. A figura 2 mostra os espectros característicos para a Amostra 1

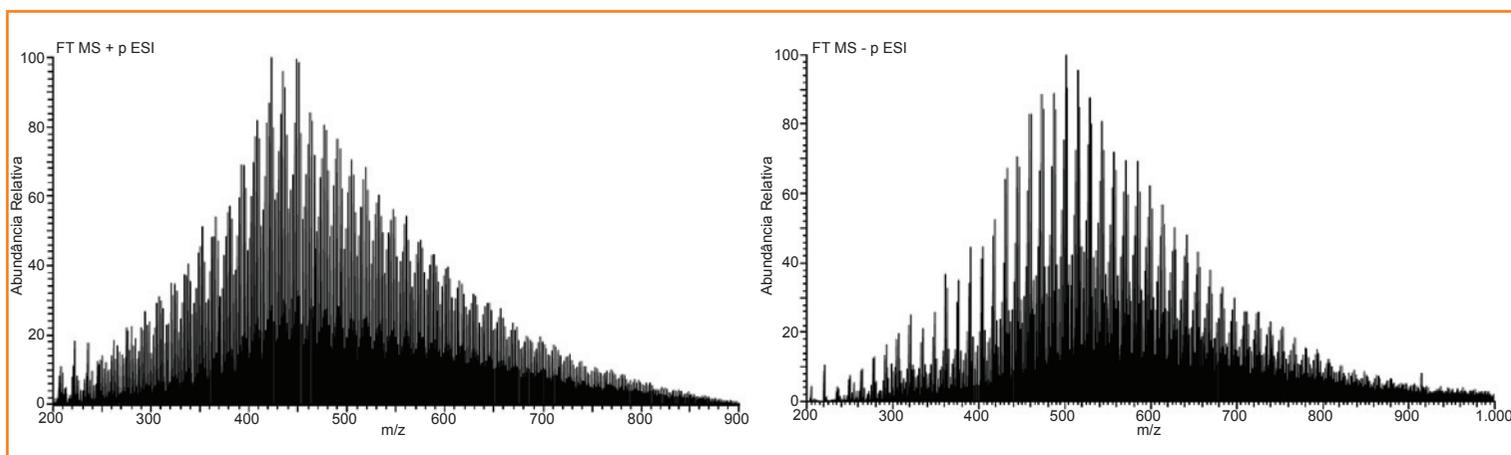


Figura 2

ESI(+)-FT MS de uma amostra representativa de petróleo.

Figure 2

ESI(+)-FT MS of a representative crude oil sample.

nos modos de íons positivos e negativos. Podemos observar a alta complexidade dos espectros, que apresentam grande número de sinais, que chegam a cerca de 22 mil sinais/espectro. Na figura 3 temos uma expansão para a região próxima de m/z 400 e 401 para os respectivos espectros. A resolução é similar para o modo de íons positivos e negativos, em torno de 400 mil.

Os espectros destas amostras, contendo tipicamente de 15 mil a 22 mil sinais, foram convertidos para arquivos no formato .txt com as razões de m/z exatas e suas respectivas intensidades. O processamento foi realizado no programa de análise petrolômica PetroMS (Corilo *et al.*, 2010). A figura 3 mostra a distribuição relativa das classes de compostos polares para as três amostras analisadas, no modo tanto positivo quanto negativo. Podemos observar que, para ESI(+)-FT MS, a classe N é a mais abundante para as três amostras analisadas. Esta classe contém compostos com núcleos piridínicos, facilmente ionizáveis no modo positivo. A segunda classe mais representativa é a N2, sendo encontradas mais quatro classes que contêm outros heteroátomos

(O e S) além de nitrogênio. Para as análises por ESI(-)-FT MS, obtivemos um número maior de classes identificadas e maior diferenciação na composição relativa para cada amostra. A Amostra 1 apresenta praticamente 90% da sua constituição de polares heteroaromáticos da classe N, que contêm derivados com anel pirrólico, enquanto a Amostra 2 apresenta como principal classe O2, ácidos carboxílicos. Já a Amostra 3 apresenta principalmente compostos da classe NO2, seguida da classe O2.

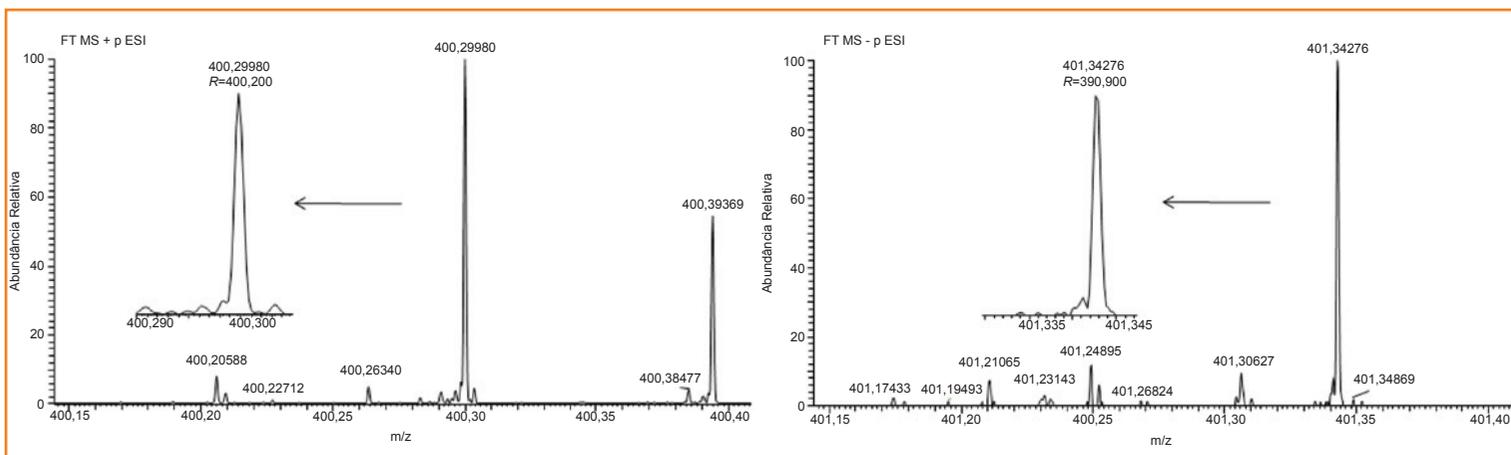
A análise da distribuição relativa das classes de heteroátomos mostra diferenças notáveis entre as amostras. Como se acredita que os polares são, em petróleo, os precursores dos apolares, estas diferenças em perfis de biomarcadores polares são muito representativas e podem ser devidas a origens distintas – diferenças na rocha geradora, nos processos de migração e biodegradação ou na maturação e grau de evolução térmica destes petróleos. As intensidades relativas de cada classe podem ser utilizadas como indicio nas diferenças de acidez entre as amostras (classe O2) e nos processos de refino que estes óleos devem seguir de acordo

Figura 3

Expansão do espectro da figura 1 na região de m/z 400-401.

Figure 3

Expansion of the spectrum from figure 1 in the m/z 400-401 range.



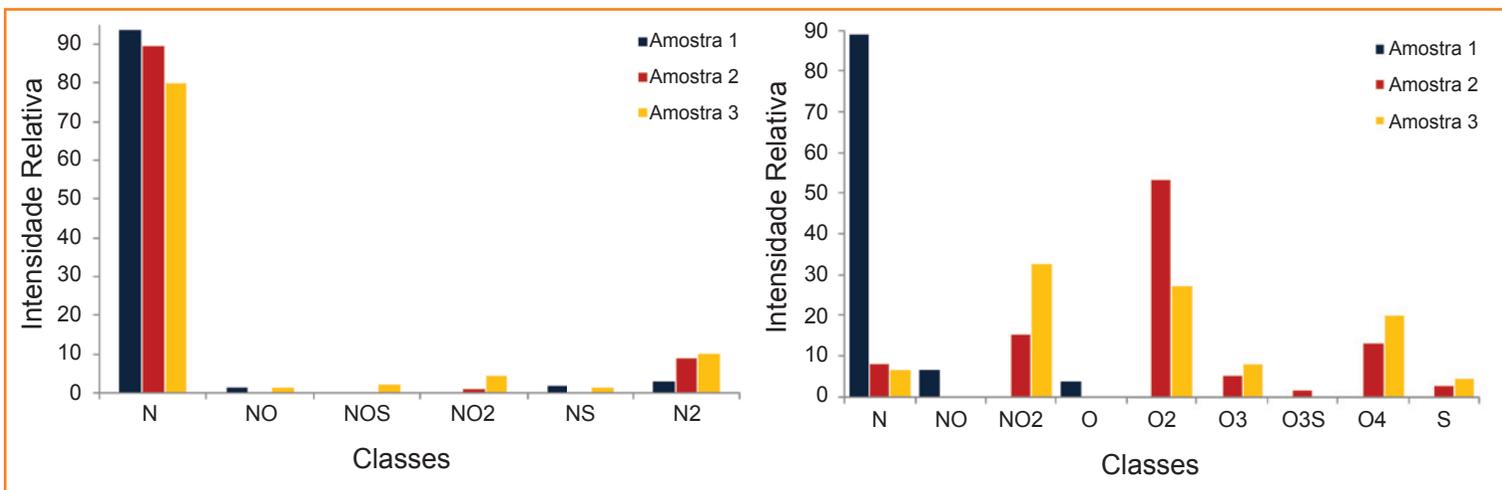


Figura 4
Perfil de classes (%) para os componentes de três amostras de petróleo analisadas por ESI (+)-FT MS.

Figure 4
Classes profiles of crude oil components (%) obtained by ESI (+)-FT MS for three crude oil samples.

Figura 5
Gráfico de Kendrick obtido dos dados de ESI(-)-FT MS para as classes N e O e diagrama de van Krevelen (razões H/C versus O/C) para as classes NO e O.

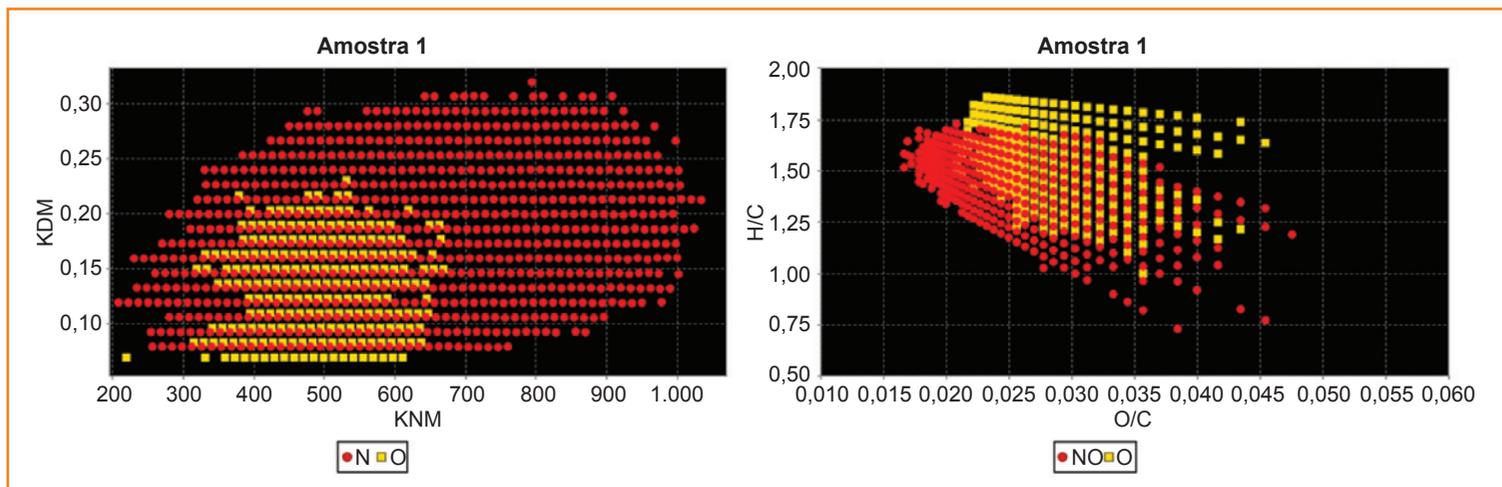
Figure 5
Kendrick plot from ESI (-)-FT MS data for the N and O classes, and van Krevelen diagram (H/C versus O/C ratios) for the NO and O classes.

com a abundância das classes que contêm S e N em suas estruturas.

No entanto, para obtermos uma análise com melhor visualização e interpretação dos dados de petroleômica, necessitamos de outras ferramentas gráficas, tais como os gráficos de Kendrick (Kendrick, 1963; Hughey *et al.*, 2001) e de van Krevelen (van Krevelen, 1950; Hatcher *et al.*, 1989). Para o gráfico de Kendrick, convertem-se todas as massas dos grupos CH_2 de 14,01565Da para 14,00000Da, gerando a massa nominal de Kendrick (KNM). Desta maneira, os defeitos de massas das unidades repetidas de CH_2 são cancelados. Isto facilita a visualização das séries homólogas em linhas horizontais, dentro de uma classe de heteroátomo e números de anéis e duplas ligações (DBE). O aumento de 1DBE amplia o defeito de massa de Kendrick (KDM) em 0,01340Da. Quando classes diferentes são representadas conjuntamente, podemos observar uma distribuição de linhas paralelas características para cada uma delas. Apesar de a distribuição para cada classe conter DBEs idênticos aos da outra classe, estas linhas

não estão sobrepostas, pois, comparando uma mesma DBE, cada classe de heteroátomo terá KMD distinto. No gráfico de van Krevelen, comparam-se razões atômicas como H/C, O/C, N/C em gráficos de dois ou três eixos. O eixo das razões entre H/C separa os compostos de acordo com a DBE, enquanto os eixos das razões de heteroátomos por carbono (N/C, O/C, S/C) separam os compostos pela quantidade relativa dos heteroátomos. O gráfico de van Krevelen é ideal para acompanhar processos como hidrotratamento e biodegradação (Rodgers *et al.*, 2005).

Na figura 4 temos uma representação para duas classes utilizando o gráfico de Kendrick e o de van Krevelen. O gráfico de Kendrick permite uma comparação simultânea da distribuição das classes N e O, mostrando que a primeira possui uma distribuição mais ampla. O gráfico de van Krevelen mostra a distribuição das classes NO e O em relação às razões O/C e H/C. Podemos observar que a distribuição da classe O apresenta uma razão maior de H/C, ou seja, DBE menores que a classe NO.



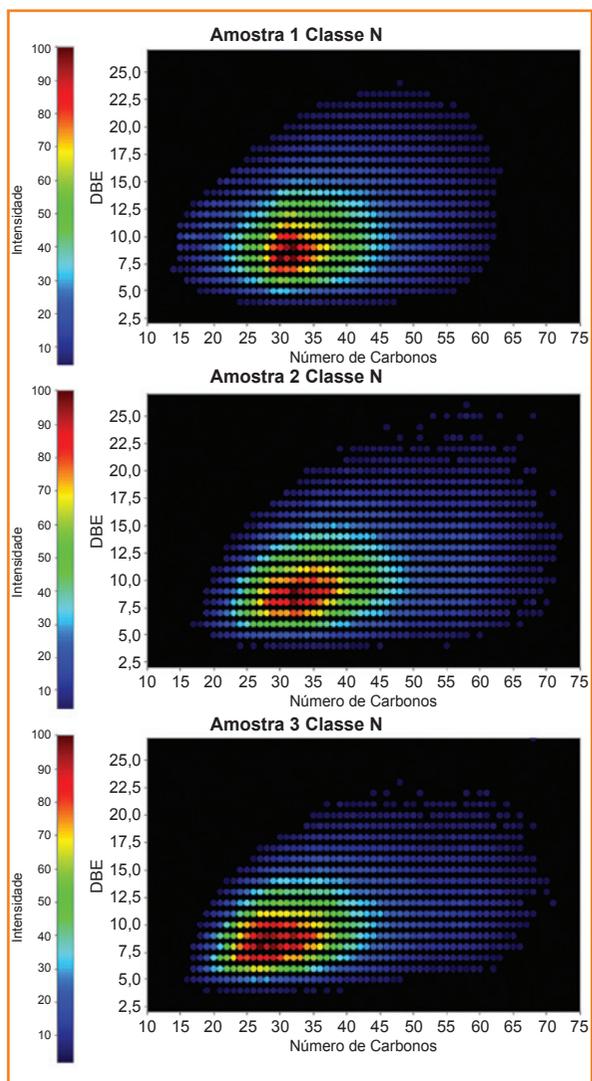


Figura 6 - Gráficos de número de carbonos versus DBE para a classe N de três amostras de petróleo analisadas por ESI(+)-FT MS.

Figure 6 - Plots of carbon number versus DBE for the N class of polar components from ESI(+)-FT MS for three crude oils samples.

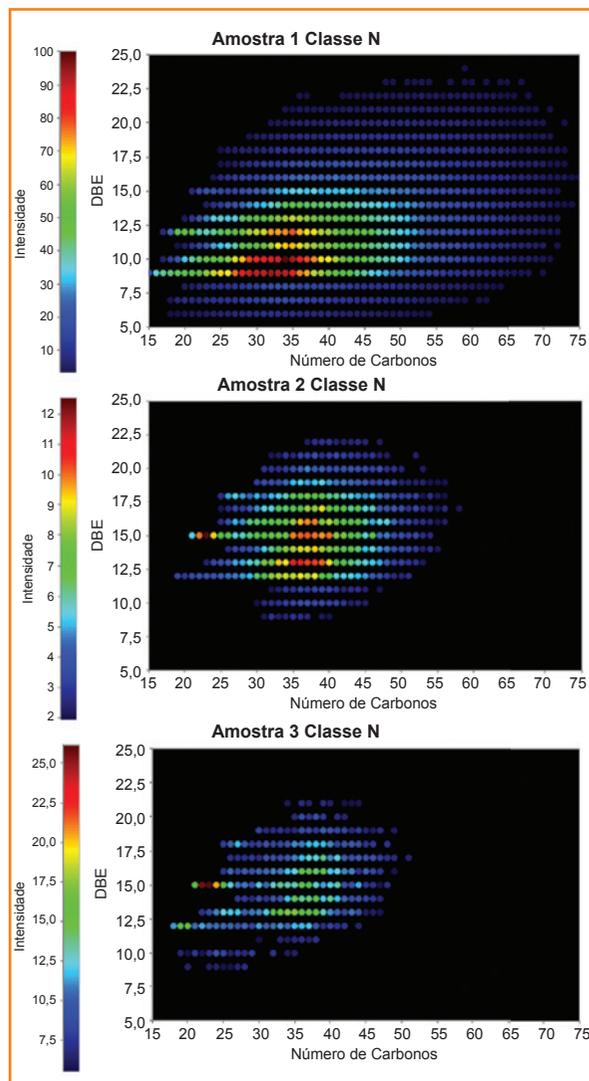


Figura 7 - Gráficos de número de carbonos versus DBE para a classe N de três amostras de petróleo analisadas por ESI(-)-FT MS.

Figure 7 - Plots of carbon number versus DBE for the N class of polar components from ESI(-)-FT MS for three crude oils samples.

Outra ferramenta muito útil e amplamente utilizada em petroquímica é o gráfico de número de carbonos versus DBE. A figura 5 mostra esta distribuição, comparando três amostras de petróleo no modo positivo (derivados piridínicos). Podemos notar que a Amostra 1 possui uma distribuição com um número de carbonos sensivelmente mais baixa que as Amostras 2 e 3. Na figura 6 temos a comparação para a classe N no modo negativo (derivados pirrólicos), cuja distribuição é bem mais característica para cada amostra. Na Amostra 1, que apresenta principalmente a classe N como a mais abundante no modo negativo, temos uma

distribuição mais ampla tanto do número de carbono quanto do DBE.

conclusões

A técnica de ESI-FT MS representa uma ferramenta rápida e abrangente para a caracterização de petróleos, dispensando pré-tratamentos ou pré-separações das amostras e podendo ser aplicada com vantagens em metodologias analíticas de rotina para análise de

petróleo bruto e seus derivados. A técnica oferece respostas rápidas e indicações de parâmetros geoquímicos essenciais que auxiliam na otimização de processos de refino e exploração.

agradecimentos

Agradecemos a colaboração dos participantes e coordenadores da Rede de Geoquímica, em especial aos Doutores Eugênio Vaz dos Santos Neto e Ramsés Capilla, ao geólogo José Roberto Cerqueira e aos químicos Manoel Joaquim R. Guimarães Neto, Maira Fasciotti e Vanessa G. dos Santos.

referências bibliográficas

BELOV, M. E.; NIKOLAEV, E. N.; ANDERSON, G. A.; UDSETH, H. R.; CONRADS, T. P.; VEENSTRA, T. D.; MASSELON, C. D.; GORSHKOV, M. V.; SMITH, R. D. Design and performance of an ESI interface for selective external ion accumulation coupled to a fourier transform ion cyclotron mass spectrometer. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 73, n. 2, p. 253-261, Jan. 2001.

COMISAROW, M. B.; MARSHALL, A. G. Fourier transform ion cyclotron resonance spectroscopy. **Chemical Physical Letters**, Holanda, v. 25, n. 2, p. 282-283, Mar. 1974.

CORILO, Y. E.; VAZ, B. G.; SIMAS, R. C.; LOPES NASCIMENTO, H. D.; KLITZKE, C. F.; PEREIRA, R. C. L.; BASTOS, W. L.; SANTOS NETO, E. V.; EBERLIN, M. N. PetroMassSpec: simplifying petroleomic data analysis via software processing data. In: AMERICAN SOCIETY FOR MASS SPECTROMETRY CONFERENCE ON MASS SPECTROMETRY AND ALLIED TOPICS, 58., 2010, Salt Lake City. **Proceedings...** Canada: University of Victoria, 2010.

HATCHER, P. G.; LERCH, H. E.; BATES, A. L.; VERHEYEN, T. V. Solid-state ^{13}C nuclear magnetic resonance studies of coalified gymnosperm xylem tissue from Australian brown coals. **Organic Geochemistry**, United Kingdom, v. 14, n. 2, p. 145-155, 1989.

HUGHEY, C. A.; HENDRICKSON, C. L.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Kendrick mass defect spectrum: a compact visual analysis for ultrahigh-resolution broadband mass spectra. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 73, n. 19, p. 4676-4681, Oct. 2001.

KENDRICK, E. A Mass scale based on $\text{CH}_2 = 14.0000$ for high resolution mass spectrometry of organic compounds. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 35, n. 13, p. 2146-2154, Dec. 1963.

MARSHALL, A. G. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Accounts of Chemical Research**, United States, v. 18, n. 10, p. 316-322, Oct. 1985.

MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. Petroleomics: the next grand challenge for chemical analysis. **Accounts of Chemical Research**, United States, v. 37, n. 1, p. 53-59, 2004.

MARSHALL, A. G.; HENDRICKSON, C. L.; JACKSON, G. S. Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry: a primer. **Mass Spectrometry Reviews**, United States, v. 17, n. 1, p. 1-35, 1998.

PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M. **The Biomarker Guide**: interpreting molecular fossils in petroleum and ancient sediments. New Jersey: Prentice-Hall, 1993. 363 p.

RODGERS, R. P.; BLUMER, E. N.; HENDRICKSON, C. L.; MARSAHALL, A. G. Stable isotope incorporation triples the upper mass limit for determination of elemental composition by accurate mass measurement. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, New York, v. 11, n. 10, p. 835-840, Oct. 2000.

RODGERS, R. P.; SCHAUB, T. M.; MARSHALL, A. G. Petroleomics: MS returns to its roots. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 77, n. 1, p. 20A-27A, Jan. 2005.

SCHMITT-KOPPLIN, P.; ENGLMANN, M.; ROSSELLO-MORA, R.; SCHIEWEK, R.; BROCKMANN, K. J.; BENTER, T.; SCHMITZ, O. J. Combining chip-ESI with APLI (cESILI) as a multimode source for analysis of complex mixtures with ultrahigh-resolution mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Germany, v. 391, n. 8, p. 2803-2809, Aug. 2008.

SCHRADER, W.; PANDA, S. K.; BROCKMANN, K. J.; THORSTEN BENTER, T. Characterization of non-polar aromatic hydrocarbons in crude oil using atmospheric pressure laser ionization and Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry (APLI FT-ICR MS). **The Analyst**, United Kingdom, v. 133, n. 7, p. 867-869, July 2008.

SMITH, D. F.; RAHIMI, P.; TECLEMARIAM, A.; RODGERS, R. P.; MARSHALL, A. G. Characterization of Athabasca bitumen heavy vacuum gas oil distillation cuts by negative/positive electrospray ionization and automated liquid injection field desorption ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass

spectrometry. **Energy & Fuels**, United States, v. 22, n. 5, p. 3118-3125, 2008.

TISSOT, B. P.; WELTE, D. H. **Petroleum Formation and Occurrence**. 2nd. Berlin: Springer-Verlag, 1984. 699 p.

VAN KREVELEN, D. W. Graphical-statistical method for the study of structure and reaction processes of coal. **Fuel**, Dunkerque, v. 29, n. 12, p. 269-284, 1950.

ZHAN, D. L.; FENN, J. B. Electrospray mass spectrometry of fossil fuels. **International Journal of Mass Spectrometry**, United Kingdom, v. 194, n. 2-3, p. 197-208, Jan. 2000.

expanded abstract

Understanding oil composition in order to optimize exploration and refining is undoubtedly a task of fundamental importance in the oil industry. For that purpose, the development and optimization of new analytical methods leading to higher speed and more comprehensive determination of oil composition is highly desirable. The development, optimization and implementation of efficient techniques for the characterization of oils are, however, very challenging tasks due to the enormous chemical complexity of crude oils. Classical process of characterization of complex mixtures usually involves multiple chemical processes which require extractions, precipitations, distillations and chromatographic separations followed by detection strategies. These procedures are laborious, time consuming and involve the use of large amounts of solvents and chemical waste.

The first mass spectrometer operating at high resolution was developed for the analysis of petroleum distillates. The most classical ionization technique, electron ionization (EI), was then applied to oil analysis via bombarding volatile molecules with high energy electrons (~70eV). This resulted in extensive fragmentation of the so formed radical cations. As a result, oil analysis by mass spectrometry was typically limited to sufficiently volatile components being previously separated by gas chromatography followed by mass spectrometry with EI ionization. GC-(EI)MS is still nowadays used extensively for the characterization of hydrocarbons in oil fractions.

The development of FT MS in the early 1970s (Comisarow e Marshall, 1974; Marshall et al., 1985) made it possible to obtain spectra with ultra-high resolution (resolving power of $m/\Delta m > 100.000$) and accuracy (at ppb levels) in a few seconds. Determination of m/z values via FT MS is based on the cyclotron motion of ions (Marshall et al., 1998). This movement is due to displacement of an ion present in a uniform magnetic field, B , in which it shall be subject to a force. The magnetic field causes the ions to have a circular path with radius (r), ie, a cyclotron motion with an inverse relationship between the radius and the magnetic field, indicating that high magnetic fields create small ionic radii. All ions with the same m/z have the same cyclotron frequency regardless of their speed. Therefore, the high resolution is due to the amount of cycles that a particular ions travels to be excited in the presence of a magnetic field.

The broad applicability of FT MS in the oil field results from recent advances in soft ionization techniques such as electrospray ionization (ESI). ESI is able to efficiently ionize the more polar components of crude oils (those containing nitrogen, oxygen and sulfur) producing minimal or no fragmentation and so only one ionic species is produced for each analyte originally present in the samples. This feature permits chemical speciation of the great diversity and number of components present in oil samples.

Interpreting ESI-FT MS data also presents, however, a great analytical challenge. A FT MS spectrum can contain thousands of ions at various m/z and with variable ionization efficiencies, meaning variations in quantitative representation.

But after proper data interpretation, ESI-FT MS can provide information on most important geochemistry parameters of crude oils which are essential for oil exploration and refining. Oil from different origins, thermal evolution, biodegradability, corrosion and API levels have been shown to display distinct ESI-FT MS data due to variations in specific biomarker classes.

In the present study, the applicability of petroleomics via ESI-FT MS to characterize Brazilian crude oil samples was tested. Oil samples (2mg) from Brazilian oil fields were dissolved in 1mL of toluene and methanol containing modifiers (formic acid or ammonium hydroxide) to a final concentration of 1mg/mL oil. This solution was directly injected into the ESI source of the LTQ FT Ultra (ThermoScientific, Bremen, Germany) mass spectrometer with the aid of a syringe pump (Harvard). The ESI conditions were: capillary voltage (3.10kV), tube lens (148V) in positive mode and -100V in negative mode and flow rate of 5mL/min for both modes. The mass spectra were obtained with 400.000 resolution, 100 microscans in the mass range from 200 to 1.000.

The spectra obtained were converted into a txt file using the software Xcalibur 2.0 (Thermo Scientific, Bremen - Germany). These spectra in Txt format are the files entry to PetroMS (Corilo et al., 2010) software which was specially developed to analyze FT MS petroleomic data.

The results for three representative oil samples are presented in order to compare the diversity of the classes of polar compounds and the distribution of components within each class. It can be observed that the high complexity of the spectra allows for a large number of signals, reaching approximately 22.000 signals/spectrum with very similar resolution for positive and negative modes, respectively 400.200 and 390.900.

Results for ESI(+) FT MS show that N is the most abundant class for the three samples that contain compounds with pyridine nuclei, easily ionized in the positive ion mode. The second most representative class is that of N2. Four more classes which contain the heteroatoms O and S besides N were also identified. For analysis by ESI(-) FT MS, a larger number of classes were identified with greater differentiation in the relative composition for each sample.

These class profiles indicate notable differences among the samples that can result from different origins, differences in source rock, in biodegradation level and/or migration, or due to maturation and degrees of thermal evolution.

Kendrick plots, allows simultaneous comparison of the distribution of N and O classes, showed that the N class has the major impact and variation on the analyzed samples. The van Krevelen plot shows the distribution of NO and O classes in relation to the O/C and H/C ratios. Another useful plot widely used in

petroleomics by FT MS is comparing carbon number versus DBE. Comparing the three samples of oil over the distribution of DBE versus carbon numbers for the N class, the positive mode ESI(+) FT MS data (pyridine derivatives) shows that sample 1 displays a carbon number distribution significantly lower than those for samples 2 and 3. The distribution of N class in ESI(-) FT MS data is more characteristic for each sample allowing for a better distinction. In Sample 1, which displays the N class as the most abundant, a much wider distribution of the number of carbon and DBE is found.

In conclusion, the results demonstrate that petroleomics via ESI-FT MS works as a powerful technique for rapid and comprehensive oil analysis. It requires no sample pre-treatment or pre-separation or extraction, and seems to provide a fast and reliable approach applicable to routine analyses of crude oil and derivatives. It provides secure information on major geochemical parameters guiding crude oil extraction and refining.

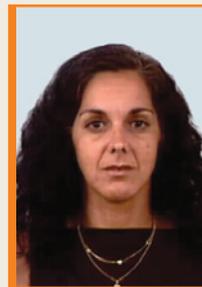
autores



Rosineide Costa Simas
Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
Instituto de Química
Laboratório Thomson de Espectrometria
de Massas

rsimas@iqm.unicamp.br

Rosineide Costa Simas é Doutora em Química Analítica na área de Espectrometria de Massas (2010). Possui mestrado em Química Analítica com ênfase em Quimiometria pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) em 2005 e graduação em Farmácia pela Universidade Metodista de Piracicaba (Unimep) em 1999. Pós-doutoranda em quantificação de hormônios na área de reprodução animal na Universidade Estadual de São Paulo (Unesp/Araçatuba), sendo também pesquisadora colaboradora no Laboratório Thomson de Espectrometria de Massas da Unicamp. Atuou durante 15 anos em laboratórios de análises de alimentos com nutrição animal, bromatologia, análise de resíduos de drogas veterinárias, micotoxinas e análise de minerais. Foi membro da comissão de métodos analíticos do Sindicato Nacional da Indústria de Alimentação Animal (Sindirações-SP) e do Colégio Brasileiro de Nutrição Animal (CBNA). Possui grande experiência em validação de métodos analíticos, normas de qualidade, ISO 17025, BPF, BPL, estudos com óleos vegetais, biodiesel e petróleo.



Rosana Cardoso Lopes Pereira
Centro de Pesquisas da Petrobras (Cenpes)
P&D de Gás, Energia e Desenvolvimento
Sustentável
Gerência de Química

rosanacardoso@petrobras.com.br

Rosana Cardoso Lopes Pereira possui graduação e bacharelado em Química pela Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), em 1980, especialização em Físico-Química pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) através da Universidade de São Paulo (USP), em 1982, mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela UFRJ, em 2003 e doutorado em Química pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp), desde 2008. Ingressou na Petrobras em 1987, como Química de Petróleo do Laboratório de Espectrometria de Massas do Centro de Pesquisas da Petrobras (EM/Cenpes), e hoje é consultora, atuando na coordenação técnica das aplicações da espectrometria de massas nas áreas de petróleo e seus derivados, produtos em geral da indústria de óleo e gás, biomassa, bio-óleo e biocombustíveis.



Clécio Fernando Klitzke
Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
Instituto de Química
Laboratório Thomson de Espectrometria
de Massas

cleklitzke@iqm.unicamp.br

Clécio Fernando Klitzke é bacharel em Ciências Biológicas pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Mestre em Ciências Biológicas (Ecologia) e Doutor em Ciências (Química Orgânica), ambos pela Unicamp. Trabalha com Espectrometria de Massas e suas aplicações em Biologia e Química.



Yuri Eberlin Corilo

Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
Instituto de Química
Laboratório Thomson de Espectrometria
de Massas

eberlin@iqm.unicamp.br

Yuri Eberlin Corilo é bacharel em Química pela Universidade Estadual de Maringá (UEM), Mestre em Química Orgânica e Doutor em Ciências, ambos pela Unicamp. Faz pós-doutorado na Universidade da Flórida (UF), no Programa de Ressonância Ciclotrônica de Íons, no National High Magnetic Field Laboratory (NHMFL), no estado da Flórida, Estados Unidos. Seu principal campo de pesquisa inclui a análise e desenvolvimento de métodos de processamento de dados aplicados a petróleos analisados por espectrometria de massas.



Marcos Albieri Pudenzi

Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
Instituto de Química
Laboratório Thomson de Espectrometria
de Massas

marcos.pudenzi@iqm.unicamp.br

Marcos Albieri Pudenzi é bacharel em Química pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) e mestrando pela Universidade de Campinas. Trabalha com espectrometria de massas e suas aplicações em Química e Bioquímica, com ênfase em petroleômica.



Boniek Gontijo Vaz

Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
Instituto de Química
Laboratório Thomson de Espectrometria
de Massas

boniek@puc-rio.br

Boniek Gontijo Vaz possui graduação em Química pela Universidade Federal de São Carlos (UFSC), em 2007, mestrado em Química (2009) e doutorado em Química (2011) ambos pela Universidade de Campinas (Unicamp). Atua como coordenador de apoio à pesquisa da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ). Possui experiência na área de Química, com ênfase em Química Orgânica e Analítica, atuando principalmente na aplicação da espectrometria de massas de altíssima resolução na análise de petróleo e seus derivados, produtos em geral da indústria de óleo e gás, biomassa, bio-óleo e biocombustíveis em conjunto com o Centro de Pesquisas da Petrobras (Cenpes).



Eduardo Morgado Schmidt

Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
Instituto de Química
Laboratório Thomson de Espectrometria
de Massas

edushmidt@iqm.unicamp.br

Eduardo Morgado Schmidt é graduado em Química (bacharelado e licenciatura) pela Universidade Estadual do Centro-Oeste (Unicentro) em 2007, laboratorista da Faculdade Guairacá (2009). Mestre em Química Aplicada pela Unicentro (2010). Químico tecnológico do Conselho Federal de Química (CFQ) em 2011. É doutorando em Química pela Universidade de Campinas (Unicamp). Possui experiência na área de Química, com ênfase em espectrometria de massas: petroleômica e produtos naturais. É químico de aplicação do setor de pós-vendas da empresa Nova Analítica Ltda. (2012).



Heliara Dalva Lopes do Nascimento
Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
Instituto de Química
Laboratório Thomson de Espectrometria
de Massas

heliara1@terra.com.br

Heliara Dalva Lopes do Nascimento é bacharel em Ciências Biológicas e em Ciências Farmacêuticas, Mestre em Química Orgânica e Doutora em Química Analítica pela Universidade de São Paulo (USP). No Instituto de Pesquisa Tecnológica (IPT) atuou no desenvolvimento de metodologias e novos processos. Na indústria Oxiteno coordenou a implantação do sistema de qualidade em P&D e gerenciou o Laboratório de Pesquisas Analíticas. Atua como especialista na área de química analítica e em implantação de normas da qualidade e validação de metodologias. É pesquisadora colaboradora no Laboratório Thomson de Espectrometria de Massas da Unicamp. Linha de pesquisa: fármacos, polímeros, petróleo e metrologia.



Erica Tavares de Morais
Centro de Pesquisas da Petrobras (Cenpes)
P&D em Geociências
Gerência de Geoquímica

ericat@petrobras.com.br

Erica Tavares de Morais é geóloga, graduada pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) em 2004. Possui especialização em Análise de Bacias pela Universidade Estadual do Rio de Janeiro (UERJ), em 2006 e mestrado em Engenharia Civil/Sistemas Petrolíferos pelo Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (Coppe/UFRJ) em 2007. De 2003 a 2005, foi estagiária do Centro de Pesquisas da Petrobras (Cenpes), onde atuou em projetos de pesquisa na área de Geoquímica de Reservatório e Inteligência Artificial. Em 2005, foi admitida para o cargo de especialista em Geologia e Geofísica do Petróleo e Gás Natural na Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Em 2006, retornou ao Cenpes, onde atua na área de apoio à exploração e pesquisa em Geoquímica Orgânica.



Wagner Leonel Bastos

Centro de Pesquisas da Petrobras (Cenpes)
P&D em Geociências
Gerência de Geoquímica

wagnerlb@petrobras.com.br

Wagner Leonel Bastos é bacharel em química, Mestre e Doutor na área de Química Orgânica de Produtos Naturais, ambos pela Universidade Estadual Paulista (Unesp/Araraquara), nos anos de 1994, 1998 e 2003, respectivamente. Ingressou no Centro de Pesquisas da Petrobras (Cenpes) em 2006, especificamente na Gerência de Geoquímica, assumindo depois de um ano o Laboratório de Biomarcadores de Petróleo, onde coordenou o Projeto Multicliente Molecular Organic Geochemistry Industrial Affiliates (Mogia) e assessorou o Projeto Petroleomics. Atua também como responsável direto pela caracterização de óleos derramados ocorridos em todo o território nacional ou em países onde a Petrobras possui negócios.



Marcos Nogueira Eberlin

Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)
Instituto de Química
Laboratório Thomson de Espectrometria
de Massas

eberlin@iqm.unicamp.br

Marcos Nogueira Eberlin fez graduação, mestrado e doutorado em Química pela Universidade Estadual de Campinas (Unicamp) e pós-doutorado no Laboratório Aston da Universidade de Purdue, EUA. É professor titular MS-6 da Unicamp, onde coordena o Laboratório Thomson de Espectrometria de Massas. Membro da Academia Brasileira de Ciências e comendador da Ordem Nacional do Mérito Científico. Recebeu os prêmios Zeferino Vaz de Reconhecimento Acadêmico e Scopus-Capes de excelência em publicações e formação de pessoal. Presidente em 2009 da Sociedade Internacional de Espectrometria de Massas (IMSF), vice-presidente da Sociedade Brasileira de Espectrometria de Massas (BrMASS) e editor associado dos periódicos *Advances* da Royal Society of Chemistry e *Journal of Mass Spectrometry* da Wiley. Orientou mestres, doutores e pós-doutores. Seu grupo de pesquisa conta com cerca de 45 pesquisadores e mais de 500 artigos científicos (2012) publicados, com nove mil citações em áreas diversas da Química e Bioquímica, alimentos, farmacêutica, forense, materiais, ciências médicas e petroleômica.

